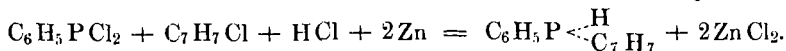
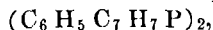


Hofmann's Dibenzylphosphin ist wahrscheinlich isomer mit dem Isobenzyltolylphosphin und enthält eine Benzylgruppe, wo dies eine Tolygruppe enthält.

Die Bildung sekundärer Phosphine liesse sich unter Mitwirkung der stets durch Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid sich bildenden Salzsäure erklären und würde dann nach der Gleichung erfolgen:



Die Annahme, dass vielleicht eine Phosphorverbindung,



vorliege, ist ausgeschlossen, da eine solche Substanz gewiss durch Chlor in ein Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_7\text{P}\text{Cl}_3$, übergehen und aus diesem Benzylphenylphosphinsäure durch Wasser oder Alkalien entstehen müsste. Bei Annahme der Formeln $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{P}_2$ und $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{P}_2$ ist der Verlauf der Reaktion complicirter, was sich übrigens auch durch die Bildung harzartiger Nebenprodukte bekundet.

Aachen, im August 1882.

395. A. Spiegel: Ueber die Euxanthinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Das aus »*Purree arabica*« gewonnene *Jaune indien* besteht bekanntlich aus dem basischen Magnesiasalz der Euxanthinsäure. Die Untersuchungen, deren Gegenstand die Letztere wiederholt gewesen ist, haben sie als conjugirte Verbindung erkennen lassen, ohne über ihre wahre Natur sichere Anhaltspunkte zu liefern.

Erdmann ¹⁾ zerlegte sie mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure in Euxanthon und eine syrupöse, mit den Elementen der Schwefelsäure in Verbindung getretene Substanz, die Hamathionsäure, für welche er die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{SO}_3$ aufstellte.

Schmid ²⁾ wies die Fähigkeit dieser Substanz nach, in alkalischer Lösung Kupferoxyd zu reduciren.

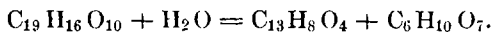
Baeyer ³⁾ theilte in der Abhandlung, in welcher er die älteren Formeln der Euxanthinsäure und des Euxanthon durch solche ersetzte, welche dem Verhalten dieser Körper und der Zusammensetzung ihrer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 90; 37, 385.

²⁾ Ann. 93, 88.

³⁾ Ann. 155, 257.

Derivate besser entsprechen, die Beobachtung mit, dass die Euxanthinsäure beim Kochen mit Salzsäure neben Euxanthon eine Kupferoxyd reducirende Substanz liefert und versinnlichte diese Spaltung durch das Schema:



Dabei nahm er an, dass die Formel $C_6H_{10}O_7$ der Zusammensetzung des Körpers entspreche, mit dem gepaart sich das Euxanthon in der Euxanthinsäure vorfinde, und äusserte sich darüber in folgender Weise: »Was die Substanz $C_6H_{10}O_7$ ist, muss noch dahin gestellt bleiben, man kann nur vermuthen, dass sie eine Art von Zuckersäure ist, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und Zuckersäure steht:

$C_6H_{10}O_6$ Isodiglycoläthylensäure

$C_6H_{10}O_7$

$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure.«

Gewisse Aehnlichkeiten, welche die Pulvinsäure und ihr Anhydrid in ihrem Verhalten mit der Euxanthonsäure und dem Euxanthon zu zeigen schienen, regten mich zu Versuchen mit den letzteren Körpern an, welche im hiesigen Laboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden. Bei Gelegenheit der Darstellung von Euxanthon schlug ich einen anderen als den bisher angewandten Weg zur Spaltung der Euxanthinsäure ein. Dies setzte mich in den Stand, die zuckerartige Substanz zu isoliren und mit der von Schmiedeberg und Meyer ¹⁾ entdeckten Glycuronsäure zu identificiren.

Spaltung der Euxanthinsäure.

Verdünnte Schwefelsäure ist bei 100° ohne Wirkung auf Euxanthinsäure. Gesättigte Salzsäure wirkt zwar spaltend, zugleich aber auch zersetzend auf die entstehende zuckerartige Substanz ein. Wasser dagegen und in noch höherem Grade eine zweiprocentige Schwefelsäure bewirken bei Anwendung einer Temperatur von 140° eine glatte Spaltung in Euxanthon und das Anhydrid der Glycuronsäure. Nachdem man 3—4 Stunden erhitzt hat, erstarrt der Inhalt der Einschmelzröhren beim Erkalten zu einem Brei rein gelber Nadeln von Euxanthon, indess sich das Anhydrid der Glycuronsäure in der kaum gefärbten, wässrigen Flüssigkeit befindet und daraus nach gehörigem Einengen in dicken, bräunlichen Krystallen erhalten werden kann.

Eigenschaften der Glycuronsäure und ihres Anhydrids.

Durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt, wurde das Anhydrid in vollkommen wasser-

¹⁾ Jahresber. 1879, 986.

hellen, dicken, offenbar dem monosymmetrischen System angehörenden Tafeln von angenehm süßem Geschmack erhalten. Erhitzt schmilzt es bei 167° und zersetzt sich alsdann. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $C_6H_8O_6$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	40.91	40.91 pCt.
H	4.35	4.54 »

Es löst kohleisuren Baryt unter Brausen auf. Die erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein amorphes Barytsalz. Wird der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so hinterbleibt ein nicht krystallisirbarer Syrup, der ohne Zweifel die Glycuronsäure vorstellt. Wird er mit Wasser gekocht und die Lösung verdampft, so werden wieder Krystalle des Anhydrids erhalten. Mit Bleiacetat giebt die Lösung des Anhydrids keine Fällung, wohl aber mit basisch essigsäurem Blei.

Die Säure reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und scheidet Silber aus einer ammoniakalischen Lösung ab.

Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Dr. Kiliani erwies sich das Anhydrid schwach rechtsdrehend.

Alle diese Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes haben Schmiedeberg und Meyer an ihrer Glycuronsäure beobachtet. Ich hielt die Identität der beiden Substanzen für wahrscheinlich, war aber erst in der Lage sie als erwiesen zu betrachten, nachdem Herr Prof. P. Groth die Liebenswürdigkeit besessen, mein Präparat mit einem nachträglich zu diesem Zweck von Hrn. Prof. Schmiedeberg in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten durch Hrn. Dr. Grünling krystallographisch vergleichen zu lassen, und die Messungen ergeben hatten, dass die zwei Körper unzweifelhaft identisch sind.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.289 : 1 : 1.223.$$

$$\beta = 88^{\circ} 25'.$$

Combination: $c = (001) \infty P$, $o = (111) - P$, $w = (\bar{1}01) + P \infty$, $a = (100) \infty P \infty$. Dick tafelförmig nach c .

Fundamentalwinkel:

$$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 82^{\circ} 25'$$

$$w : w = \bar{1}11 : 1\bar{1}\bar{1} = 83^{\circ} 56'$$

$$o : w = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 62^{\circ} 0'.$$

Spaltbar ziemlich vollkommen nach $(101) - P \infty$ und $a(100) \infty P \infty$. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetricebene; 1. Mittellinie nahe senkrecht zur Spaltfläche (101) .

Das vorliegende Schmiedeberg'sche Präparat war nicht völlig rein und begann bei 165° sich zu zersetzen, bei 170° war es ge-

schmolzen und zersetzt, zeigte also auch in diesem Punkte genügende Uebereinstimmung mit dem meinigen.

Die merkwürdige Fähigkeit der Glycuronsäure, ein lactonartiges Anhydrid zu bilden, erinnert sofort an das von Pélégot entdeckte, aber erst von Scheibler ¹⁾ in seiner Natur erkannte Saccharin und stempelt es zu einem Analogon des Letzteren. Es dürfte nicht uninteressant sein, die Punkte hervorzuheben, worin sie sich unterscheiden.

Die Glycuronsäure lässt sich aus ihren Salzen als solche abscheiden und geht erst beim Erwärmen ihrer Lösung in das Lacton über, während die Saccharinsäure dies in der Kälte schon thut.

Das Glycuronsäuremolekül, $C_6H_{10}O_7$, ist höher oxydirt als das der Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$. Wie aus ihrer Fähigkeit, Kupfer- und Silberoxyd zu reduciren, hervorgeht, ist die Glycuronsäure eine Aldehyd- oder Ketonsäure, die von Glucose in der Weise derivirt, dass ein Carbinol zu Carboxyl oxydirt ist. Die Entstehung der Saccharinsäure aus Glucose hingegen vollzieht sich unter Reduktion eines Carbinols und gleichzeitiger Oxydation eines Carbonyls zu Carboxyl. Sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Das Saccharin schmilzt bei $160-161^\circ$ und ist unzersetzt flüchtig. Das Lacton der Glycuronsäure schmilzt bei 169° und zersetzt sich alsdann.

Beide Anhydride drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Ob die Salze der Glycuronsäure gleich denen der Saccharinsäure linksdrehend sind, habe ich nicht festgestellt.

Das Lacton der Glycuronsäure besitzt einen süßen, das Saccharin einen bitteren Geschmack.

Aus der Fähigkeit der Glycuronsäure und der Saccharinsäure, Lactone zu bilden, sollte man glauben, auf die Darstellbarkeit von Anhydriden anderer Zuckersäuren, wie z. B. der Gluconsäure schliessen zu können. In dieser Richtung Versuche anzustellen, lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Die Hamathionsäure Erdmann's

ist nach dem oben Ausgeführten unzweifelhaft ein Derivat der Glycuronsäure und in der Weise entstanden, dass die letztere sich beim Behandeln von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure in der Form eines Schwefelsäureäthers abgeschieden hat.

Aus den Resultaten der Analyse eines basischen Bleisalztes hat Erdmann für die Hamathionsäure zwar die Formel $C_{14}H_{14}O_{12}SO_3$ abgeleitet; giebt man sich aber die Mühe, seine Daten nachzurechnen,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2212.

so stellt sich heraus, dass er sich jenes Bleisalz durch Addition von Bleioxyd zur Säure entstanden gedacht hat, ohne das dabei entstehende Wasser abzuziehen. Corrigirt man diesen Irrthum, so stimmen seine Resultate nicht mehr mit der von ihm aufgestellten Formel der Hamathionsäure, wohl aber mit einer anderen, der man einen Schwefelsäureäther der Glycuronsäure zu Grunde legt. Es geht dies aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_8O_{12} \cdot SO_3Pb_3$	$C_{12}H_{15}O_{16}SPb_3$
C	13.8	15.7	13.52 pCt.
H	1.18	0.7	1.12 »
O	—	—	— »
S	2.73	3.0	3.0 »
Pb ₃	57.9	58.0	58.3 »
	(Erdmann)	(Erdmann corrigirt)	(neu berechnet)

Es ist nicht anzunehmen, dass Erdmann's Bestimmung des in dem basischen Bleisalz enthaltenen Schwefels ungenau ist, und sind wir daher zu der Annahme gezwungen, dass die Hamathionsäure den neutralen Schwefelsäureäther der Glycuronsäure, $SO_2(C_6H_9O_7)_2$, vorstellt.

Die unscharfen Zahlen, die Erdmann bei der Analyse des neutralen Barytsalzes und Bleisalzes erhielt, dürften auf die Fähigkeit der Hamathionsäure, in Glycuronsäure und Schwefelsäure zu zerfallen, zurückführbar sein.

Natur und Ursprung der Euxanthinsäure.

Der Beweis der Identität des aus Euxanthinsäure erhaltbaren Körpers mit Glycuronsäure ist eine erfreuliche Bestätigung der scharfsinnigen Vermuthung, die Baeyer über ihn ausgesprochen hat.

Euxanthinsäure ist eine glycosidartige Verbindung von Euxanthon und Glycuronsäure. Sie besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften, Euxanthon phenolartige. In der Euxanthinsäure funktioniert daher noch die saure Affinität der Glycuronsäure. Die Euxanthinsäure besitzt, wie die Glycuronsäure, die Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, denn erst bei 130^0 verliert sie noch ein Molekül Wasser und ihre Salze entsprechen der Formel $C_{19}H_{17}O_{11}M$. Was man seither für nicht austreibbares Krystallwasser der Salze, $C_{19}H_{15}O_{10}M + H_2O$, gehalten hat, ist zum Lösen der Anhydridgruppe bei der Salzbildung aufgenommen worden. Es geht hieraus hervor, dass die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$, durch welche man bisher die Euxanthinsäure ausdrückte, dem Anhydrid derselben, dem Euxanthon zukommt, während $C_{19}H_{18}O_{11}$ der Säure entspricht.

Ueber die Gewinnung des Puree haben bislang Zweifel geherrscht. Die Angabe, dass es aus dem Absatze des Harns von Ka-

meelen und Elephanten gewonnen werde, stiess auf Unglauben. Der Umstand, dass man die Euxanthinsäure als Euxanthoglycuronsäure bezeichnen darf, ist für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit, denn Schmiedeberg und Meyer haben ihre Glycuronsäure aus Camphoglycuronsäure erhalten, die sich nach der Campherfütterung im Hundeharn vorfindet. Ebenso erhielt v. Mering¹⁾ die Glycuronsäure durch Spaltung der nach Gaben von Chloral im Urin auftretenden Urochloralsäure. Schliesst man sich der von Schmiedeberg und Meyer ausgesprochenen Ansicht an, dass die Glycuronsäure als Zwischenprodukt der Verbrennung des Zuckers im thierischen Organismus auftritt und bedenkt, dass sie bisher aus dem Pflanzenorganismus entstammenden Körpern noch nicht erhalten wurde, so gewinnt jene Angabe über den Ursprung des Purree an Glaubwürdigkeit und darf der Thierkörper als Entstehungsstätte der Euxanthinsäure bezeichnet werden.

Allerdings muss, wie die analoge Campherfütterung beweist, ein dem nicht zuckerartigen Spaltungsprodukt der im Urin auftretenden gepaarten Verbindung, in diesem Falle also dem Euxanthon nahe verwandter Körper als Nahrung gedient haben. Schmid²⁾ vermuthete in dem Mangostin die in Frage stehende Substanz. Bewahrheitet sich diese Vermuthung, so dürfte sich das Euxanthon als Oxydations- oder Reduktionsprodukt jenes Körpers oder eines seiner Spaltungsprodukte erweisen. Campher tritt in oxydirter, Chloral in reducirter Form aus dem Organismus aus.

306. Th. Zincke und F. Brauns: Einwirkung von Aminen auf Chinone.

(Mitgetheilt von Herrn Zincke.)

[VI. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber β -Naphtochinontoluid.

Ueber das β -Naphtochinontoluid ist von Zincke gelegentlich der Mittheilung über das entsprechende Anilid bereits eine kurze Notiz³⁾ gemacht worden. Später hat Elsbach⁴⁾ diese Verbindung dargestellt und meine Beobachtungen bestätigt. Ich habe sie jetzt

¹⁾ Diese Berichte XV, 1019.

²⁾ Diese Berichte XV, 1019.

³⁾ Diese Berichte XV, 287.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 685.