553. H. v. Pechmann: Ueber ein Condensationsproduct aus Chinon und Acetessigäther.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Jahre 1884 wurde die Beobachtung gemacht, dass Chinon sich unter gewissen Bedingungen mit Acetessigäther zu einem schön krystallisirenden Condensationsproduct vereinigen lässt. Hr. W. Welsh hat damals diesen Körper in grösserer Menge dargestellt und analysirt. Da eine weitere Untersuchung der Reaction nicht beabsichtigt ist, die gemachten Wahrnehmungen aber für den einen oder anderen Fachgenossen vielleicht von Interesse sein mögen, so erlaube ich mir, dieselben in Kürze mitzutheilen.

Das einzige Condensationsmittel, mit welchem die Vereinigung den beiden genannten Substanzen bewerkstelligt werden konnte, war eine alkoholische Lösung von Chlorzink. Je 1 g Chinon wurde mit 2.5 g Acetessigäther und 6 g einer 50 procentigen Lösung von Chlorzink in absolutem Alkohol eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich dann farblose Nadeln ab, welche mit Alkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig lieferten sie bei der Analyse als Mittel aus sechs Verbrennungen folgende Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{16}\,H_{16}\,O_6$ hinweisen:

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O ₆		Gefunden	
\mathbf{C}	63.1	63.0 pCt.	
Ħ	5.2	5.3 »	

Demnach erfolgt ihre Bildung nach der Gleichung:

$$C_6 H_4 O_2 + 2 C_6 H_{10} O_3 = C_{16} H_{16} O_6 + H_2 O + C_2 H_6 O.$$

Da die Verbindung bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig zu sein schien, wurde die Dampfdichte nach V. Meyer im Bleibad und in einer Stickstoffatmosphäre bestimmt. Es wurde als Dichte 126.5 und 137 auf Wasserstoff bezogen gefunden, während obige Formel 152 verlangt.

Schmelzpunkt 184°. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen intensiv blau. Durch Einwirkung von Brom entstehen unter Bromwasserstoffentwicklung gut krystallisirende Derivate. Phenylhydrazin giebt keine Reaction. Von Benzoylchlorid wird die Substanz nicht angegriffen, ebensowenig von Natriumalkoholat und Jodalkylen. Kochende Jodwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung.

Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung unter Bildung des schwerlöslichen Kaliumsalzes einer zweibasischen Säure, C₁₄H₁₂O₆,

verseift, welche nach Zusatz von Wasser aus der hierauf wieder zum Kochen erhitzten Lösung durch Essigsäure krystallinisch ausgefällt wird.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6$		Gefunden	
\mathbf{C}	60.8	60.8 pCt.	
\mathbf{H}	4.3	3.8 »	

Die Säure sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in allen einfachen Lösungsmitteln. Aus der Lösung in warmer Kalilauge scheiden sich beim Erkalten kleine farblose Krystalle des Dikaliumsalzes, $C_{14}H_{10}K_{2}O_{6}+2H_{2}O$, aus.

Berechnet		Gefunden	
K	20.1	20.6 pCt.	
H_2O	9.3	9.8	

Bei $125^{\,0}$ entweicht das Krystallwasser unter Zurücklassung des Salzes, $C_{14}\,H_{10}\,K_2\,O_6$.

Berechnet		Gefunden		
\mathbf{C}	47.7	47.4	47.7 pCt.	
H	2.8	3.2	2.7 »	

554. H. Kiliani: Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 19. October.)

Die Resultate meiner früheren Arbeiten über die Zusammensetzung und Constitution der Arabinose¹) berechtigten zu der Erwartung, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salpetersäure in eine normale Trihydroxyglutarsäure, C₅ H₈O₇, verwandelt werden würde, in analoger Weise wie die Dextrose durch dasselbe Reagens in Zuckersäure übergeführt wird. Die nähere Charakterisirung jenes Oxydationsproductes schien aber besonders wünschenswerth wegen der möglichen Identität desselben mit der von Dessaignes dargestellten Aposorbinsäure²). Ich habe deshalb die Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und hierbei Folgendes beobachtet:

Digerirt man 1 Theil Arabinose mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 im Wasserbade bei 35°, so beginnt nach

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3029. XX, 345.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Splbd. 2, 242.