

wenig Chromsäuregemisch in den Aldehyd, mit einem Ueberschuss dagegen in die bei 147° schmelzende *o*-Nitrobenzoësäure übergeführt.

Andere mit Wasserdampf flüchtige Producte entstehen unter den angegebenen Bedingungen nicht; dagegen scheidet sich auch bei Anwendung starker Kälte nicht die gesammte Menge des gebildeten *o*-Nitrobenzylchlorids aus dem Destillat aus.

Behufs Ermittlung des Gehalts des *o*-Nitrotoluols an gelöstem Chlorid bedienten wir uns nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zur Trennung der beiden Körper der von Gabriel¹⁾ entdeckten schwer löslichen Phtalimidverbindung des *o*-Nitrobenzylchlorids, welche beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Phtalimidkalium entsteht. Da *o*-Nitrotoluol unter denselben Verhältnissen nicht verändert wird, liess sich auf diesem Wege feststellen, dass ca. 30 pCt. des in Arbeit genommenen Nitrokohlenwasserstoffs in das entsprechende Chlorid übergeführt worden waren. Für die Einleitung der Reaction genügen schon geringe Mengen von Schwefel; doch liess sich weder durch Anwendung von mehr Schwefel noch durch sonstige Abänderungen der Versuchsbedingungen eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erzielen. Schwefelmono- und dichlorid wirken für sich nur im geschlossenen Rohr chlorirend; bei Temperaturen über 140° entsteht neben *o*-Nitrobenzylchlorid eine schwefelhaltende, leicht krystallisirende Substanz, deren Studium jedoch ausserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegt.

Stuttgart, im Juli 1892.

Chem. technolog. Lab. d. techn. Hochschule.

354. M. Conrad: Ueber die sogenannte Isarabinsäure.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die vor einiger Zeit von M. Ballo veröffentlichte Abhandlung²⁾ über die Reduction der Weinsäure enthält eine höchst auffallende und unwahrscheinliche Ansicht über das durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Weinsäure entstehende Product — die sogenannte Isarabinsäure, so dass ich es der Mühe werth hielt, diese Arbeit zu wiederholen. Die hierbei erzielten Resultate führten mich zu derselben Anschauung, die inzwischen auch von Hrn. Scheibler³⁾ geäussert wurde, dass

¹⁾ Diese Berichte XX, 2227.

²⁾ Diese Berichte XXII, 750.

³⁾ Diese Berichte XXV, 1964.

nämlich das Eisenvitriol bei dieser Reaction nicht als reducirendes, sondern als wasserentziehendes Agens in Betracht kommt. Ich mache diese Mittheilung nur deshalb, weil sie noch eine Ergänzung des von Scheibler beigebrachten Beweismaterials enthält.

100 g Weinsäure und 100 g Eisenvitriol wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich etwa 20 g eines sehr feinen weissgrauen Niederschlages abschieden.

Die klare Lösung wurde stark eingeeengt und der Rückstand, welcher noch grosse Mengen unveränderten Ausgangsmaterials enthält, mit Alkohol extrahirt. Den erhaltenen Auszug neutralisirte ich mit Baryumcarbonat und dampfte die von den unlöslichen Baryumsalzen abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Ich erhielt hierbei etwa 13 g eines in weissen glänzenden Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes. Dasselbe ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die wässrige Lösung dieses Baryumsalzes führte ich mittelst Kaliumcarbonat in das leicht lösliche Kaliumsalz über. Die concentrirte wässrige Lösung desselben, mit einem Ueberschuss von Essigsäure und Weingeist versetzt, gab einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser als Weinstein erwies und jedenfalls durch theilweise Zersetzung des vorher einheitlichen Baryumsalzes entstanden ist.

Ber. für $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Gefunden
K 20.74	20.51 pCt.

Das alkoholische Filtrat von dem sauren Kaliumtartrat enthält ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz, das als das saure Kaliumsalz der sogenannten Isarabinsäure aufzufassen ist.

0.5177 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2147 g Kaliumsulfat = 18.58 pCt. Kalium.

Die Isarabinsäure ist aber eine höchst unbeständige, leicht in Weinsäure zerfallende Substanz. Wird das Kaliumsalz derselben mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelblei eingeeengt, so erhält man eine krystallinische Säure, die alle Eigenschaften der Weinsäure zeigt. Ihre wässrige Lösung giebt mit Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein.

0.6266 g Kaliumsalz getrocknet bei 110° gaben 0.2826 g Kaliumsulfat = 20.22 pCt. Kalium.

Erhitzt man die wässrige Lösung des isarabinsauren Kaliums nur einige Minuten mit Kalilauge und säuert dann mit Essigsäure an, so fällt ebenfalls Weinstein aus.

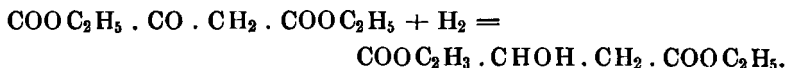
Der auf verschiedene Weise erfolgte Uebergang der Isarabinsäure in Weinsäure widerlegt die von Ballo behauptete Entstehung derselben durch Reduction der Weinsäure und damit auch die daran geknüpften pflanzenphysiologischen Hypothesen.

355. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Aethylester der inactiven Aepfelsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit habe ich die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus Oxalessigester beschrieben ¹⁾. Es ist dabei nachzutragen, dass bei derselben Reaction auch der Aethylester der Aepfelsäure erhalten werden kann:



Der Oxalessigester wird genau, wie angegeben, reducirt. Man führe die Reduction möglichst rasch und in stets sauer gehaltener Lösung unter guter Kühlung durch. Zu empfehlen ist es, das Natriumamalgam in Portionen von etwa 20 g zuzugeben. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird mit Natronlauge nahezu, aber nicht vollständig, neutralisirt und sofort zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Die trocken filtrirte Aetherlösung wird durch Destillation von der Hauptmenge Aether befreit und hinterlässt schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure den Aepfelsäureester als farbloses Oel, das durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Im günstigen Falle entspricht die Menge etwa der Hälfte des angewendeten Oxalessigesters. Die wässrige Lösung ergiebt ausserdem noch beträchtliche Mengen Aepfelsäure.

Der Ester siedet unter einem Druck von 27 mm bei 150—152°. Er ist vollkommen frei von Oxalessigester, denn er giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Tropfen auf Lakmuspapier und mit Wasser angefeuchtet, färbt dieses rasch roth. Das specifische Gewicht bei 21° auf Wasser von 4° bezogen, wurde zu 1.124 gefunden.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3416.