- 8) Zur Auffindung von geringen Mengen von Kohle durch Bildung von kohlensaurem Kali mittelst Schmelzen mit Salpeter, ist ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden, da sich bei einem Ueberschuss von Salpeter kein kohlensaures, sondern nur salpetrigsaures Kali bildet.

XII.

Ueber die Einwirkung der Bernsteinsäure und Citronensäure auf Glycerin.

Von

Dr. J. M. van Bemmelen,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Gröningen.

Aus den schönen Untersuchungen Berthelot's über die künstliche Darstellung von neutralen Fetten, hat sich ergeben, dass die einbasischen Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_4$ durch längere Erhitzung in verschlossenen Röhren mit dem Glycerin verbunden werden, unter Austreibung von zwei bis sechs Aequiv. Wasser. Von anderen einbasischen Säuren hat Berthelot auch mit der Benzoësäure das Benzoycin dargestellt.

Dagegen ist von der Wirkung der zweibasischen und dreibasischen Säuren auf Glycerin nur wenig bekannt. Die Oxalsäure vermochte Berthelot damit nicht zu vereinigen; sie spaltet sich dabei in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welches letztere, unter dem Einflusse des Glycerins, mit Wasser Ameisensäure bildet. Von der Existenz eines Sebins und Camphorins hat er nur kurze und unvollständige Angaben mitgetheilt.

Von der Weinsteinsäure giebt er an, dass sie wie die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und Salzsäure die Vereinigung der einbasischen Säuren mit Glycerin erleichtert und beschleunigt; dass jedoch der neuentstandene Körper eine nachweisbare Menge dieser Säure chemisch gebunden

enthält. Berzelius hat schon vor längerer Zeit eine Glycerin-Weinsäure beschrieben, die durch Erhitzung der Weinsteinsäure mit Glycerin auf 150° entsteht, wobei Wasser ausgetrieben wird. Sie soll sich mit Basen zu Salzen verbinden. Diese Säure stellt eine weiche Masse dar, die im erwärmten Zustande sich zu langen Fäden ziehen lässt, an der feuchten Luft bald zerfließt und durch Wasser zersetzt wird. Ihre Salze sind wahrscheinlich nicht rein, das heist frei von dem weinsteinsäuren Salze erhalten worden; auch sind sie noch nicht analysirt. Die Zusammensetzung der Verbindungen, welche Glycerin mit den zweibasischen organischen Säuren bildet, ist also bis jetzt noch unbekannt.

Wenn man die Ansichten Gerhardt's über die Constitution der organischen Körper auf die von Berthelot dargestellten Verbindungen anwendet, wie es schon Limpricht in seinem Grundriss der organischen Chemie gethan hat, so lassen sie sich betrachten wie Glycerin, worin ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff, durch eben so viele Aequivalente des Radikals der organischen Säure vertreten sind. Die Mono-, Di- und Tri-Stearine müssen dann also geschrieben werden:

Gegen diese Annahme streiten zwar die Formeln, die durch Berthelot für die meisten Di-Verbindungen aufgestellt sind; diese gehören aber zu denjenigen, wo die Differenz zwischen den Resultaten der Analyse und den von den Formeln geforderten Zahlen am grössten ist.

Wenn diese Ansicht die wahre ist, und das Glycerin drei vertretbare Aequivalente Wasserstoff besitzt, so lässt sich erwarten, dass in seinen Verbindungen mit zwei- und dreibasischen Säuren zwei und drei Aequivalente Wasser-

stoff durch das zwei- und dreibasische Radikal dieser Säuren vertreten werden; so müsste sich zum Beispiel das *Succinin* aus Bernsteinsäure und Glycerin also bilden:

und das *Citrin*, aus Citronensäure und Glycerin, also:

Im Succinin ist weiter noch ein Aequivalent Wasserstoff übrig, an dessen Stelle vielleicht noch das Radikal einer einbasischen Säure einzubringen ist, so dass zum Beispiel aus dem Succinin und der Benzoësäure sich erhalten lässt das *Benzo-Succinin*:

Es ist auch möglich, dass dieses dritte Aequivalent Wasserstoff durch ein Metall vertretbar ist, wodurch ein glycerin-bernsteinsaures Salz entstehen sollte.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, habe ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. van Kerckhoff und durch dessen Rath unterstützt, folgende Versuche zur Bildung dieser Verbindungen angestellt.

I.

Succinin.

Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin wurden in einer Retorte zusammengemischt, so dass auf ein Aeq. der Säure mehr als ein Aeq. Glycerin sich vorfand, und bis 130° C. erhitzt. Sie schmolzen bald zusammen; Wasser wurde ausgetrieben und es blieb beim Erkalten ein dunkelbrauner dicker Syrup zurück. Dieser löste sich bald in Wasser und in Weingeist, war unlöslich in Aether. Er bildete nur eine sehr lose Verbindung zwischen der Säure und dem Glycerin, wenn überhaupt eine Verbindung angenommen werden konnte.

Als der Syrup erhitzt wurde, entwickelten sich fort-dauernd Blasen von Wasserdampf. Entwicklung eines beständigen Gases konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Die Erhitzung wurde auf 200—220° C. getrieben und mehrere Stunden fortgesetzt. Dies war also eine Temperatur, nahe an derjenigen, wobei die Bernsteinsäure anfängt, zu sublimiren. Im Halse der Retorte condensirte sich im Anfange nur Wasser, am Ende aber auch Glycerin.

Die Masse in der Retorte war jetzt sehr hart und zähe geworden und hatte allen sauren Geschmack verloren. Ihre Farbe war schwarzbraun; in dünnen Schichten erschien sie nur wenig gefärbt. Diese Materie (A) zeigte folgende Eigenschaften:

Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Wenn sie längere Zeit mit Alkalien in Berührung ist, so löst sie sich ganz auf, schneller beim Erhitzen.

Wenn sie mit Wasser und Alkohol gekocht wird, so löst sie sich sehr langsam unter Zersetzung auf. Die farblosen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten einen fast farblosen Syrup, der durch Erhitzen wieder den nämlichen Stoff zu liefern fähig ist, woraus er hervorgegangen ist.

Dass sich Bernsteinsäure und Glycerin bei der Lösung dieses Stoffes unter Aufnahme von Wasser von Neuem bildeten, wurde durch die Zersetzung mit Hülfe von Bleioxyd erwiesen. Wenn man ihn nämlich eine Zeit lang mit einem Uebermaasse von Bleioxyd in Wasser kochte, trat allmählich Zersetzung ein und es entstand ein weisser Niederschlag (a).

Dieser Niederschlag (a) mit dem noch übrigen Bleioxyd von der Flüssigkeit (b) getrennt, ausgesüsst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine wässrige Lösung, die beim Verdunsten einen weissen krystallisirten Rückstand hinterliess. Die Krystallform war die der Bernsteinsäure. Eine andere flüchtige Säure war darin nicht vorhanden. Beim Erhitzen schmolz und sublimirte sie eben wie Bernsteinsäure, und ihre wässrige Lösung erzeugte mit Eisenchlorid den charakteristischen rothen Niederschlag.

Die Flüssigkeit (b) wurde bis zur Trockne verdampft, wobei sich fortwährend weisse Krystalle absetzten, welche unter dem Mikroskope die Form von Oktaëdern zeigten. Der Rückstand wurde mit starkem Alkohol gemischt und einige Zeit in einer verschlossenen Flasche bei Seite gestellt, weil sich das Ungelöste nur langsam abschied. In der alkoholischen Lösung erzeugte Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag von Schwefelblei; als dieser abfiltrirt war, hinterliess sie einen Syrup, der einen süssen Geschmack besass. Durch diese Eigenschaft, wie dadurch, dass es Bleioxyd gelöst hatte, verhielt es sich also wie Glycerin.

Der weisse krystallinische Stoff, der sich in Alkohol nicht gelöst hatte, wurde mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt. Von dem Schwefelblei getrennt, gab die wässrige Lösung einen Rückstand, der sich ganz wie der obige in a) wie reine Bernsteinsäure verhielt.

Durch die Verseifung des Stoffes (A) mit Bleioxyd waren also die Bernsteinsäure und das Glycerin wieder hergestellt worden. Dass das bernsteinsaure Bleioxyd dabei zum kleineren Theil in Wasser gelöst geblieben war, wiewohl dieses Salz fast unlöslich in Wasser ist, scheint mir der Anwesenheit des Glycerins zugeschrieben werden zu müssen.

Wenn nämlich Bernsteinsäure und Bleioxyd mit Wasser zusammen gekocht werden, bis die saure Reaction der Lösung aufgehört hat, so giebt diese nur einen sehr geringen Rückstand von bernsteinsaurem Bleioxyd. Wenn dagegen Bernsteinsäure, Bleioxyd und Glycerin eben so lange in Wasser erhitzt werden, so wird aus der Lösung ein Syrup von Glycerin erhalten, worin sich die nämlichen obenerwähnten oktaëdrischen Krystalle vorfinden.

Es lässt sich also wohl annehmen, dass Glycerin auf diese Weise bernsteinsaures Bleioxyd zu lösen vermag; vielleicht bildet sich ein auflösliches glycerin-bernsteinsaures Salz, das sich bei Verdunstung der Lösung zersetzt, denn Wasser löst den durch Abdampfung dieser Lösung erhaltenen Rückstand nicht wieder auf.

Bevor der neuerhaltene Stoff (A) der Elementar-Analyse unterworfen wurde, suchte man ihn möglichst fein zu zertheilen, worauf mit Wasser und Alkohol kurze Zeit ausgekocht wurde, damit sich noch unverbundenes Glycerin, wenn dieses nicht schon ganz abdestillirt war, lösen konnte. Darauf wurde er wieder auf 200° erhitzt. Bei 100° war fast alles anhängende Wasser ausgetrieben. Bei 160° entwich noch eine geringe Menge davon.

I. 5389 Grm. mit Kupferoxyd, zuletzt in einem Strom Sauerstoff verbrannt, gaben 0,9547 Grm. Kohlensäure und 0,2867 Grm. Wasser.

II. 0,5725 Grm. gaben 1,0185 Grm. Kohlensäure und 0,2965 Grm. Wasser.

III. 0,5327 Grm. gaben 0,9477 Grm. Kohlensäure und 0,2743 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	48,30	48,52	48,52
Wasserstoff	5,91	5,75	5,72
Sauerstoff	45,79	45,73	45,76

welche zu der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ führen:

C_{14}	48,28
H_{10}	5,75
O_{10}	45,97

Dass der Kohlenstoffgehalt ein wenig zu hoch ist, hat gewiss keine andere Ursache, als dass das Uebermaass von Glycerin nicht ganz unzersetzt abdestillirt werden kann, wodurch eine sehr geringe Menge des Rückstandes, welche sich bei Destillation des Glycerins bildet, die untersuchte Substanz verunreinigte.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ aber differirt von der Summe der Formeln der Bernsteinsäure und des Glycerins nur um ein minus von vier Aeq. Wasser, so dass die Bildung der untersuchten Substanz sich also darstellen lässt:

Von den drei vertretbaren Wasserstoff-Aequivalenten des Glycerins sind also zwei durch das zweibasische

Radikal der Bernsteinsäure vertreten; und die untersuchte Substanz kann also gewiss als das *Succinin* betrachtet werden.

II.

Benzosuccinin.

Ein Gemenge von 1 Aeq. Bernsteinsäure, 1 Aeq. Benzoësäure und mehr als 1 Aeq. Glycerin wurde in eine Retorte gebracht und in einem Oelbade erhitzt.

Es destillirte Wasser über und bei 140° bekleidete sich der Hals der Retorte mit Benzoësäure. Als die heftige Entwicklung der Wasserdämpfe aufgehört hatte, wurde die Temperatur bis 200° gesteigert.

Im Destillat war nur Benzoësäure, keine Bernsteinsäure nachzuweisen. Eine neue Menge Benzoësäure wurde zugefügt, und die Erhitzung auf 200° noch mehrere Stunden fortgesetzt, bis keine Benzoësäure mehr sublimirte.

Der Rückstand in der Retorte bildete jetzt eine dickflüssige, schwarze Masse, die beim Erkalten zu einer zähen elastischen Substanz erstarrte, und sich dann in Fäden ziehen liess.

Sie war in Aether, Alkohol, Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Wasser wurde sie langsam zersetzt. Wenn man sie mit Alkohol kochte, wurde dieser trübe, beim Stehen aber wieder klar, und die braune Substanz setzte sich ab. Dabei wurde sie wieder langsam zersetzt, denn das Wasser und der Weingeist, die übrigens ganz farblos waren, hinterliessen beim Verdunsten einen dicken Syrup, wie von Succinin, woraus beim ferneren Erhitzen Benzoësäure sublimirte.

Wird die Substanz mit Salzsäure gekocht, so schmilzt sie und schwimmt oben auf der Flüssigkeit wie ein dicker Oeltropfen. Sie löst sich aber bald unter Zersetzung auf. In concentrirter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen sogleich gelöst; die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun.

Beim Kochen mit Aetzkali löst sich die Substanz ziemlich rasch zu einer braunen Flüssigkeit auf. Salz-

säure schlägt daraus Benzoësäure nieder. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit erzeugte Chlorbarium nach Zusatz von Ammon und Alkohol einen weissen Niederschlag. Diese Eigenschaft gehört der Bernsteinsäure an, sie unterscheidet sich dadurch von der Benzoësäure. Wird die Substanz mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickelt sich der Geruch des Acroleins sehr stark.

Benzoësäure, Bernsteinsäure und Glycerin oder die Radikale derselben waren diesen Reactionen gemäss in der Substanz enthalten.

Bei der Erhitzung von Bernsteinsäure und Benzoësäure mit Glycerin bildete sich also zuerst Succinin; alle Bernsteinsäure wurde zurückgehalten, die Benzoësäure aber wurde nur allmählich unter Austreibung von Wasser gebunden.

Es lässt sich erwarten, dass auf diese Weise das *Benzosuccinin* oder eine Substanz, deren Zusammensetzung zwischen denen des Succinins und des Benzosuccinins die Mitte hält, erhalten war.

Bevor sie jedoch der Analyse unterworfen wurde, wurde sie kurze Zeit mit Wasser und Alkohol gekocht, und als diese Flüssigkeiten abgegossen waren, rasch getrocknet, mit Alkohol nachgespült und wieder auf 200° erhitzt. Da sie noch heiss war, wurde sie auf einem gläsernen Schiffchen ausgebreitet (sie haftete nach dem Erkalten an dem Glase fest), dieses sogleich unter den Exsiccator gestellt und später, nachdem es gewogen war, in die Verbrennungsröhre eingeführt.

0,4101 Grm. lieferten 0,8612 Grm. Kohlensäure und 0,2001 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten:

Kohlenstoff	57,27
Wasserstoff	5,42
Sauerstoff	37,31

Die Formel des Benzosuccinins:

erfordert aber:

Kohlenstoff	60,43
Wasserstoff	5,03
Sauerstoff	34,53

Die Zusammensetzung der analysirten Substanz nähert sich also der des Benzosuccinins. Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt und zu hohe Wasserstoffgehalt weisen dahin, dass das dritte Atom Wasserstoff im Glycerin noch nicht ganz durch das Radikal Benzoyl vertreten war.

Es wurden weiter 1 Aeq. Bernsteinsäure, nur sehr wenig mehr als 1 Aeq. Glycerin und ein Uebermaass von Benzoësäure auf dieselbe Weise bis 200° erhitzt. Diese Temperatur wurde wohl 40 Stunden erhalten und die Benzoësäure, welche sublimirte, mehrmals ersetzt. Was sich sublimirte, wurde so gut als möglich gewogen, woraus sich ergab, dass am Ende, als sich kein Wasser mehr condensirte, 1 Aeq. Benzoësäure ungefähr gebunden war. Dass die Benzoësäure nur langsam aufgenommen wurde, bewies die fortwährende Austreibung von Wasser.

Es lässt sich wohl annehmen, dass sich kein Benzoycin aus dem geringen Uebermaasse des Glycerins mit der überschüssigen Benzoësäure gebildet hat; diese muss schon abdestillirt worden sein, bevor der Contact derselben mit Benzoësäure lange genug gedauert hatte.

Die erhaltene schwarze Masse, die übrigens mit der erstbereiteten Substanz im Aeussern übereinkam, wurde in einem offenen Glase erhitzt, bis aller Geruch nach Benzoësäure verschwunden war, und analysirt, wie oben beschrieben ist:

II. 0,5685 Grm. gaben 1,2398 Grm. Kohlensäure und 0,2619 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Kohlenstoff	59,48
Wasserstoff	5,11
Sauerstoff	35,41

Durch die längere Digestion des Gemenges mit Benzoësäure war also eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung sich der des Benzosuccinins bedeutend genähert hat.

Dieselbe Substanz, die zu dieser Analyse gedient hatte, wurde daher nochmals einige Stunden mit einem Ueber-

maasse von Benzoësäure, die einige Male erneuert wurde, auf 200° C. erhitzt, und als zuletzt keine Säure mehr sublimirte, aufs Neue der Analyse unterworfen.

III. 0,5279 Grm. gaben 1,1754 Grm. Kohlensäure und 0,2428 Grm. Wasser.

Kohlenstoff	60,71
Wasserstoff	5,11
Sauerstoff	34,18

Wenn wir also die Analysen der drei erhaltenen Substanzen mit der berechneten Zusammensetzung des Succinins und Benzosuccinins vergleichen und dabei auf ihre Darstellung Rücksicht nehmen, so scheint mir die allmähliche Bildung des Benzosuccins aus dem Succinin erwiesen.

	Succinin. $C_{11}H_{10}O_{10}$	Benzosuccinin. $C_{23}H_{14}O_{12}$	Gefunden.		
			I.	II.	III.
Kohlenstoff	48,28	60,43	57,3	59,48	60,71
Wasserstoff	5,75	5,03	5,4	5,11	5,11
Sauerstoff	45,97	34,53	37,41	35,41	34,18

III.

Citrin.

Ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirter Citronensäure und einem Uebermaasse von Glycerin wurde in einer Retorte im Oelbade erhitzt. Bei 100° war alles zu einer dünnen Flüssigkeit geschmolzen und Wasserdämpfe entwickelten sich. Als die Temperatur darauf bis 160° gesteigert war, wurde die Consistenz der Masse mehr und mehr syrupartig; bald blähte sie sich auf und verlor allmählich allen sauren Geschmack. Eine anderweitige Gasentwicklung als von Wasserdämpfen konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Im Destillat befand sich keine Itaconsäure. Nachdem die Temperatur mehrere Stunden auf 160 — 170° C. erhalten war und die Austreibung von Wasser aufhörte, bildete der Rückstand in der Retorte eine sehr harte und zähe, gelbbraun gefärbte und poröse Substanz. Sie war vom Glase nicht zu lösen und nur sehr beschwerlich zu pulverisiren. Bei 200° hatte sie dieselbe Consistenz, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das feine Pulver war weiss. Es wurde an der Luft allmählich weicher. In Wasser, Alkohol, Aether löste es sich nicht. Mit kaltem Wasser längere Zeit in Berührung,

theilte es diesem keine saure Reaction mit. Wenn es mit Wasser und Alkohol gekocht wird, so hinterlassen diese einen dicken sauren Syrup, der beim Erhitzen wieder fest wird; es wird also diese Substanz gleichfalls auf diese Weise langsam zersetzt.

Das grobe Pulver wurde mit Alkohol eine kurze Zeit ausgekocht, damit ausgewaschen, rasch getrocknet und in einem Strome trockner Luft wieder bis 170° erhitzt. Da Glycerin bei dieser Temperatur anfang, sich zu verflüchtigen, wurde die Erhitzung nicht weiter fortgesetzt.

I. 0,5162 Grm. gaben 0,8426 Grm. Kohlensäure und 0,2517 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung auf 100 Theile:

Kohlenstoff	44,51
Wasserstoff	5,41
Sauerstoff	50,08

Da keine Gasentwicklung stattgefunden und das weisse Pulver auch durch die Digestion mit Alkohol sich nicht geändert hatte, so musste aller Kohlenstoff von der Citronensäure und von dem Glycerin darin enthalten sein.

Obige Procente stimmen aber sehr gut mit der Formel $C_{24}H_{18}O_{10}$ überein. Diese erfordert auf 100 Theile:

Kohlenstoff	44,71
Wasserstoff	5,59
Sauerstoff	49,70

und die Bildung der Substanz lässt sich dann durch die folgende Gleichung vorstellen:

Demgemäss würde sie als ein doppeltes Aequivalent Glycerin zu betrachten sein, worin 3 Aeq Wasserstoff durch 1 Aeq Citryl vertreten sind. Dies wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sich bei längerem Erhitzen auf $180-190^{\circ}$ Glycerin daraus verflüchtigt.

Um diese Annahme näher zu prüfen, wurden 1 Aeq Citronensäure und so viel Glycerin, dass die Menge nur

sehr wenig mehr betrug, als 2 Aeq. zusammen gemischt, und auf dieselbe Weise wie oben erhitzt. Als nach mehreren Stunden die Austreibung von Wasser aufhörte und die des Glycerins anging, wurde die Masse gepulvert, mit Alkohol ausgekocht, rasch getrocknet und bis auf 170° in einem Luftstrome erhitzt, aber nur sehr kurz, um allem weiteren Verlust von Glycerin vorzubeugen und dann analysirt. Das Pulver sah nicht so weiss aus, als das der vorigen Bereitung.

In Kali löste es sich beim Stehen auf, rasch bei Erhitzung. Diese Lösung wurde mit Bleizucker versetzt. Es entstand ein starker weisser Niederschlag, wie von citronensaurem Bleioxyd. Dieser liefert nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine saure wässrige Lösung. Kalkwasser erzeugt damit in der Kälte keinen, beim Sieden einen sehr starken Niederschlag, der beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Bei Zusatz eines Ueberschusses von Bleizuckerlösung entsteht ein weisser Niederschlag, der durch Ammon sogleich gelöst wird. Es war also durch Lösung der Substanz in Kali die Citronensäure hergestellt und mit Bestimmtheit nachgewiesen worden.

Um auch das Glycerin darin nachzuweisen, wurde sie mit Bleioxyd in Wasser gekocht. Da sie sich nur sehr langsam dabei zersetzte, wurde etwas Ammon zugefügt. Als die Substanz verschwunden war, wurde der weisse Niederschlag, der sich dabei gebildet hatte, abfiltrirt (a), die Lösung (b) auf dem Wasserbade verdunstet.

Der Niederschlag (a) durch Schwefelwasserstoff zersetzt gab eine Lösung, die nach Einengung einen sauren Syrup hinterliess, der sich obigen Reactionen gemäss als Citronensäure verhielt. Die wässrige Lösung (b) hinterliess einen krystallinischen Rückstand. Dieser wurde mit Alkohol digerirt. Ungelöst blieb eine weisse Substanz, die sich wieder als citronensaures Bleioxyd ergab. Die alkoholische Lösung aber war noch sehr sauer. Sie wurde daher mit Bleiessig versetzt. Der dadurch entstandene starke Niederschlag erwies sich bei der Untersuchung als citronensaures Bleioxyd. Die davon abfiltrirte Lösung, mit

Schwefelwasserstoff gesättigt und vom Schwefelblei getrennt, lieferte nach Austreibung der Essigsäure einen farblosen Syrup, wie von Glycerin, der aber noch nicht frei von Citronensäure war, wodurch der süsse Geschmack des Glycerins nicht deutlich genug hervortrat. Beim Erhitzen desselben mit etwas wasserfreier Phosphorsäure entwickelte sich ein starker Geruch von Acrolein, so dass auch die Anwesenheit des Glycerins dargethan war.

Salzsäure löst die Substanz beim Kochen ziemlich rasch auf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie sogleich beim Erwärmen, aber die Flüssigkeit wird dunkelbraun gefärbt.

II. 0,5970 Grm. dieser Substanz lieferten 0,9885 Grm. Kohlensäure und 0,2977 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen die Procente:

Kohlenstoff	45,13
Wasserstoff	5,53
Sauerstoff	49,34

Sie hat also die gleiche Zusammensetzung, als die vorhergehende. Da sie sich genau aus 1 Aeq. Citronensäure und 2 Aequiv. Glycerin gebildet hatte und da sie bei weiterem Erhitzen auf 170° anhaltend Glycerin verliert, so lässt sich wohl annehmen, dass die Formel dieser Verbindung diese ist:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₂₄	44,71	44,51	45,13
H ₁₈	5,59	5,41	5,53
O ₂₀	49,70	50,08	49,34

Ich schlage für diesen Körper den Namen Citrodiglycerin vor.*)

*) Die Verbindung von Aconitsäure und Glycerin, Aconitin, $\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \end{array}} \right\} \text{O}_4$, welche sich vielleicht dabei bilden konnte, wurde eine von den Resultaten der Analysen sehr abweichende Zusammensetzung haben:

C ₁₈	50,99
H ₈	3,77
O ₁₂	45,34

In der Absicht, eine Verbindung von einem Aequiv. Citronensäure mit einem Aequiv. Glycerin, also das Citro-Monoglycerin zu erhalten, wurden gleiche Aequivalente von beiden abgewogen. Da aber das Glycerin nicht mit voller Gewissheit wasserfrei zu bekommen ist, und also bei einem Uebermaasse von Citronensäure sich aus dieser Aconitsäure und Itaconsäure bilden könnte, so wurde ein Glycerin genommen, welches noch 6 p. C. Wasser enthielt*) (es hatte ein spec. Gewicht von 1,23 und war nach dieser Bestimmung noch eine Stunde in einer Retorte auf 130° erhitzt), so dass allerdings ein geringes Uebermaass vorhanden war. Es war aber dadurch wahrscheinlich, dass eine geringe Menge der vorher beschriebenen Verbindung sich dem neuen Produkte beimischen musste.

Bei Erhitzung im Oelbade schmolzen die Säure und das Glycerin wieder bei 100° zusammen. Die Temperatur wurde nicht höher als auf 160° gesteigert. Alle die nämlichen Erscheinungen, die bei der Bildung des Citro-Diglycerins eintraten, wurden auch hier beobachtet. Als die Erhitzung ungefähr 20 Stunden gedauert hatte, und sich kein neuer Beschlag von Wasser in dem Halse der Retorte mehr zeigte, wurde sie beendet.

Es war eine ausserordentlich harte, lichtgelbe, durchsichtige Masse zurückgeblieben, die am Glase festhaftete und sich davon nicht trennen liess.

Von dem Citro-Diglycerin war sie nur durch sehr viel grössere Härte und lichtere Farbe unterschieden.

An der Luft änderte sie sich nicht, wurde auch nicht weicher. In Wasser blieb die Substanz ungelöst und theilte diesem keine saure Reaction mit. Beim Kochen war auch nach einer Viertelstunde nur eine sehr geringe Menge aufgelöst worden. Salzsäure löst sie in der Wärme nach kurzer Zeit, concentrirte Schwefelsäure sogleich unter Schwärzung der Flüssigkeit.

Durch Behandlung mit Kali und Bleioxyd wurde auf dieselbe Weise, wie bei dem Citro-Diglycerin, Citronensäure

*) Nach Chevreul enthält Glycerin noch 6 p. C. Wasser, wenn es ein spec. Gewicht von 1,252 hat.

und Glycerin aus derselben hergestellt. Es wurden alle die nämlichen Reactionen erhalten.

Die Substanz wurde in dem Zustande eines groben Pulvers analysirt.

I. Sie wurde in einem trocknen Luftstrome auf 160° erhitzt. Bei 100° war Wasser (hygroskopisches) ausgetrieben. Weiter erlitt sie augenscheinlich keine Aenderung.

0,5058 Grm. gaben 0,8225 Grm. Kohlensäure und 0,1958 Grm. Wasser.

II. Das Trocknen dauerte bei 170° nur sehr kurze Zeit.

0,5104 Grm. gaben 0,8370 Grm. Kohlensäure und 0,2116 Grm. Wasser.

III. Das Trocknen bei 185° dauerte zwei Stunden. Die Substanz erhielt dabei am Ende einen Stich ins bräunliche. —

0,4903 Grm. gaben 0,8572 Grm. Kohlensäure und 0,2093 Grm. Wasser.

IV. Die Substanz wurde bei 170° während zwei Stunden getrocknet.

0,4972 Grm. gaben 0,8505 Grm. Kohlensäure und 0,2055 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,35	44,72	47,68	46,64	C ₁₈ 46,96
Wasserstoff	4,30	4,60	4,73	4,58	H ₁₀ 4,34
Sauerstoff	51,35	50,68	47,69	48,78	O ₁₄ 48,71

Nur die letzte Analyse, wobei die Substanz noch auf 170° eine Zeit lang erhitzt war, stimmt mit der Formel C₁₈H₁₀O₁₄ gut überein, welche der Summe der Formeln der Citronensäure und des Glycerins minus 6 Aeq. Wasser gleich ist.

Der Ausdruck der Bildung dieser Substanz, des *Citro-Monoglycerins*, wäre demnach:

Die dritte Analyse giebt einen zu grossen Kohlenstoffgehalt, die Substanz war aber auf 185°, also stärker erhitzt, und hatte sich etwas gebräunt.

Die Wirkung der zweibasischen Bernsteinsäure und dreibasischen Citronensäure auf Glycerin ist also gewiss eine andere als die der Fettsäuren. Diese letzteren verbinden sich damit nur durch längere Berührung, ohne dass eine gegenseitige Auflösung dabei einen Augenblick stattfindet*). Die Verbindungen sind in Alkohol und Aether löslich.

Bei den ersteren hingegen trat schon bei 100 — 120° eine Auflösung ein; es entsteht ein Syrup, Wasser wird ausgetrieben. Wird die Erhitzung in einer Retorte bis 150—200° getrieben, so wird der Syrup dicker und dicker, bis sich nach kurzer Zeit, wenn 4 und 6 Aeq. Wasser ausgetrieben sind, eine feste, ganz neutrale Substanz gebildet hat, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Durch Digestion mit Wasser und Alkohol, besonders in der Siedhitze, wird sie aber allmählich unter Zersetzung gelöst, da die Säure und das Glycerin durch Aufnahme von Wasser wieder hergestellt werden.

Der Unterschied tritt am deutlichsten hervor, wenn die zweibasische Bernsteinsäure und die einbasische Benzoësäure zusammen mit Glycerin erhitzt werden. Zuerst entsteht Succinin; ein Aeq. Glycerin hält ein Aeq. Bernsteinsäure bei einer Temperatur zurück, wobei die Bernsteinsäure sublimirt (235°); die Benzoësäure hingegen, obgleich im Uebermaass vorhanden, wird nur durch längere Erhitzung langsam aufgenommen. Das Succinin verwandelt sich nur allmählich in Benzosuccinin.

Das Benzosuccinin bestätigt die Ansicht Berthelot's, dass Verbindungen bestehen, worin mehr als eine Säure mitgewirkt hat, um ein Aeq. Glycerin zu sättigen**). Er zählt dazu die Verbindungen, welche aus Glycerin und

*) *La glycérine et l'acide demeurent superposés, sans qu'il paraisse y avoir à aucun moment dissolution réciproque. (Berthelot. Ann. de Ch. et de Phys. Tome XLI, p. 221.)*

**) *Tous ces faits semblent indiquer l'existence de combinaisons spéciales, dans lesquelles plusieurs acides différents concourent à saturer un seul équivalent de glycérine; de la même manière que plusieurs équivalents d'un même acide. (Berthelot, p. 305.)*

Fettsäuren, mit Hülfe der Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Weinsäure sich bilden. Davon sind nur einzelne untersucht: Benzochlorhydrin, Acetochlorhydrin, Butyrochlorhydrin, Valero-Dichlorhydrin und Stearochlorhydrin. Allein nur die erste ist von ihm rein dargestellt.

Ist die angenommene Formel für Glycerin die wahre, so muss in den Verbindungen dieser Classe die Summe der durch Säureradikale vertretenen Aequivalente Wasserstoff nicht grösser als drei sein, wie sich schon beim Benzosuccinin ergeben hat.

Ich hoffe, dass ich später Gelegenheit finden werde, diese Untersuchung auch auf Verbindungen von anderen zwei- und dreibasischen Säuren mit Glycerin auszudehnen.

XIII.

Ueber einige Salze des Harnstoffs mit organischen Säuren.

Von

Prof. Dr. **H. Hlasiwetz**
in Innsbruck.

Von den organischen Säuren sind bis jetzt nur die Oxalsäure, Cyanursäure, Lanthanursäure, Isocyanursäure, Harnsäure, Hippursäure und Milchsäure auf ihr Verbindungsvermögen mit dem Harnstoffe untersucht worden.

Von den letzten dreien hat sich die Angabe, dass sie Harnstoffsalze bilden, nicht bestätigt (Pelouze). Die erstgenannten aber stehen, wie man sich ausdrückt, noch so ziemlich auf der Grenzlinie zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, und sind dem Harnstoffe als Cyanverbindungen selbst nahe verwandt, so dass man sich noch fragen konnte, ob er zu den übrigen organischen Säuren dasselbe Verbindungsbestreben zeigt, oder wie weit dieses überhaupt geht. In diesem Betracht habe ich einige