

bandlung erwähnt ist. Dasselbe enthielt 19.02 Wasser und 21.02 Kalk, während die Formel  $(C_6H_8O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$ , 18.94 Wasser und 21.05 Kalk erfordert; die aus dem Salz regenerirte Säure schmolz scharf bei 187°.

Es sind somit als Begleiter des Zuckers im Rübensaft Citronensäure, Aconitsäure und Tricarballylsäure nachgewiesen, und es läge daher nahe, über die gegenseitigen Beziehungen letzterer Vermuthungen aufzustellen; doch glaube ich, dass solchen die richtige Basis fehlen würde, so lange nicht näher erwiesen ist, ob alle diese Säuren bereits in der Rübe selbst vorkommen, sowie, ob sie in dieser gleichzeitig, oder etwa in bestimmter Reihenfolge hintereinander auftreten. Hierüber werden weitere Beobachtungen Anhaltspunkte verschaffen.

Zuckerfabrik Nagy-Surány (Ungarn).

Nachschrift. Im Begriffe, diese Mittheilung zu schliessen, erhalte ich das 8. Heft der Zeitschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, worin Hr. Friedr. Weyr in Prag mittheilt, dass während dieser Campagne auch ihm wiederholt die Auffindung der Tricarballylsäure in Niederschlägen aus Verdampfapparaten, nicht aber im Rübensaft, gelungen sei; er fand den Schmelzpunkt der Säure bei 165—168°.

---

423. E. A. Letts: Ueber das Phtalein des Hämatoxylins.

(Eingegangen am 9. August.)

Die Mittheilung von Hrn. Richard Meyer „über das Verhalten des Hämatoxylins bei der trockenen Destillation“ im letzten Heft des laufenden Jahrganges dieser Berichte S. 1392 veranlasst mich, die Ergebnisse einiger noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, welche die Bestimmung der Constitution des Hämatoxylins bezweckten. Die phenolartigen Eigenschaften dieses Körpers sind wohl bekannt und von J. Reim und anderen bewiesen worden. Am schlagendsten hierfür sprechen die Reactionen mit den Salzen und die Bildung von Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Was die letzteren anbetrifft, so habe ich mich vergewissert, dass die Kalium- und Natriumverbindung weiss und wenig löslich in Alkohol sind. Die Bariumverbindung ist gleichfalls von weisser Farbe und geringer Löslichkeit in Wasser. Die Körper sind krystallinisch, und habe ich die in denselben enthaltenen Metalle bestimmt. Es war mir jedoch nicht möglich, für die Verbindungen eine Formel aufzustellen, vielleicht in Hinsicht auf die grosse Schwierigkeit, sie frei von Oxydationsprodukten zu erhalten. Baeyer hat in seinen schönen Untersuchungen gezeigt, dass die Bildung eines Phtalein- oder Anthracenderivates charakteristisch beinahe für die

ganze Gruppe von Phenolen ist, wenn man letztere mit Phtalsäure-anhydrid erhitzt. In seinen Versuchen über Gallein<sup>1)</sup> hat er den Gedanken ausgesprochen, dass das Hämatoxylin eine Substanz von ähnlicher Natur sei.

Theils um mir Gewissheit zu verschaffen, dass diese Ansicht richtig war, theils um wo möglich den phenolartigen Charakter des Hämatoxylins weiter zu bestätigen, habe ich letzteres mit Phtalsäure-anhydrid erhitzt und ein Produkt erhalten, welches das Phtalein des Hämatoxylins zu sein scheint.

Hämatoxylin (14 g = 2 Moleküle) und Phtalsäureanhydrid (6 g = 1 Molekül) wurden in einer im Paraffinbade befindlichen Kochflasche ungefähr fünf Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt. Da sich hierbei etwas Phtalsäureanhydrid verflüchtigte, so wurde noch eine geringe Menge desselben, im Ganzen etwa 2 g, hinzugefügt. Die Masse wurde unter beständigen Bewegen bald braun. Sie wurde in heissem Alkohol aufgelöst, filtrirt und das Filtrat in Wasser gegossen. Die braunen Flocken, welche sich abschieden, wurden auf einem Filter gesammelt, lange Zeit mit heissem Wasser gewaschen, und die erhaltene, braune, amorphe Masse zum Trocknen in den Exsiccator gelegt.

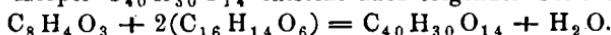
Nach ungefähr einem Monat wurde ein Theil hiervon auf 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt und dann analysirt (1). Eine andere Portion wurde mit Alkohol gekocht, in welchem sie sich mit brauner Farbe löste, die erhaltene Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft und bei 110° erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde. Alsdann wurde auch diese Substanz der Analyse unterworfen (2).

Die bei den Analysen erhaltenen Resultate sind die folgenden.

1) 0.8205 g Substanz gaben 0.2750 g Wasser und 1.9775 g Kohlensäure,  
2) 0.8030 g - - - 0.3088 g - - - 1.9510 g - - -

Berechnet für C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub>			Gefunden	
C	65.39		65.7	66.19
H	4.03		3.7	4.2.

Der Körper C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub> entsteht nach folgender Gleichung:



Es ist mir nicht gelungen, das Phtalein in Form von Krystallen zu erhalten. Die alkoholische Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die unlöslich in Wasser ist. Das Phtalein giebt mit Kalilauge und Ammoniak eine purpurrote Färbung von verschiedener Nüance in den beiden Fällen, welche vollkommen anders ist als diejenige, welche die beiden Reagentien mit Hämatoxylinlösung hervorbringen. Um zu sehen, ob der Körper in der That ein Phtalein

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 458.

darstellte, habe ich ihn mit Salpetersäure oxydiert, die Lösung zur Trockne gebracht und beim Erhitzen des Rückstandes mit Resorcin das charakteristische Fluorescēn erhalten.

Weitere Untersuchungen sowohl über diese interessante Substanz als auch über das Hämatoxylan sind im Gange.

Bristol, University College.

424. J. Conen: Ueber einige Derivate des citronensauren Triäthyläthers.

(Eingegangen am 14. August.)

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung des citronensauren Triäthyläthers habe ich folgende am ergiebigsten und bequemsten gefunden.

Man übergiesst in einem geräumigen Kolben 1 Gewichtsth. gepulverte Citronensäure mit 1 Gewichtsth. absolutem Alkohol (Portionen von 300 g eines jeden verarbeiten sich am besten), stellt das Gefäß in kaltes Wasser und leitet langsam Salzsäure ein bis die Blasen unabsorbirt durchstreichen. (Für obige Portion etwa 1 bis 1½ Tag.) Nachdem das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen, leitet man, um den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure zu entfernen, einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Den Rest der noch absorbirten Säure, nebst überschüssigem Alkohol, werden durch Destillation aus dem Wasserbade im luftverdünnten Raume ausgetrieben. Man fügt jetzt dem Destillationsrückstand ein gleiches Volum Wasser zu und schüttelt, um alle unveränderte Citronensäure aus dem Aether zu entfernen. Durch einen Scheidetrichter lässt man den Citronensäureäther ablaufen. Das überstehende Wasser schüttelt man mit Aethyläther aus, da der Citronensäureäther in Wasser leicht löslich ist. Durch Eindampfen des Waschwassers erhält man alle unveränderte Citronensäure wieder zurück. Nach dem Abdestilliren des Aethyläthers erhält man auf diese Art aus 300 g Citronensäure 350 bis 375 g des rohen Aethers. Zur weiteren Reinigung bringt man denselben ohne vorherige Trocknung direct in einen Fractionirkolben und destillirt im Vacuum. Sobald alles Wasser übergegangen, erneuert man die Vorlage. Das Thermometer steigt rasch bis zu einem gewissen Punkt, wo es auch fast bis zum letzten Tropfen stehen bleibt. Zersetzung findet nicht statt. Als Siedepunkte des Aethers bei verschiedenem Quecksilberdruck wurden gefunden

Druck circa	30 — 35 mm	212 — 213°
-	-	100 — 230 — 233
-	-	200 — 253 — 255
		300 — 261 — 263.