umgewandelt werden, so beabsichtigen wir auch das Schicksal der Kohlenwasserstoffe im Organismus in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

472. P. Hunäus: Beiträge zur Kenntniss der Citronensäure und Aconitsäure.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 27. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der Citronensäure habe ich einige Thatsachen beobachtet, die ich glaube der Gesellschaft mittheilen zu sollen, wenn auch die Untersuchung, deren Gedankengang mir gestattet sei kurz anzuführen, vorläufig nicht zum Abschluss gelangt ist.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen weit beständiger werden, wenn ihr Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird. Man darf daher annehmen, dass Letztere besonders in den Fällen in höherer Temperatur beständiger sind, wo die Hydroxylgruppe geneigt ist, unter Bildung von doppelter Kohlenstoffverbindung als Wasser auszutreten. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, glaubte ich die Darstellung der Aethylcitronensäure $[C_3H_4(OC_2H_5)(CO_2H)_3]$ versuchen zu sollen. Geling es mir diese zu erhalten, so hoffte ich durch das Studium ihrer Zersetzungsprodukte einen Beitrag zur Kenntniss der Citronensäure liefern zu können. Ich beabsichtigte hauptsächlich die Salze der Aethersäuren mit Aetzkali zusammen zu schmelzen und successive Kohlensäure fort zu nehmen, um so zu einer Oxybuttersäure zu gelangen, in welcher die Stellung der Hydroxylgruppe leicht nachweisbar ist.

Die Darstellung der Aethylcitronensäure konnte nach folgenden Gleichungspaaren gelingen.

Nur I und II habe ich bis jetzt zu realisiren versucht, aber ohne das gewünschte Resultat zu erhalten.

Citronensäuretrimethyläther $C_9H_{14}O_7$

wurde dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Aethylalkohol mit Salzsäuregas unter Erwärmen. Beim Erkalten

schied sich der Aether in harten, dem Milchzucker ähnlichen Krusten aus, die durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten; die Mutterlaugen enthalten neben viel neutralem Aether auch die beiden Säuren, die aber schwer zu trennen sind, da sie nicht fest zu sein scheinen und sich bei der Destillation zersetzen. Die Zersetzungsprodukte wurden noch nicht näher untersucht. Auch eine Trennung der Kalksalze konnte nicht erzielt werden. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt der Aether in wohl ausgebildeten, triklinen Krystallen, die bei 78.5 bis 79° schmelzen. Der Aether siedet bei 283 bis 287° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Aconisäuretrimethyläther 270 bis 273°; andere Zersetzungsprodukte treten nicht auf. Beim Kochen mit Wasser wird der Aether verseift. Um die sauren Aether zu erhalten, wurde der neutrale mit berechneten Mengen von Aetzkali gekocht, wobei die Verseifung stets vollständig war. Neben unzersetztem Aether wurde nur neutrales citronensaures Kalium erhalten.

Acetylcitronensäuretrimethyläther $C_{11}H_{16}O_8$

wurde durch Erhitzen von Citronensäuremethyläther mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler als farblose, bei 280 bis 282° siedende Flüssigkeit erhalten.

Monochlortricarballylsäuretrimethyläther $C_9H_{13}ClO_6$.

Ein Molekül Citronensäuremethyläther und ein Molekül Phosphor-pentachlorid wurden unter Abkühlen zusammengebracht, nach beendeter Reaction wurde in Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und verdunstet. Es blieb ein farbloses, dickflüssiges Oel zurück, das beim Erwärmen Salzsäure abspaltet und in bei 270 bis 272° siedenden Aconitsäuremethyläther übergeht. Um den so erhaltenen Aether mit Aconitsäuremethyläther vergleichen zu können, stellte ich mir letzteren dar, indem ich eine Lösung von Aconitsäure in Methylalkohol mit Salzsäure sättigte. Der erhaltene Aether siedet bei 270 bis 271°.

Versuche der Darstellung der Aethylcitronensäure.

1) Acetylcitronensäuremethyläther wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat am Rückflusskühler gekocht. Nach zweistündigem Kochen wurde vom essigsauren Natrium abfiltrirt und der Alkohol verdunstet; es hinterblieb eine dickflüssige Masse, die bei tagelangem Stehen über Schwefelsäure nichts Festes ausschied. Sie wurde deshalb in alkoholischer Lösung mit Aetzkali verseift und mit concentrirter Salzsäure übersättigt; aus der alkoholischen Lösung krystallisirte die Säure in körnigen Krystall-

¹⁾ Bei einem Versuch, der mit ätherbernsteinsaurem Kalium ausgeführt wurde, konnte die Bildung von Propionsäure mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden.

massen die bei 139 bis 141° schmolzen. Eine Verbrennung gab ziemlich gute Zahlen für Aconitsäure.

2) 10 Gr. Citronensäuremethyläther wurden auf dem Wasserbade geschmolzen und 1 Gr. Natrium zugefügt. Es trat energische Reaction ein, die Masse färbte sich braun und Wasserstoff entwich. Als kein Wasserstoff mehr entwich, wurde mit überschüssigem Bromäthyl gekocht. Aus dem Reactionsprodukte konnten mit Aether nur harzartige Produkte ausgezogen werden; im Rückstande war Bromnatrium.

Um auch noch von anderer Seite Aufschluss über die Constitution der Citronensäure zu erhalten, habe ich die Additionsfähigkeit der Aconitsäure gegen Brom und Bromwasserstoff in Untersuchung gezogen. Wird Aconitsäure mit Brom auf 100° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms und es resultirt eine dickflüssige Masse, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Wird der Bromwasserstoff mit überschüssigem Silbernitrat entfernt und das Filtrat erwärmt, so tritt nochmals eine Fällung von Bromsilber ein. Wird die Aconitsäure aber bei Gegenwart von Wasser auf 100° erhitzt, so geht die Reaction weiter. Beim Oeffnen der Rohre entweicht Kohlensäure und Bromwasserstoff. In der wässrigen Lösung ist neben Bromwasserstoff eine bromhaltige Säure, die beim Kochen mit kohlensaurem Natrium ihr Brom abgibt. Eine Analyse des Kupfersalzes der bromfreien Säure stimmt annähernd auf Aconsäure. Ich glaube daher mit einem gewissen Vorbehalt annehmen zu dürfen, dass die Reactionen in folgendem Sinne verlaufen.

Die Aconitsäure stellte ich auf einem Wege dar, der mir zur Darstellung im Grösseren sehr empfehlenswerth scheint. Ich erhitzte Citronensäure im Paraffinbade auf 140° und leitete Salzsäuregas durch. Nach eintägigem Einleiten löste ich in wenig Wasser, dampfte zur Trockne ein und verfuhr dann wie Pawolleck Ann. Ch. u. Ph. 178,

154 angiebt. Es wurden so leicht grössere Mengen von Säure rein erhalten.

Die hier mitgetheilten Versuche beabsichtigte ich fortzusetzen.

Bonn, Sommersemester 1876.

473. Arthur Michael und Thomas H. Norton: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCV.)

Seit den ersten Versuchen Stenhouse's¹⁾ über die Einwirkung des einfachen Chlorjods auf organische Verbindungen, ist wenig mit diesem für die Darstellung der Jodverbindungen so gut geeigneten Reagens gearbeitet worden.

In der Hoffnung den Körper $C_6HJ_3(O)_2$ zu erhalten, untersuchten wir die Einwirkung des Chlorjods auf eine wässrige Lösung von Resorcin. Das Chlorjod wurde nach der bekannten Methode dargestellt, durch Einleiten von Chlor in eine Jod enthaltende Flasche bis die Masse flüssig geworden war, und nachherige Destillation. Die Lösung des Chlorjods in Wasser, obgleich den Vorthail bietend, das kein freies Jod anwesend ist, schien nicht so gute Resultate zu geben wie die braune, dicke, durch Destillation gewonnene Flüssigkeit.

Das Resorcin wird in viel Wasser aufgelöst, und in der Kälte das Chlorjod tropfenweise hineingegossen. Wie bei der Darstellung des Trijodorcins findet zuerst eine röthliche Färbung der Lösung statt, die wahrscheinlich durch die Bildung eines Zwischenprodukts veranlasst wird. Zunächst fällt das $C_6HJ_3(O)_2$ hinunter, als ein flockiger Niederschlag, der nach Umschütteln und Umrühren sich auf dem Boden als ein schweres rosenrothes Pulver sammelt. Endlich wird ein Punkt erreicht, wo ein weiterer Zusatz des Chlorjods nur seine Ausscheidung von Jod hervorbringt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und alsdann in Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Bei der nachherigen Filtration bleibt ein brauner Körper zurück, der in Alkohol leicht löslich, aber nicht daraus zu krystallisiren ist, und dessen Schmelzpunkt über 350^0 liegt. Aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt das Trijodresorcin beim Eindampfen in langen rosenrothen Nadeln aus, die durch Wiederholung der Operation oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit einer Jodkalium-Lösung oder Thierkohle ganz frei von Jod zu erhalten sind.

Zwei Analysen der so bereiteten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben die Formel $C_6HJ_3(O)_2$.

Die Krystalle schmelzen bei 145^0 (uncorr.), und bei 190^0 treten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 210.