

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. |

Man erhält so den Aether als eine farb- und geruchlose, dicke Flüssigkeit, von außerordentlich bitterem Geschmack, welche bei  $-8^{\circ}$  noch nicht erstarrt. Spec. Gew. 1.1369 (bei  $20^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ ).

Zur Controle wurde der Aether ebenfalls aus neutralem citronensauren Silber und Jodäthyl durch 10 stündiges Erhitzen in geschlossenen Röhren bei  $100^{\circ}$  dargestellt. Die erhaltene Substanz war mit der vorigen durchaus identisch.

|          | Berechnet für<br>$C_3H_4 \cdot OH \cdot (COOC_2H_5)_3$ |        |      | Gefunden |       |            |
|----------|--|--------|------|----------|-------|------------|
| $C_{12}$ | 144  | 52.17  | pCt. | 51.85    | 52.22 | 52.35 pCt. |
| $H_{20}$ | 20   | 7.25   | -    | 7.22     | 7.26  | 7.36 -     |
| $O_7$    | 112  | 40.58  | -    | -        | -     | -          |
|          | 276  | 100.00 | pCt. |          |       |            |

I. war bei einem Druck von 30—35 mm destillirt; II. bei 300 mm und III. aus dem Silbersalz dargestellt. Die Destillation verläuft ohne das geringste Stossen, sobald man nur gewisse Vorsichtsmassregeln trifft. Man stellt den Destillirkolben in eine tiefe, eiserne Schale ohne dass derselbe den Boden der Schale berührt, deckt ihn oben mit dünnem Kupfer- oder Zinkblech zu, so dass der Bauch des Kolbens wie in einem Luftbad steht. Damit sich die Dämpfe nicht zu sehr im Hals des Kolbens abkühlen, umwickelt man alle herausragenden Theile mit Watte. Die Destillation verläuft dann (auch bei den folgenden Körpern) sehr rasch und ohne das geringste Stossen. Bei allen Versuchen ragte der Quecksilberfaden nur wenig über den Kork heraus, und befand sich das Gefäß des Thermometers in der nämlichen Höhe, wie die Ansatzröhre des Fractionsskolbens. Alle Destillationen wurden in vor der Lampe geblasenen, dünnwandigen Kölbchen bis zu 250 ccm Inhalt ausgeführt, niemals ist mir eins bei der hohen Temperatur durch den Luftdruck zerdrückt worden. Bei der Verarbeitung von grösseren Portionen bedient man sich am besten der ausgezeichneten Thörner'schen Vorlage.

#### Tetraäthylcitronensäureäther.

Lässt man auf 2 Mol. Triäthylcitronensäureäther, mit der passenden Menge wasserfreien Aethers verdünnt, 1 Mol. Natrium einwirken, so löst sich letzteres unter Wasserstoffentwicklung auf. Man trägt die Natriumstückchen allmälig ein und kühlst den Kolben von aussen mit Wasser. Nachdem sich alles Natrium gelöst, destilliert man den Aether ab. Im Kolben bleibt eine bräunliche, halbfeste Masse, welche für sich nicht weiter untersucht wurde. Man fügt jetzt 2 Mol. Jodäthyl zu und erhitzt 3—4 Stunden im Wasserbade. Durch Eingießen in Wasser entfernt man das Jodnatrium, fügt Aethyläther zu, da der Körper sich sonst nicht absetzt und schüttelt.

Man reinigt den Aether auf die nämliche Art, wie vorhin beschrieben. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper unter starker Zersetzung bei etwa 290°. Durch Destillation im luftverdünnten Raume gewinnt man ihn, fast ohne Verlust, als eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch und wenig bitterem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei einem Quecksilberdruck von 145 bis 150 mm bei 237 bis 238°, das spec. Gew. ist 1.1022 (bei 20° bezogen auf Wasser von 4°). Dass die Farbe nicht von der Zersetzung durch Destillation herröhrt, sondern dem Körper eigen ist, wurde durch Uebertreiben mittelst Wasserdampf dargethan. In Wasser ist der Körper kaum löslich.

|  | Berechnet für |         | Gefunden |       |
|--|---------------|---------|----------|-------|
| $C_2H_4 \cdot (OC_2H_5) \cdot (COOC_2H_5)_3$ |               |         |          |       |
| $C_{14}$                                     | 168           | 55.26   | 55.24    | 55.34 |
| $H_{24}$                                     | 24            | 7.89    | 7.80     | 7.68  |
| $O_7$  | 112           | 36.85   | —        | —     |
|  |               | 100.00. |          |       |

Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali, Fällen mit essigsaurem Blei etc., erhält man eine Säure, welche alle Reactionen der Citronensäure besitzt. Durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber erhält man ein Silbersalz, welches bei der Analyse 62.21 pCt. Silber gab.

Citronensäure verlangt 62.16 pCt. Silber.

#### Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Citronensäureäthyläther.

Phosphortrichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf den Aether. Bei höherer Temperatur jedoch wird er lebhaft angegriffen. Am besten arbeitet man in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, indem man während 10 Stunden 1 Mol. Phosphortrichlorid mit 3 Mol. des Aethers erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre giebt sich Druck kund, es entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl. Um Phosphorigsäure u. s. w. zu entfernen, wäscht man den Inhalt der Röhre mit Wasser und destillirt wie in den vorigen Versuchen beschrieben. Bei der Destillation gehet aber immer noch Theile des unveränderten Citronensäureäthers mit über, obwohl der Siedepunkt ziemlich constant bleibt. Um diese zu entfernen, schüttelt man den Körper wiederholt mit Wasser. Der nunmehr erhaltene Körper destillirt bei gewöhnlichem Druck unter starker Zersetzung, nicht so im Vacuum. Er ist, wenn ganz rein, fast farblos und geruchlos, ölig und ohne besonderen bitteren Geschmack. Spec. Gew. 1.1064, Siedepunkt bei 250mm Quecksilberdruck 250—253°.

Bei der Analyse wurde gefunden C = 55.99 pCt. H = 7.29 pCt. Für Aconitsäureäther berechnet sich:

|                 | Berechnet für<br>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |       |      | Gefunden   |
|-----------------|---|-------|------|------------|
| C <sub>12</sub> | 144   | 55.82 | pCt. | 55.99 pCt. |
| H <sub>18</sub> | 18  | 7.02  | -    | 7.29 -     |
| O <sub>6</sub>  | 96  | —     | —    | — —        |
|                 | 258.  |       |      |            |

Ob es wirklich Aconitsäureäther ist, müssen weitere Versuche lehren, da dieser Körper kaum bekannt ist.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid verläuft ganz analog und bietet keine Vortheile.

Aachen, Techn. Chem. Laboratorium.

425. C. Hensgen: Notiz über die Bildung des Kaliumeisenchromates sowie über die neue entsprechende Ammoniumverbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O.  
(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass aus der salzauren Lösung eines Gemisches von Eisenchlorid und Kaliumchromat ein Salz von der Zusammensetzung K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O sich ausscheidet.

Dieselbe krystallinische Verbindung erhält man auch bei allmählicher Concentration der gemischten Lösungen von Kalumbichromat und Eisenchlorid ohne Zusatz von Salzsäure.

|                                | Gefunden |       |       | Berechnet |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-----------|
|                                | a.       | b.    | c.    |           |
| K <sub>2</sub> O               | 12.59    | —     | —     | 12.912    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.93    | 21.97 | —     | 21.978    |
| CrO <sub>3</sub>               | 55.32    | 55.19 | —     | 55.219    |
| H <sub>2</sub> O               | —        | —     | 10.04 | 9.890.    |

Ferner wurde erhalten:

|                           |       |       |
|---------------------------|-------|-------|
| Glührückstand . . . .     | 83.63 | 83.51 |
| Glühverlust . . . .       | 16.37 | 16.49 |
| entwickelter Sauerstoff . | 6.52  | 6.59. |

Ein analog zusammengesetztes Ammoniumsalz wurde aus den gemischten Lösungen von Ammoniumbichromat und Eisenchlorid bei allmählicher Concentration im Vacuum über Schwefelsäure erhalten. Es scheidet sich ebenfalls wie das Kaliumsalz in blättrig krystallinischen Formen von derselben dunkelrothen Farbe ab und ist äusserlich von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1300.