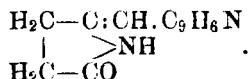


Dass auch Anhydride von aliphatischen Dicarbonsäuren gefärbte Verbindungen mit Chinaldin liefern, wurde, auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. von Miller, von mir und Lange<sup>1)</sup> gezeigt. Das Anhydro-derivat aus Succinimid und Chinaldin kann jedoch nur ein Phtalid-derivat sein:



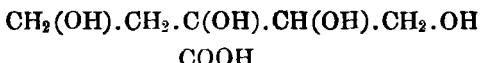
Ob das Product aus Bernsteinsäureanhydrid und Chinaldin, das s. Z. nur auf Umwegen aus Obigem erhalten wurde, ein Indandion ist, soll noch ermittelt werden.

570. H. Kiliani und P. Loeffler: Oxydationsprodukte des Parasaccharins.

[Aus der mediein. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Der Parasaccharinsäure ist auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse<sup>2)</sup> die Constitution



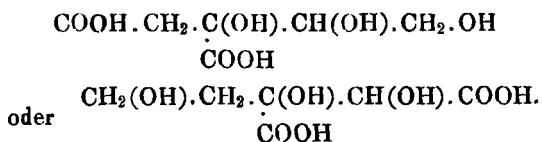
zuzuschreiben. Demnach muss sie bei der Oxydation eine dreibasische Säure  $C_6H_8O_8$  liefern, welche identisch sein kanu mit der Oxy-citronensäure von Pawolleck<sup>3)</sup> und v. Lippmann<sup>4)</sup>; dieselbe sollte ferner durch Reduction in Tricarballylsäure verwandelbar sein. Jene dreibasische Säure lässt sich nun ohne Schwierigkeit mittels concentrirter Salpetersäure darstellen; die Säure selbst, sowie ihr Calcium-, Kupfer- und Dikalium-Salz besitzen hervorragendes Kry-stallisationsvermögen; gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure erweist sie sich jedoch als sehr beständig. Nach 6-stündigem Kochen gewannen wir die unveränderte Säure nahezu vollständig wieder zurück. Verdünnte Salpetersäure erzeugt aus dem Parasaccharin das Lacton

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 354 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1651 [1893]; 37, 1196 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 178, 158. <sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 1078 [1883].

(Parasaccharon)<sup>1)</sup> einer zweibasischen Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, bei welcher die Stellung des zweiten Carboxyls noch fraglich bleibt:



Zu ihrer Gewinnung diente der harte, aber sehr hygrokopische Krystallkuchen, welcher bei monatelanger Aufbewahrung des Parasaccharinsyrups<sup>2)</sup> über Schwefelsäure entstanden war; die dreibasische Säure ist am bequemsten aus dem leicht beschaffbaren Baryumsalze des Parasaccharins darzustellen.

I. Parasaccharonsäure. 1 Theil krystallisiertes Parasaccharin und 3 Theile verdünnter Salpetersäure (1.2) wurden 7 Stunden auf 45—55° erwärmt, dann 2 Theile Wasser und ohne Erhitzen Calciumcarbonat zugegeben bis zum Aufhören des Brausens. Nach Entfernung des Calciumoxalats durch Filtration wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade Kalkwasser zugesetzt bis zur bleibenden Neutralisation, die Lösung durch Verdampfen etwas concentrirt, mit viel Alkohol vermischt, der voluminöse, amorphe Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen bis zur völligen Entfernung des Calciumnitrats und schliesslich durch die äquivalente Menge Oxalsäure zersetzt. Der durch Verdampfung gewonnene Säuresyrup begann erst nach sehr kräftigem Reiben zu krystallisiren und erstarrte nur sehr unvollständig. Durch kräftiges Absaugen und vorsichtiges Nachwaschen mit ganz wenig absolutem Alkohol liessen sich die vorliegenden Krystalle des Parasaccharons zunächst von dem anhaftenden, sehr hygrokopischen Syrup trennen; dann war ein Umkrystallisiren aus Wasser möglich. 1 Theil Rohproduct mit 1/5 Theil Wasser auf dem Wasserbade geschmolzen, liefert nach dem Erkalten langsam eine starke Krystallisation (theils strahlige Blätter, theils derbere Prismen). Schmp. 159—160°; im Vacuum keine Gewichtsabnahme.

0.2036 g Sbst.: 0.3058 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 40.89, H 4.58.

Gef. » 40.96, » 4.89.

Demnach liegt das Lacton der erwarteten Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> vor; bei Titration mit 1/10-n. Lauge tritt neutrale Reaction erst ein,

<sup>1)</sup> Benennung als Analogon des Saccharons, diese Berichte 15, 2957 [1882].

<sup>2)</sup> Auch das Calciumsalz des Parasaccharins krystallisiert aus ganz concentrirter und mit Alkohol gesättigter Lösung, aber ebenfalls äusserst langsam (innerhalb mehrerer Monate).

wenn schon mehr als 1 Mol. Hydroxyd verbraucht ist, und nach kurzem Stehen oder Erwärmen wird die Lösung wieder stark sauer.

1 Theil Säure, mit 2 Aequiv. Kalibhydrat neutralisiert und verdünnt auf 1:15, liefert mit der berechneten Menge Chlorcalcium (in Lösung 1:2) nach dem Reiben der Wand langsam (in 6—12 Stunden) derbe Warzen des Calciumsalzes, bestehend aus harten, dicht aufeinandergelagerten, blättrigen, leicht auswaschbaren Krystallen, in sehr guter Ausbeute.

0.3451 g lufttr., fein zerriebenes Salz bei 110°: 0.0867 g H<sub>2</sub>O, beim Glühen<sup>1)</sup> 0.0602 g CaO.



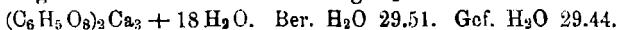
Aus den neutralen Alkalosalzen in Lösung 1:40 scheidet die berechnete Menge Kupfernitrat (1:10) bei rubigem Stehenlassen in 6—12 Stunden hellblaue Wärzchen (theils fast structurlos, theils dichtgelagerte Nadelchen) des Kupfersalzes ab.

0.2436 g bei 105° getr. Salz: 0.0699 g CuO.



II. Oxycitronensäure. Je 10 g lufttrocknes, parasaccharinsaures Baryum und 30 g Salpetersäure (1.39) geben sofort einen Niederschlag von Baryumnitrat und beginnen bei 30—35°, nach kurzer Zeit nitrose Gase zu entwickeln. Nach 10-stündiger Digestion bei 35° wird jenes Nitrat mittels Asbestfilter abgenutscht; die Säurelösung, welche nahezu frei von Baryum ist, wird auf dem Wasserbade unter beständigem Rühren und zeitweisem Wasserzusatz verdampft bis zur Entfernung der Salpetersäure. Den Syrup verdünnt man mit Wasser auf ca. 100 g, neutralisiert mit Natronlauge und versetzt mit Chlorcalcium (1:2) in mässigem Ueberschusse<sup>2)</sup>. Nach ca. 1 Stunde wird das Calciumoxalat durch Filtration beseitigt und nun die Lösung nach Reiben der Wände einige Tage stehen gelassen. Das Calciumsalz der Oxycitronensäure scheidet sich langsam, aber nahezu quantitativ in derben Warzen von grossen, tafelförmigen Krystallen direct analysenrein aus und kann ohne nennenswerthen Verlust durch Wasser ausgewaschen werden; es verwittert langsam an der Luft, nimmt aber bei 110° nur nach feinstem Verreiben constantes Gewicht an unter Verlust von 14 Mol. und Festhaltung von 4 Mol. Wasser.

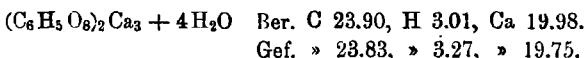
0.6752 g lufttr. Salz bei 110°: 0.1988 g H<sub>2</sub>O.



<sup>1)</sup> Wegen des Verknisterns Zusatz von Oxalsäure nöthig! — Diese Berichte 19, 229 [1886].

<sup>2)</sup> Eine Probe, mit viel Alkohol versetzt und dann filtrirt, muss schwache, aber deutliche Calciumreaction zeigen.

0.1888 g bei 110° getr. Salz: 0.165 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1926 g bei 110° getr. Salz: 0.0532 g CaO.



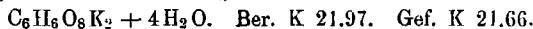
Das krystallisierte Calciumsalz ist in Essigsäure schwer löslich. Die aus dem Calciumsalze mittels Oxalsäure gewonnene Oxyacitronensäure krystallisiert theils in Nadeln, theils in derben Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol, mit 1 Mol. Wasser, welches im Vacuum nicht weggeht. Schmelzpunkt auffallenderweise gleich jenem des Parasaccharons (159—160°). Beim Titiren mit  $\frac{1}{10}\text{-}n$ . Lauge tritt neutrale Reaction glatt ein nach Verbrauch von 3 Mol. Hydroxyd, wonach keine Lactonbindung vorhanden wäre<sup>1)</sup>.

0.2022 g vacuumtr. Sbst.: 0.2368 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.



Besonders charakteristisch sind das Dikalium- und das neutrale Kupfer-Salz. Löst man die Säure in wenig Wasser und lässt  $\frac{1}{10}\text{-}n$ . Kalilauge (2 Mol.) zutropfen, wodurch eine Verdünnung von ca. 1:100 erreicht wird, so beginnt alsbald das schwer lösliche Dikaliumsalz zu krystallisieren; dampft man ein bis zum Verhältnisse 1:30, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge des Salzes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O in glänzenden, stark sauer reagirenden Säulen; das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur wenig an Gewicht.

0.1188 g lufttr. Salz: 0.1594 g PtCl<sub>6</sub>K<sub>2</sub>.



Eine neutrale Alkalialzlösung 1:50 liefert nach Zugabe der berechneten Menge Kupfernitrat (1:10)<sup>2)</sup> innerhalb einiger Stunden Krusten von hellgrünblauen, zwar mikroskopischen, aber prachtvoll ausgebildeten, derben Säulen des Kupfersalzes.

0.572 g fein gepulvertes, lufttr. Salz bei 105° rasch: 0.1153 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. für Verlust von 9 Mol. H<sub>2</sub>O aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> + 11H<sub>2</sub>O: 20.30. Gef. 20.16.  
0.2112 g bei 105° getr. Salz: 0.1736 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O. — 0.23 g desgl.: 0.085 g CuO.

<sup>1)</sup> Da die Säure selbst so gut krystallisiert, könnte wahrscheinlich für ihre Darstellung der Umweg über das Calciumsalz erspart werden.

<sup>2)</sup> Chlorcalcium erzeugt unter den gleichen Bedingungen, namentlich nach dem Reiben der Wand, ebenfalls langsam, eine schöne Krystallisation des Calciumsalzes vom Habitus des bei der Darstellung gewonnenen Materials; dagegen entstanden in einer Alkalialzlösung 1:20 durch Chlorcalcium schon nach wenigen Secunden prächtige Nadelbüschel, die aber innerhalb 4—6 Stunden allmählich wieder verschwanden unter Ersatz durch die beschriebenen derben Krusten; das Calciumsalz ist also dimorph.

$(C_6H_5Os)_2Cu_3 \cdot 2H_2O$ . Ber. C 22.61, H 2.22, Cu 29.96.  
Gef. » 22.42, » 2.32, » 29.53.

Die Charakterisirung unseres Oxydationsproductes lässt demnach nichts zu wünschen übrig, während der Körper, welcher früher als Oxycitronensäure beschrieben wurde, ziemlich schlecht gekennzeichnet ist. Pawolleck hatte offenbar sehr unreines Material (die Säure und das Dikaliumsalz krystallisierten nicht; auch seine Methoden zur Gewinnung der Salze erscheinen nicht einwandfrei) und von Lippmann besass zu wenig von der Säure. Wir halten es aber doch für höchst wahrscheinlich, dass unser Product wirklich Oxycitronensäure ist.

571. W. Scharwin, Naumof und Sandurin:  
Ueber Condensation von Anthrachinon mit Phenolen.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Diese kurze Mittheilung soll zur Ergänzung der früheren Abhandlung über dasselbe Thema<sup>1)</sup>), die von W. Scharwin und Kusnezof im vorigen Jahre veröffentlicht worden ist, dienen.

Darstellung des Phenol-anthrachinons.

Wenn man das Anthrachinon mit gewöhnlichem Phenol unter Mitwirkung von Zinntetrachlorid, wie früher beschrieben, condensirt, so erhält man immer nur sehr kleine Ausbeuten. Das Product ist durch dunkelbraune, harzähnliche Substanzen stark verunreinigt, und die Reinigung desselben ist äusserst schwierig. Es gelang uns aber jetzt, die Ausbeute bedeutend zu vergrössern, indem wir die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Reactionsmasse während des Verlaufes der Condensation ganz ausschlossen. Wir haben nämlich bemerkt, dass, selbst wenn in zugeschmolzenen Gefässen gearbeitet wird, das Product desto dunkler ausfällt, je mehr man die Masse während der Reaction durch das Drehen des Gefäßes umröhrt. Augenscheinlich wirkt auch die kleine Quantität der darin eingeschlossenen Luft schädlich. Deswegen haben wir jetzt unsere mit dem nötigen Material beschickten Kölbchen zuerst evakuiert, dann mit trocknem Stickstoff gefüllt und zugeschmolzen. Die Masse bleibt dann auch am Ende der Reaction nur hellbraun, und die Ausbeute an Phenolanthrachinon wird bedeutend grösser. Es ist auch vortheilhaft, mit dem Erhitzen nicht über 135° zu gehen, sowie die Dauer der Reaction etwa auf 4—5 Stunden zu beschränken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2020 [1903].