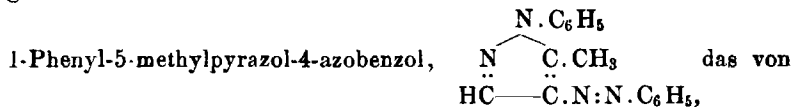


Das Phenylmethylpyrazol-azobenzol krystallisirt in kleinen, rothgelben Blättchen und schmilzt bei 126°. Es ist isomer mit dem



C. Beyer und L. Claisen¹⁾ durch Abspaltung von Wasser aus dem Phenylhydrazon des Phenylazoacetessigaldehyds erhalten wurde und bei 112° schmilzt.

Unser 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In concentrirter Salzsäure löst es sich ebenfalls, doch bestehen die sich beim Erkalten ausscheidenden Blättchen nicht aus salzsaurem Salz, sondern aus unveränderter Substanz. In Alkali ist es unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Pyrazolazobenzols wird durch Zinn und Salzsäure entfärbt, sodass wahrscheinlich eine Hydrazoverbindung entsteht, die aber noch nicht isolirt ist.

Die weitere Untersuchung dieses Arbeitsgebietes behalten wir uns vor.

Rostock, October 1903.

598. Jul. Meyer: Zur Kenntniss der Citronensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. October 1903.)

Die Citronensäure krystallisirt gewöhnlich mit einem Molekül Wasser. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 100°. Erwärmt man sie jedoch langsam, so wird sie bei circa 130° wasserfrei und schmilzt dann glatt bei 153°. Die einmal entwässerte Citronensäure krystallisirt nun aus ihren Lösungen wiederum stets wasserfrei aus, und es ist in Folge dessen von Buchner und Witter²⁾ behauptet worden, dass zwischen den Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Citronensäure ein Unterschied bestünde. Diese Ansicht, welcher übrigens auch Victor Meyer und Jacobson³⁾ beizustimmen scheinen, ist sehr unwahrscheinlich und stimmt auch schlecht mit dem Versuche von Buchner und Witter überein, nach welchem aus einer kalten, concentrirten Lösung der wasserfreien Säure sich durch Impfen die wasserhaltige Modification abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1701 [1888].

²⁾ Buchner und Witte, diese Berichte 25, 1159 [1892].

³⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie 1, 823.

Es lag also die Frage vor, ob das Molekül Wasser der wasserhaltigen Säure als Krystallwasser zu betrachten sei, oder ob es chemisch gebunden sei, sodass dann also eine partielle Orthosäure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_3$ vorlag. Im letzten Falle musste sich dann, der Ansicht Buchner's und Witter's entsprechend, ein Unterschied in den Lösungen der beiden Citronensäuren herausstellen. Dementsprechend bestimmte ich die spezifischen Gewichte und die elektrischen Leitfähigkeiten von Lösungen gleichen Gehaltes. Es wurden zwei gleiche Quantitäten wasserhaltiger Citronensäure abgewogen. Die eine Gewichtsmenge wurde dann mit Wasser verdünnt und bestimmt. Die zweite Quantität wurde in sehr wenig Wasser gelöst und langsam bei 135° eingedampft, sodass also die wasserfreie Modification entstanden war. Dann wurde auch diese Menge auf dasselbe Volumen wie die erste Gewichtsmenge aufgefüllt und bestimmt. Das spezifische Gewicht wurde in einem Ostwald'schen Pyknometer von circa 20 g Inhalt gemessen.

pCt. an $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Spec. Gewicht bei 25° .		Normalität
	Wasserhaltige Säure	Wasserfreie Säure	
19.46	1.0795	1.0792	$\frac{1}{1}$ -n.
10.09	1.0401	1.0402	$\frac{1}{2}$ -n.
5.15	1.0203	1.0202	$\frac{1}{4}$ -n.
2.6	1.0102	1.0101	$\frac{1}{8}$ -n.
1.3	1.0050	1.0050	$\frac{1}{16}$ n.
	Spec. Gewicht bei 50° .		
19.46	1.0767	1.0764	$\frac{1}{1}$ -n.
10.09	1.0386	1.0386	$\frac{1}{2}$ -n.
5.15	1.0195	1.0195	$\frac{1}{4}$ -n.
2.6	1.0099	1.0098	$\frac{1}{8}$ -n.
1.3	1.0048	1.0047	$\frac{1}{16}$ -n.

Aus der vorzüglichen Uebereinstimmung der Werthe für beide Lösungen geht also hervor, dass die spezifischen Gewichte bei 25° und 50° identisch sind, dass hier also kein Unterschied existirt.

Die Leitfähigkeiten der Lösungen wurden nach der bekannten Kohlrausch'schen Telephonmethode gemessen.

Elektrische Leitfähigkeit bei 25° .

Normalität	Molekulares Leitvermögen	
	der wasserhaltigen Säure	der wasserfreien Säure
$\frac{1}{16}$ -n.	41.2	40.8
$\frac{1}{32}$ -n.	54.7	54.1
$\frac{1}{64}$ -n.	75.2	74.9
$\frac{1}{128}$ -n.	101.3	102.6
$\frac{1}{256}$ -n.	136.1	135.2
$\frac{1}{512}$ -n.	175.8	175.6
$\frac{1}{1024}$ -n.	224.6	223.4.

Wie man sieht, ist auch hier die Uebereinstimmung eine so gute, dass man auch diese Eigenschaft als identisch betrachten kann. Die Leitfähigkeit der wasserfreien Säure ist übrigens schon früher von Walden¹⁾ bestimmt worden und hat zu ähnlichen Werthen geführt. Wir müssen also gleich concentrirte Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Citronensäure als durchaus identisch betrachten, und das Auftreten der beiden Modificationen dürfte folgendermaassen erklärt werden:

Beim Eindampfen einer beliebigen Citronensäurelösung wird sich zuerst die labile Form abscheiden, und das scheint bei höherer Temperatur die wasserhaltige Modification zu sein. Eine Bestimmung der unbeständigeren Form durch Löslichkeitsversuche ist mir in Folge der ausserordentlich grossen Löslichkeit nicht gelungen. Durch Impfen mit einer Spur der wasserhaltigen Säure wird man demnach stets aus einer derartigen Lösung wiederum wasserhaltige Citronensäure gewinnen, wie es Buchner und Witter beobachtet haben. Warum krystallisirt nun aber die wasserfreie Form meistens wieder wasserfrei aus ihren Lösungen aus? Ich führe dies auf die Schwierigkeit zurück, beim Eindampfen dieser Lösung die Bildung jeder Spur dieser Form am Rande durch Ueberhitzung etc. zu vermeiden, sodass wir also eine unbeabsichtigte Impfung vor sich gehen sehen. Dadurch wird dann also aus der Lösung nur wasserfreie Säure auskrystallisiren, die nach dem Ausgeführten bei höherer Temperatur die stabilere Form zu sein scheint. Die Frage, ob zwischen wasserhaltiger und wasserfreier Citronensäure ein Umwandelungspunkt existirt, scheint noch einer Untersuchung zu bedürfen.

599. M. Haase und A. Stutzer: Beiträge zur Kenntniss der Behenolsäure.

(Eingegangen am 21. October 1903.)

Nach den Forschungen von Baruch²⁾ hat die Behenolsäure folgende Constitution: $C_8H_{17}.C:C.[CH_2]_{11}.COOH$. Hergestellt wurde sie von Haase³⁾ nach dem Verfahren von Otto⁴⁾ durch Einwirkung von Brom auf Erucasäure und Kochen der hierdurch gebildeten Dibrombehensäure mit Alkohol, in welchem reichliche Mengen Kali aufgelöst waren. Das Kaliumsalz wurde dann durch Salzsäure zer-

¹⁾ Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 10, 568.

²⁾ Diese Berichte 26, 1807 [1893]; 27, 172 [1894].

³⁾ Dissertation, Königsberg 1903. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 135, 227.