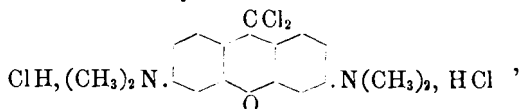


fließlich, daß eine Entscheidung darüber, ob hier das Chlorhydrat des Pyronins oder das Dichlorhydrat des Ketochlorids:



was wir für wahrscheinlicher halten, nicht getroffen werden konnte.

Mit tertiären Basen, wie Dimethylanilin, setzen sich Chloroform-Lösungen des *meso*-Chlorpyronins leicht um. Die so entstehenden Farbstoffe, die zugleich zur basischen Triphenylmethan- und zur Pyroninreihe gehören, sollen in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon und Oxalylechlorid mußten wegen der Schwerlöslichkeit des Cyanids in Benzol in Xylol in Reaktion gebracht werden. Beim Zusammenbringen findet lediglich eine Gelbfärbung der Lösung unter nur geringer Abscheidung eines festen Stoffes statt. Auch nach 3-stündigem Erwärmen bis auf 120° ist die Umsetzung noch lange nicht vollständig. Der Rohrinhalt wurde ohne Rücksicht auf das abgeschiedene feste Produkt mit Petroläther versetzt, der gelbliche Niederschlag, der an der Luft leicht schmierig wird, schnell abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Er zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt (230—235°) und eine zwischen dem Ausgangsprodukt ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, ber. C 67.10, H 3.91) und dem Ketochlorid ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Cl}_2$, ber. C 56.82, H 3.34, Cl 19.78) liegende Zusammensetzung (gef. C 60.9, H 4.3, Cl 9.6), so daß zweifellos ein Gemisch der beiden vorlag. In Berührung mit Wasser — und das war der springende Punkt des Versuchs — konnte kein Auftreten einer Färbung wahrgenommen werden. Beim Schütteln bildete sich schnell die reine Ausgangsverbindung zurück, während das Wasser sauer wurde und Chlorwasserstoff aufnahm.

88. Robert Behrend: Über die Konfiguration der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure. Vorläufige Mitteilung.

(Eingegangen am 4. April 1916.)

Nachdem die Muconsäure ein verhältnismäßig leicht zugänglicher Stoff geworden ist¹⁾, haben wir versucht, durch Oxydation ihre Konfiguration zu ermitteln und zugleich eine Synthese von Zuckersäuren durchzuführen.

¹⁾ A. 394, 242.

2.84 g Muconsäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und bei 0° 4.24 g Kaliumpermanganat, entsprechend 2 Sauerstoff, in 400 g Wasser unter kräftigem Rühren mittels Turbine hinzugefügt. Das Filtrat vom Braunstein wurde mit Essigsäure neutralisiert und auf 100 ccm eingedampft. Dann wurden 8 ccm Eisessig zugesetzt. Die ausgeschiedene, unveränderte reine Muconsäure, 0.84—0.90 g, wurde abgesaugt und das Filtrat in der Siedehitze mit Calciumacetat versetzt, solange noch sofort eine Fällung eintrat. Nach dem Erkalten hatten sich 0.49—0.54 g fast reines oxalsaures Calcium abgeschieden.

0.2011 g Sbst.: 0.0756 g CaO,

$\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. CaO 38.36. Gef. CaO 37.59.

Aus dem Filtrat krystallisierten nach Zusatz von überschüssigem Calciumacetat 0.36 g traubensaures Calcium in den charakteristischen kleinen, schief auslöschenden Prismen aus.

0.2109 g Sbst.: 0.0577 g H_2O (bei 170—180°), 0.0454 g CaO.

$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 27.46, CaO 21.54.

Gef. » 27.23, » 21.42.

Aus dem Filtrat konnten auch bei starkem Einengen und nach Vertreiben des größten Teiles der überschüssigen Essigsäure keine merklichen Mengen eines schwer löslichen Calciumsalzes mehr gewonnen werden.

Mesoweinsäure war also nicht vorhanden. Dagegen schied das mit Kalilauge neutralisierte Filtrat mit Bleiessig reichliche Mengen von Bleisalzen aus. Diese wurden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Der zurückbleibende Sirup krystallisierte auf Zusatz von wenig Wasser teilweise. Die Krystalle, etwa 0.4 g, wurden abgesaugt und das Filtrat nochmals unter Zusatz von etwas Salzsäure verdampft. Beim Aufnehmen mit Wasser blieben nochmals 0.04 g Krystalle zurück. Aus dem Filtrat konnte durch Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin kein schwer lösliches Phenylhydrazid dargestellt werden; auch auf anderem Wege konnten die sirupförmigen Säuren noch nicht in faßbarer Form gewonnen werden, doch ist wohl sicher, daß keine Zuckersäuren vorlagen, da sonst die Entstehung schwer löslicher Phenylhydrazide zu erwarten gewesen wäre¹⁾.

Die Krystalle schmolzen bei 211° unter Zersetzung, sie lösten sich schwer in Wasser, leicht in Ammoniak; zur Neutralisation verbrauchten sie erheblich mehr als die für Schleimsäure berechnete Menge Alkali.

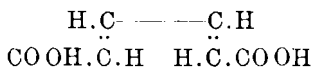
¹⁾ Vergl. E. Fischer und Passmore, B. 22, 2728 [1889].

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung gab mit Calciumacetat 0.03—0.04 g Calciumsalz, aus welchem durch Salzsäure 0.02—0.03 g einer sehr schwer löslichen Säure frei gemacht wurden. Die Säure schmolz bei 218—220° unter Zersetzung, durch Beimischung von Schleimsäure wurde der Schmelzpunkt nicht beeinflusst.

0.04 g der Säure gaben nach der Vorschrift von Malaguti¹⁾ 0.02 g umkrystallisierten Ester vom Schmp. 165—167°, der durch den unveränderten Schmelzpunkt der Mischprobe als Schleimsäurediäthylester erkannt wurde. Auch die Krystallform: gerade abgeschnittene oder spießig zugespitzte, langgestreckte flache Blättchen, größte optische Elastizität parallel der Längsrichtung, stimmte überein. Malaguti fand den Schmelzpunkt des Schleimsäureesters bei 158°, Skraup²⁾ bei 172°. Ein nach der Vorschrift von Malaguti sowie ein nach Skraup über die Chlorcalcium-Verbindung hergestelltes Präparat zeigten übereinstimmend den Schmp. 165—167°.

Von flüchtigen Säuren konnte unter den Oxydationsprodukten der Muconsäure nur Ameisensäure in bekannter Weise nachgewiesen werden.

Da nur Traubensäure, aber keine Mesoweinsäure entsteht, muß die Konfiguration der beiden doppeltegebundenen Kohlenstoffgruppen analog derjenigen der Fumarsäure sein, welche bei der Oxydation Traubensäure gibt, während Maleinsäure Mesoweinsäure liefert. Der Muconsäure kommt mithin die Konfigurationsformel:



zu. Damit steht, wie eine Betrachtung des Modells zeigt, die Bildung von Schleimsäure im Einklang, außerdem ist noch die Entstehung von racemischer Idozuckersäure zu erwarten. Daß diese nicht aufgefunden wurde, ist nicht auffallend, da der größte Teil der Muconsäure weitergehend abgebaut wird und die Isolierung sehr kleiner Mengen von Idozuckersäure nicht so einfach ist, wie die der schwer löslichen Schleimsäure. Es gelang jedoch, das Auftreten von Idozuckersäure zunächst wenigstens wahrscheinlich zu machen, als die Oxydation der Muconsäure nach der vortrefflichen, von K. A. Hofmann³⁾ gegebenen Vorschrift für die Oxydation von Fumarsäure und Maleinsäure ausgeführt wurde, wobei zugleich reichliche Mengen von Schleimsäure erhalten wurden.

2.84 g Muconsäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, die Lösung auf 60 ccm verdünnt, auf 40° erwärmt, etwas Eisessig bis zur deutlich sauren Reaktion, 6 g chloresäures Natrium und 0.015 g

¹⁾ A. ch. [2] 63, 86.

²⁾ M. 14, 472.

³⁾ B. 46, 1667 [1913].

Osmiumtetroxyd zugesetzt und 10 Stunden bei 40° gehalten. Eine geringe Menge ausgeschiedener Kryställchen ging bald in Lösung. Alsdann wurde die Lösung in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit 8–10 ccm Wasser gründlich verrieben, das, einmal ausgeschieden, sehr schwer lösliche schleimsaure Natrium abgesaugt und mit wenig Wasser gedeckt. Die Menge betrug 1.70 g. Beim Behandeln mit kalter Salzsäure blieben 1.10 g Schleimsäure zurück. Der Schmelzpunkt unter Zersetzung lag bei 220–222° und wurde durch beigemengte Schleimsäure nicht verändert. 0.55 g gaben, nach Malaguti in den Äthylester übergeführt, 0.54 g Ester, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des Schleimsäureesters zeigte und bei 166–168° schmolz. Das Gemisch mit Schleimsäureester schmolz bei derselben Temperatur.

Das mit Ammoniak neutralisierte Filtrat vom schleimsauren Natrium schied mit Chlorcalcium 0.9 g Calciumsalze ab. Beim Behandeln derselben mit 4 ccm 10-prozentiger Salzsäure blieben 0.5 g eines Gemisches von Schleimsäure und oxalsaurem Calcium zurück. Das Filtrat gab beim Neutralisieren mit Ammoniak 0.1 g Niederschlag. Bei nochmaliger Behandlung mit wenig verdünnter Salzsäure blieb noch etwas ungelöstes zurück, aus dem Filtrat wurden durch Neutralisation mit Ammoniak 0.065 g Calciumsalze erhalten. Um daraus Idozuckersäure zu isolieren¹⁾, wurde das Salz in eine heiße Lösung von 0.17 g Kupfernitrat in 0.68 g Wasser eingetragen. Beim Umrühren erfolgte sofort fast völlige Lösung, die rasch abgesaugte Lösung ging trübe durchs Filter und schied beim Erkalten 0.46 g eines hellblauen Kupfersalzes in kleinen, kurzen, schön ausgebildeten Prismen ab.

0.0462 g Subst.: 0.0048 g H₂O bei 120–130°, 0.0147 g CuO.

C₆H₈O₈Cu + 2 H₂O. Ber. H₂O 11.70, CuO 25.89.

Gef. » 10.39, » 31.82.

Vermutlich lag durch Kupferoxalat verunreinigtes, racemisches, idozuckersaures Kupfer vor, das Kupfersalz der aktiven Säuren krystallisiert nach E. Fischer ebenfalls in kurzen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Oxalsaures Kupfer bildet, unter gleichen Umständen hergestellt, ein feines durchs Filter gehendes Pulver, traubensaures Kupfer äußerst feine Nadelchen. Kupferoxalat enthält 10.61 % H₂O und 46.93 % CuO, traubensaures Kupfer 32.15 % CuO, aber 14.54 % H₂O.

Die beschriebene Darstellung der Schleimsäure ist insofern von einigem Belang, als dadurch ein Weg zur vollständigen Synthese der Zucker der Galaktosegruppe gegeben ist.

¹⁾ Vergl. E. Fischer und Fay, B. 28, 1980 [1895].

Durch diese kurze Mitteilung möchte ich meinem Mitarbeiter, Hrn. Dipl.-Ing. G. O. Heyer, der zurzeit im Felde steht, und mir die ungestörte Weiterarbeit nach Beendigung des Krieges sichern.

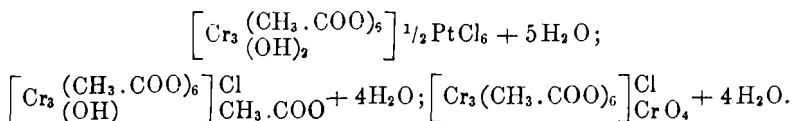
Hannover, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 3. April 1916.

89. R. F. Weinland und Hermann Spanagel: Über Chromibenzoate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. März 1916.)

Daß den grünen und violetten Chromisalzen von Fettsäuren eigentümliche, komplexe, mehrkernige Kationen zugrunde liegen, wurde früher nachgewiesen¹⁾. Dieses Kation besteht bei den grünen Salzen aus 3 Chromatomen und 6 Fettsäureresten und tritt meistens einbasisch, aber auch zwei- und dreibasisch auf; wir erwähnen von dem grünen Hexaacetato-trichromi-Kation das Chloroplatinat, das Chlorid-acetat und das Chlorid-chromat:



Im ersten ist das Kation einbasisch, im zweiten zwei- und im dritten dreibasisch.

Aus der wäßrigen Lösung dieser Salze fällt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromihydroxyd, erst beim Erhitzen zum Sieden scheidet sich dieses allmählich aus.

Die violetten Komplexe sind ärmer an Fettsäure, sie enthalten auf 3 Chromatome nur 5 bzw. 3 Säurereste.

Bis jetzt fand man den grünen Komplex bei den Fettsäuren bis zur Nonylsäure²⁾, die violetten Komplexe bei der Essigsäure³⁾ und Propionsäure⁴⁾.

Die Chromisalze aller dieser Fettsäuren sind wasserlöslich.

Wir haben nun die wasserunlöslichen Chromisalze einer aromatischen Säure, nämlich der Benzoessäure, auf das Vor-

¹⁾ Zuerst bei den Acetaten von dem einen von uns und fast gleichzeitig von A. Werner, B. **41**, 3236 und 3447 [1908].

²⁾ l. c. S. 3450; ferner B. **42**, 2997 [1909]. ³⁾ Z. a. Ch. **75**, 293 [1912].

⁴⁾ Ebenda **69**, 158 [1910].