

stellen; wohl aber mit Hilfe von Ammoniumcarbonat. Man braucht Dicyandiamid nur 6—8 Stunden mit einer Lösung desselben auf 120° bis 130° zu erwärmen und mit Essigsäure zu fällen, um die Säure sofort in analysenreinem Zustand zu erhalten. Die p. 2 unter III angeführte Stickstoffbestimmung wurde mit synthetisch gewonnenem Material ausgeführt. Die Ausbeute ist günstiger, weil die Temperatur niedriger ist und die additionelle Kohlensäure nicht vom Dicyandiamid selbst geliefert zu werden braucht. Man erhält 50 pCt. der Theorie, wird aber bei geeigneter Variation von Temperatur und Zeit gewiss noch mehr erhalten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid, welche je nach den Bedingungen des Versuchs verschieden verläuft, soll in nächster Zeit berichtet werden.

## 216. Edmund O. v. Lippmann: Ueber eine neue, im Rübensaft vorkommende Säure.

(Eingegangen am 28. April.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Inkrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Verdampf-Apparaten abscheiden, habe ich bereits erwähnt, dass sich aus denselben mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren gewinnen lassen, deren annähernde Trennung sich durch fraktionirtes Ausziehen mit Aether, durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung von Kalksalzen, sowie durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen lässt, — vorausgesetzt dass man eine, den grossen Verlusten, mit denen die wiederholte Ausführung obiger Operationen verbunden ist, entsprechende Menge Material anwenden kann.

Nachdem ich aus solchen Niederschlägen bereits (neben Citronensäure) Aconitsäure, Tricarballoylsäure und Malonsäure dargestellt hatte, ist mir neuerdings die Isolirung noch einer anderen, in denselben enthaltenen Säure gelungen; bei der Behandlung des Gemisches der rohen Säure (erhalten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung der durch Neutralisation der Kalksalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren) mit kleinen, zur Auflösung der ganzen Menge unzureichenden Quantitäten Aether war dieselbe in die ersten Fraktionen übergegangen, die jedoch beim Abdunsten des Aethers nur einen dicken, sehr sauren Syrup lieferten, der auch nach wiederholter Reinigung keinen fassbaren Körper ergab und daher bei Seite gesetzt wurde. Nach etwa zweijährigem Stehen hatten sich aber in demselben schöne nadelartige Krystalle gebildet, welche fast die ganze Masse erfüllten und

durch Auflegen auf einen Ziegelstein von der sie durchtränkenden Mutterlauge leicht befreit werden konnten.

Die Krystalle erwiesen sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, und wurden aus Aether mehrmals umkrystallisirt; in der Regel bleibt hierbei zunächst ein Syrup zurück, der aber beim Einrühren einiger Krystallstückchen rasch erstarrt. Die reine Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	
	I.	II.
C	34.520	35.553
K	4.000	3.989
O	61.480	61.458

woraus sich die Formel  $C_6H_5O_8$  ergibt, welche theoretisch verlangt:

Berechnet	
C	34.615
H	3.846
O	61.539

Der Körper ist eine starke, wie die nachfolgenden Analysen zeigen, dreibasische Säure; die Alkalisalze sind leicht löslich, und trocknen zu zähen amorphen Massen ein; das Barytsalz bildet weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Körner und besitzt die Formel  $(C_6H_5O_8)_2 Ba_3 + 5H_2O$ :

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
C	15.606	—	C	15.806
H	2.103	—	H	1.097
Ba	45.100	—	Ba	45.115
O	—	—	O	28.103
H <sub>2</sub> O	9.789	9.819	H <sub>2</sub> O	9.879

Das analoge Kalksalz enthält doppelt so viel Krystallwasser:  $(C_6H_5O_8)_2 Ca_3 + 10H_2O$ :

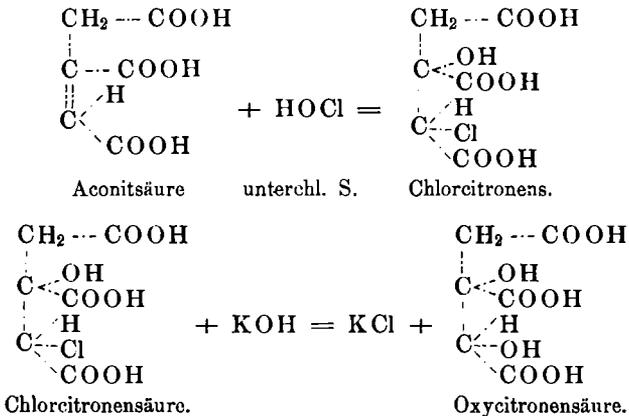
	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
C	20.159	—	C	20.280
H	1.334	—	H	1.409
Ca	17.004	—	Ca	16.902
O	—	—	O	36.057
H <sub>2</sub> O	25.331	25.328	H <sub>2</sub> O	25.352

Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei über 200° C., bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung der Salze ein.

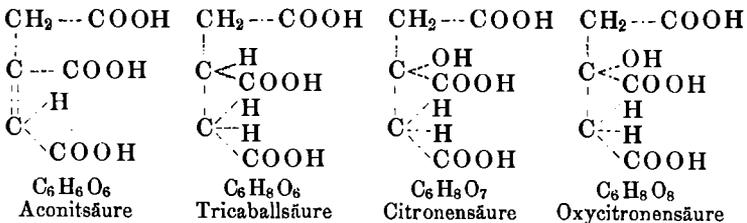
Eine Säure von Zusammensetzung  $C_6H_8O_8$  hat Pawolleck (Liebig's Ann. Chem. Pharm. 178, 155) unter dem Namen Oxycitronsäure beschrieben; er erhielt dieselbe beim Kochen der höchst unbeständigen Chlorcitronsäure  $C_6H_7ClO_7$ , welche durch Addition von unter-

chloriger Säure an Aconitsäure entsteht, mit Wasser oder Alkalien. Die Eigenschaften dieser Säure stimmen mit denen der von mir dargestellten Säure überein, nur konnte Pawolleck die freie Säure nicht krystallisirt erhalten, und fand im Kalksalze bloß 9 Moleküle Krystallwasser; trotz dieser geringen Unterschiede, und obwohl Isomerieen theoretisch möglich sind, halte ich doch die Säuren für identisch, und beabsichtige dies durch Neudarstellung der Oxycitronensäure nach Pawolleck's Angaben näher zu beweisen; erwähnt sei noch, dass das Kalksalz in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist, was auch Pawolleck ausdrücklich hervorhebt.

Vergegenwärtigt man sich, dass die Chlorcitronensäure aus Aconitsäure und unterchloriger Säure entsteht, durch nascirenden Wasserstoff in Citronensäure zurückverwandelt wird und beim Kochen mit Alkali in Oxycitronensäure und Salzsäure zerfällt, so kann man sich diesen Vorgang nicht wohl anders als in folgender Weise vorstellen:



Zwischen Aconitsäure, Tricarballoylsäure, Citronensäure und Oxycitronensäure (die sämmtlich im Rübensaft, resp. in Niederschlägen aus demselben nachgewiesen sind) ergibt sich dann nachstehende Beziehung:



Dieselbe ist auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht nicht uninteressant, wenn man bedenkt, dass die Citronensäure durch blosse

Wasserabspaltung Aconitsäure und diese durch Addition von Wasserstoff direkt Tricarbalsäure liefert.

Da die Oxycitronensäure nach obiger Formel ein sog. asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde auch das Verhalten derselben gegen polarisirtes Licht untersucht; die Säure ist jedoch optisch inaktiv.

### 217. J. Holm: Ueber einige Fluorenderivate.

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich es unternommen zu untersuchen, ob bei Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluoren die Wasserstoffatome in den beiden Phenylenen oder im Methylen vertreten werden. Um diese Frage zu entscheiden, schien die Oxydation der Substitutionsprodukte das geeignetste Mittel. Ich theile die Resultate der angefangenen Arbeit mit, da ich genöthigt bin die Fortsetzung auf später zu verschieben.

Bei der Oxydation des bei 166° schmelzenden Dibromfluorens habe ich Dibromdiphenylenketon,  $C_{12}H_6Br_2CO$ , erhalten. Es zeigte sich aber hierbei, das auffallende Resultat, dass zwei Modifikationen entstehen, je nach den Bedingungen der Oxydation. Wurde das Dibromfluoren in Eisessig gelöst und genau mit der berechneten Menge Chromsäure-Anhydrid oxydirt, so entstand ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich am Besten durch Krystallisation aus Alkohol reinigen liess. Er ist in Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 142.5°. Gefunden wurde 46.3 pCt. Kohlenstoff, 1.72 pCt. Wasserstoff und 47.15 pCt. Brom, während die Formel,  $C_{13}H_6Br_2O$ , 46.16 Kohlenstoff, 1.78 Wasserstoff und 47.27 Brom verlangt.

Wird bei obiger Oxydation ein kleiner Ueberschuss von Chromsäure zugefügt, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation. Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Alkohol, Aether und erwärmtem Benzol leicht löslich. Die Analyse geben Zahlen, welche derselben Formel entsprechen. Gefunden 46.4 pCt. Kohlenstoff, 1.8 pCt. Wasserstoff und 46.95 pCt. Brom. Um zu untersuchen, ob diese zweite Modifikation sich noch von dem  $\alpha$ -Dibromfluoren herleite, wurde sie mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt. Es entstand dabei wieder das ursprüngliche Ausgangspunkt, das bei 166° schmelzende Dibromfluoren.

Es liegt hier vermuthlich eine Isomerie vor, wie sie von Fittig und Schmitz für das Dibromfluoren beobachtet worden ist.