Temperatur einwirken lassen, und deshalb nicht Aethylidenurethan, sondern Aldehyd und Urethan erhalten.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin;

von

Max Wittenberg.

Die Resultate der Untersuchungen von M. Nencki, N. Sieber und W. Schmid: „Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen“¹⁾ machten es wünschenswerth, auch das Verhalten der mehrbasischen Fettsäuren zu Phenolen bei Gegenwart wasserentziehender Agentien kennen zu lernen.

Von den mehrbasischen Fettsäuren ist die Citronensäure am leichtesten zu beschaffen. Ich habe deshalb zunächst das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Resorcin und conc. Schwefelsäure zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt und gefunden, dass in der That dabei eine Reaction stattfindet, und ein krystallinisches, wohl charakterisirtes Produkt entsteht, welches ich in Folgendem beschreiben will.

Werden ein Theil der bei 150° getrockneten Citronensäure, ein Theil Resorcin und 2,5 Thle. englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben im Oel- oder auf dem Sandbade allmählich erhitzt, so geräth die Schmelze in starkes Schäumen, wobei ausser Wasser hauptsächlich Kohlenoxyd, daneben Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Bei Anwendung von 60 Grm. Citronensäure, 60 Grm. Resorcin und 150 Grm. conc. Schwefelsäure habe ich die Schmelze etwa eine Stunde lang auf 180° erhitzt, bis das Schäumen nachgelassen, und die Schmelze kleinblasig geworden. Bei Anwendung von 15 Grm. Citronensäure genügt ein halbstündiges Erhitzen auf 180°.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 147 ff., 537 ff.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das neue Produkt scheidet sich hierbei als stark braun gefärbte, zum Theil harzige Masse ab. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und der auf Fliesspapier getrocknete Filtrerrückstand mit etwa 3—5proc. Salzsäure ausgezogen. Aus der heiss filtrirten, salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Substanz krystallinisch aus. Die abfiltrirten Krystalle werden durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 15 Proc. der nach der auf S. 128 mitgetheilten Gleichung berechneten Menge.

So lange das entstandene Produkt nicht ganz rein ist, löst es sich in Alkalien mit weinrother Färbung und fluorescirt blaugrün. Ist der Körper ganz rein, so ist die alkalische Lösung farblos und hat eine reine, schön blaue Fluorescenz. Die Substanz krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln. Sie enthält Krystallwasser, welches sie aber schon an der Luft verliert.

Die Elementaranalysen des bei 100°—110° getrockneten Präparates ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{21}H_{18}O_6$ entsprechen.

0,2297 Grm. der Substanz gaben 0,5783 Grm. CO_2 und 0,1022 Grm. H_2O oder 68,65 % C und 4,94 % H.

0,2217 Grm. der Substanz gaben 0,5583 Grm. CO_2 und 0,0983 Grm. H_2O oder 68,67 % C und 4,92 % H.

		Die Verbindung
		$C_{21}H_{18}O_6$ enthält:
I.	II.	
68,65 % C	68,67 % C	68,85 % C
4,94 „ H	4,92 „ H	4,91 „ H
26,41 „ O	26,41 „ O	26,24 „ O

Die Substanz, welche ich wegen ihrer schönen blauen Fluorescenz „Resocyanin“ nennen werde, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in heissem, ziemlich leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. In Capillarröhrchen schmilzt sie bei 185°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalte, alkoholische Lösung des Resocyanins giebt, mit Bromdampf oder Bromwasser im Ueberschusse versetzt, ein

krystallinisches Substitutionsprodukt, das Resocyaninhexabromid, das, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach rosaroth, glänzende Blättchen darstellt. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und schmelzen in Capillarröhrchen bei 250° unter theilweiser Zersetzung. Die lufttrocknen Krystalle verlieren über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht; sie enthalten also kein Krystallwasser.

0,2785 Grm. der Substanz gaben 0,3041 Grm. CO_2 und 0,0451 Grm. H_2O oder 29,78 % C und 1,79 % H.

0,2783 Grm. der Substanz gaben 0,3747 Grm. BrAg , entsprechend 57,29 % Br.

Versuch.	Das Resocyaninhexabromid = $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_6\text{O}_6$ enthält:
29,78 % C	30,00 % C
1,79 „ H	1,43 „ H
57,29 „ Br	57,14 „ Br
— „ O	11,43 „ O

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resocyanin habe ich ein krystallinisches Nitroderivat erhalten, welches ich noch nicht analysirt habe.

Mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt das Resocyanin ein Diacetylderivat, das beim Erkalten der Lösung in langen, atlasglänzenden, weissen Nadeln sich ausscheidet. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Produkt ergab folgende Zahlen:

0,2193 Grm. Substanz gaben 0,5354 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. H_2O oder 66,58 % C und 4,94 % H.

0,2494 Grm. Substanz gaben 0,6071 Grm. CO_2 und 0,1116 Grm. H_2O oder 66,38 % C und 4,97 % H.

I.	II.	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_6$.
66,58 % C	66,38 % C	66,66 % C
4,94 „ H	4,97 „ H	4,88 „ H

Dieses Acetylderivat schmilzt in Capillarröhrchen bei 150° . In Wasser ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether. Von verdünnter Natronlauge in der Kälte wird es nicht gelöst, und erst beim Erwärmen erfolgt die Lösung, jedoch unter Zersetzung.

Betrachtet man nun die Zusammensetzung des Reso-

cyanins und die bei seiner Bildung auftretenden Gase, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das auftretende Kohlenoxyd von der Citronensäure abgespalten wird, und dass die Reaction hier nach folgender Gleichung geschieht:

Das Auftreten von Kohlensäure und schwefliger Säure gehört einer secundären Reaction an, indem ein Theil der Citronensäure zerstört wird, und andererseits das Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur mit SO_3 sich zu CO_2 und SO_2 umsetzt.

Zieht man ferner den Umstand in Betracht, dass das Resocyanin nur zwei, durch Acetyl ersetzbare Hydroxylwasserstoffe enthält, so ergibt sich folgende wahrscheinlichste Structurformel des Resocyanins:

Die Substanz wäre demnach eine Aetherart, entstanden durch Verbindung von drei Resorcinmolekülen mit Propan, (C_3H_8), unter Austritt von 4 Mol. Wasser. Eine andere mögliche Structurformel des Resocyanins wäre folgende:

Der Umstand aber, dass nur zwei Wasserstoffe des Resocyanins durch Acetyl ersetzbar sind, spricht zu Gunsten der ersten Annahme.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung des Resocyanins, sowie in der eingangs angedeuteten Richtung beschäftigt und hoffe, bald weitere Resultate mittheilen zu können.

Nencki's Laboratorium in Bern, im Juni 1881.