

Vakuum, dann bei 80—90° getrocknet und ist ohne weiteres analysenrein. Man kann sie auch aus verdünnter Essigsäure durch Verdunsten über Natronkalk umkrystallisieren, erzielt dadurch aber keine größere Reinheit.

0.1571 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.2138 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

Gef. C 62.44, 62.82, H 4.74, 4.46.

Der Farbstoff ist jodfrei; Alkoxygruppen enthält er nicht mehr, wie der negative Verlauf der Zeiselschen Bestimmung zeigte. Seine Säurenatur kommt durch seine Löslichkeit in verdünnten wäßrigen Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak zum Ausdruck. Die alkalische Lösungsfarbe ist schön kirschrot, geht aber bald in blutrot und braunorange über; die letztere Färbung bleibt dann selbst gegen kochendes Alkali beständig. Der ursprüngliche, wie der durch Alkali umgewandelte Farbstoff färben die gewöhnlichen Beizen an, die Tonerdebeize, allerdings nicht besonders tief, orange. Hieraus muß man folgern, daß der Salicylsäurerest in dem Farbstoff noch vorhanden ist. Die Fluoreszenz des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure deutet darauf hin, daß auch die Chromongruppe erhalten ist. Die Analysen stimmen auf eine hier sehr wohl mögliche Formel C₂₀H₁₄O₈. Doch empfiehlt es sich, die Aufstellung einer definitiven Formel der weiteren Untersuchung vorzubehalten.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

214. C. Liebermann und H. Truchsäss: Notizen zur Glauko- und Xanthophansäure.

[6. Abhandlung.]

(Eingegangen am 2. April 1909.)

1. Die Salze der Äthylglaukophansäure¹⁾.

Aus den zu hohen Ausbeuten an »Umwandlungsprodukt«, welche uns die Glaukophansäuren geliefert hatten, hatten wir bereits früher²⁾ gefolgert, daß die der Äthylglaukophansäure von Claisen³⁾ zuerteilte Formel C₂₇H₂₆O₁₂ nicht ganz richtig sein dürfte. In Ermangelung anderer Wege hofften wir diese Frage analytisch entscheiden zu können, zumal nachdem nähere Nachforschungen ergeben hatten, daß

¹⁾ Im Folgenden ist, wo nichts anderes bemerkt, unter Glaukophansäure immer Äthylglaukophansäure zu verstehen.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3585 [1907]. ³⁾ Ann. d. Chem. **297**, 45 [1897].

die Glaukophansäure eine ganze Reihe sehr schwer löslicher, schön aussehender Salze liefert. Der große Arbeitsaufwand bei diesen Versuchen ist weniger angenehm als lehrreich gewesen, hat er doch gezeigt, daß wir trotz vielfach angewandeter Kunstgriffe selbst bei Verbindungen mit ausgesprochenem chemischem Charakter (wie Säuren) bei hohen Molekülen zurzeit nicht immer imstande sind, zwischen anscheinend weit von einander abliegenden Formeln zu entscheiden. Auch ist das Ergebnis kein größeres gewesen, als daß die Formel $C_{25}H_{24}O_{11}$ besser als die Claisensche $C_{27}H_{26}O_{12}$ mit allen analytischen Daten übereinstimmt, ohne jedoch auch selbst Anspruch auf absolute Sicherheit erheben zu können. Wenn wir trotzdem unsere Resultate hier zusammenfassen, geschieht es, um späteren Bearbeitern der Glaukophansäure viel Zeit und Mühe zu sparen.

Daß bei Verbindungen mit derartig hohem Molekül und gleichzeitiger Schwerlöslichkeit, die nur die geringsten Konzentrationen einzuhalten gestattet, die üblichen Molekulargewichts-Bestimmungen mit ihren großen Schwankungen unanwendbar sind, wurde von dem einen von uns schon früher hervorgehoben.

Von Salzen waren für unsere Zwecke hauptsächlich nur solche brauchbar, bei welchen die Base ein eigenes, leicht sicher bestimmbares Element, womöglich mit hohem Atomgewicht, wie Brom oder Jod, in die Verbindung einführt. Die Base darf aber bei dem komplizierten Bau der Glaukophansäure auch keine zweite event. wirk-same Funktion ausüben können. So fanden wir anfangs ein sehr schönes, aus den vermischten Benzollösungen der Komponenten kantharidenglänzend ausfallendes Salz der Glaukophansäure mit Bromphenylhydrazin. Es gelang uns aber nicht, hier konstante Zahlen zu erhalten. Offenbar bildete sich hier neben dem Salz eine gewisse Menge Hydrazon und bei einem großen Überschuß von Bromphenylhydrazin sogar eine übrigens äußerlich nicht unterscheidbare Verbindung, welche größtenteils offenbar das Bromphenylhydrazinsalz des Bromphenylhydrazons war, was daraus geschlossen werden mußte, daß nur in diesem einen Fall die Glaukophansäure nahezu zwei Moleküle Base verbrauchte, während sie sich sonst bei diesen Fällungen durchweg als einbasisch erwies.

Die Glaukophansäure ist aber immerhin eine recht schwache Säure; daher konnten nur solche organische Basen Verwendung finden, welche neben der Neigung zur Bildung schwer löslicher Salze noch eine gewisse, genügende Basizität besitzen. So gab *p*-Jodanilin noch eine sehr schöne Salz-fällung, während *p*-Joddimethylanilin kein Salz mehr bildete. Mit dieser schwächeren Säurenatur bei zugleich schwachen Basen ist aber auch eine gewisse Dissoziationsneigung der

Salze selbst in Benzollösung verbunden, wodurch sich leicht die freiwerdende schwer lösliche Glaukophansäure dem Salz beimischen kann und auch ein Umkrystallisieren, ja längeres Auswaschen meist ausgeschlossen ist, wenn man reine Salze erhalten will. Bei dem Umkrystallisieren aus Alkohol hat sich manchmal, z. B. beim Natrium- oder Rubidiumsalm, gezeigt, daß dies ohne Schaden für das Salz ausführbar ist; bei Salzen, namentlich mit organischen Basen, welche stärker zur Dissoziation neigen, ist dies aber meist untunlich, da die freiwerdende Glaukophansäure von siedendem Alkohol sehr stark zersetzt wird und das Salz verunreinigt. Diese Schwierigkeiten nötigten bei der Darstellung der Salze zur größten Vorsicht. Von anorganischen Salzen haben uns das Rubidium- und Caesiumsalm wegen der hohen Atomgewichte dieser Elemente gute Dienste geleistet.

Wie gering im übrigen die Zahlendifferenzen bei selbst recht verschiedenen Formeln der Glaukophansäure sind, und daß etwas größere Unterschiede nur bei Elementen mit hohem Atomgewicht eintreten, dafür hier nur 2 typische Beispiele:

Formeln der Glaukophansäure	der Base	Proz.-Gehalt an				
		C	H	N	Br	J
$C_{27}H_{26}O_{12}$	C_9H_6BrN	57.60	4.27	1.87	10.67	
$C_{25}H_{24}O_{11}$	»	57.63	4.24	1.98	11.29	
$C_{27}H_{26}O_{12}$	C_6H_6JN	52.04	4.20	1.84		16.69
$C_{25}H_{24}O_{11}$	»	51.74	4.17	1.95		17.66

Experimentelles.

Alle benutzten Präparate waren zuvor auf das sorgfältigste gereinigt. Für die Darstellung der Glaukophansäure wurde das glaukophansaure Natrium 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Bei 110° getrocknet, ergab es:

0.2158 g Sbst.: 0.4548 g CO_2 , 0.0873 g H_2O . — 0.2955 g Sbst.: 0.0420 g Na_2SO_4 . — 0.3156 g Sbst.: 0.0437 g Na_2SO_4 .

$C_{25}H_{23}NaO_{11}$. Ber. C 57.45, H 4.40, Na 4.40.

Gef. » 57.48, » 4.50, » 4.60. 4.49.

Das für die Gewinnung von Glaukophansäure aus dem Natriumsalm benutzte Chloroform war vorher sorgfältig von jeder Spur Alkohol befreit worden. Aus der Chloroformlösung wurde die Glaukophansäure durch absoluten Äther gefällt, und dann aus Benzol umkrystallisiert und bei 90° getrocknet.

0.1701 g Sbst.: 0.3726 g CO_2 , 0.0774 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_{11}$. Ber. C 60.00, H 4.80.

Gef. » 59.74, » 5.06.

Glaukophansaures *p*-Bromanilin, $C_{25}H_{24}O_{11} \cdot C_6H_6NBr$.

Die Benzollösungen beider Bestandteile (1 Mol. Säure auf etwa 1.2 Mol. Base) gaben beim Vermischen einen schön grün-goldglänzenden, krystallinischen Niederschlag des Salzes, welches mit ganz wenig Benzol ausgewaschen, dann im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0.1915 g Sbst.: 0.3820 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 0.0457 g AgBr. — 0.1605 g Sbst.: 0.0473 g AgBr.

$C_{31}H_{30}NBrO_{11}$. Ber. C 55.36, H 4.54, Br 11.90.

Gef. » 54.40, » 5.30, » 12.27, 12.54.

Glaukophansaures *p*-Jodanilin, $C_{25}H_{24}O_{11} \cdot C_6H_6NJ$.

Darstellung und Aussehen wie beim vorigen Salz. 2 verschiedene Darstellungen.

I. 0.1503 g Sbst.: 0.2775 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1423 g Sbst.: 0.0477 g AgJ. — II. 0.1788 g Sbst.: 0.3287 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 0.0520 g AgJ.

$C_{31}H_{30}NJ O_{11}$. Ber. C 51.72, H 4.21, J 17.65.

Gef. » 50.36, 50.14, » 5.04, 5.32, » 18.12, 17.45.

Die Übereinstimmung mit der Berechnung ist keine besondere, aber noch besser als für die Formel $C_{27}H_{26}O_{12} \cdot C_6H_6NJ$. So auch für das folgende

Glaukophansäure Pyridin, $C_{25}H_{24}O_{11} \cdot C_5H_5N$.

0.5 g Glaukophansäure wurden in 100 ccm Benzol heiß gelöst, filtriert und reinstes Pyridin (1.5 Mol.) zugegeben. Das Salz fällt kantharidenglänzend aus und wurde nach 1 Stunde auf gehärtetem Filter abfiltriert. Das Filtrat ist fast ungefärbt. Wäscht man aber vorsichtig mit Benzol aus, so läuft das Waschbenzol bald mit tiefroter Farbe — der Lösungsfarbe der Glaukophansäure — ab, zum Zeichen, daß das Salz dabei stark dissoziiert. Es wurde daher versucht, das überschüssige Pyridin im Schwefelsäure-Paraffin-Exsiccator fortzunehmen. Dann wurde noch kurz bei 50° getrocknet. Die Kohlenstoffzahlen waren aber zu hoch.

I. 0.1881 g Sbst.: 0.4374 g CO_2 , 0.0956 g H_2O . — 0.1822 g Sbst.: 0.4178 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

Beim Trocknen auf 95° fand noch ein Gewichtsverlust von 4 % statt. Als dann Gewichtskonstanz eingetreten war, ergab das Salz nun:

II. 0.1883 g Sbst.: 0.4291 g CO_2 , 0.0920 g H_2O . — 0.2015 g Sbst.: 4.1 ccm N (20°, 769 mm). — 0.2100 g Sbst.: 4.7 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{25}H_{24}O_{11} \cdot C_5H_5N$. Ber. C 62.17, H 5.01, N 2.42.

Gef. I. » 63.42, 62.69 » 5.69, 5.75

» II. » 62.15, » 5.34, » 2.36, 2.65.

Glaukophansaures *p*-Bromchinolin, $C_{25}H_{24}O_{11} \cdot C_9H_6BrN$.

Das verwendete Bromchinolin siedete konstant von 278—280° und schmolz bei 23°. 0.6 g Glaukophansäure wurden in 80 ccm Benzol gelöst und 0.3 g Bromchinolin in 6 ccm Benzol zugefügt. Sehr schön goldglänzender Niederschlag. Mit wenig Benzol, dann mit niedrig siedendem Ligroin ausgewaschen.

0.1998 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.0511 g AgBr. — 0.1702 g Sbst.: 0.0454 g AgBr.

C₃₁H₃₀O₁₁NBr. Ber. C 57.63, H 4.24, Br 11.29.
Gef. » 58.11, 57.92, » 4.53, 4.66, » 11.46, 11.34.

Glaukophansäures *p*-Jodechinolin, C₂₅H₂₄H₁₁·C₉H₆NJ.

Das (6-)*p*-Jodechinolin war aus reinem *p*-Jodanilin nach Skraups Methode dargestellt worden und schmolz bei 89°. Bei der Jodbestimmung gab es scharf die verlangte Zahl (49.8 statt 49.6 % J). Den früheren ähnlich getrocknet, violettglänzender Niederschlag.

0.1720 g Sbst.: 0.3431 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 0.0551 g AgJ. — 0.1912 g Sbst.: 0.0631 g AgJ.

Die Verbindung läßt sich aus Benzol umkrystallisieren.

0.2100 g Sbst.: 0.0674 g AgJ.

C₃₁H₃₀O₁₁NJ. Ber. C 54.04, H 3.97, J 16.82.
Gef. » 54.40, » 4.35, » 17.19, 17.32, 17.35.

Für die Darstellung des Rubidium- und Caesiumsalzes der Glaukophansäure konnten bei der Firma C. A. F. Kahlbaum käufliche Präparate beider Carbonate benutzt werden. Hr. Dr. Stenger hatte die Güte, im photochemischen Institut des Hrn. Geh. Rat Miethe beide Verbindungen spectrographisch zu untersuchen, wobei ihre Funkenspektren zwischen Platinelektroden zugleich mit Vergleichsspektren des Platins und Magnesiums photographiert und die Anwesenheit bzw. das Fehlen der charakteristischen Linien durch Vergleich und Ausmessen festgestellt werden konnte. Das Caesiumcarbonat erwies sich frei von Rubidium und umgekehrt; Kalium war in beiden Präparaten nicht vorhanden.

Nach Umwandlung der Carbonate in die Acetate wurde folgendermaßen verfahren: Glaukophansäure (ca. 1 g) wurde mit einer Mischung von 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser aufs feinste angeschlämmt, dann in einer größeren Menge (für das Ru-Salz 150, für das Cs-Salz 200—250 ccm) derselben Mischung fein suspendiert, und ein Überschuß des betreffenden Acetats in wäßriger Lösung zugesetzt. Die Umsetzung geht im Schüttelapparat schon in der Kälte nach kurzer Zeit so gut wie vollständig vor sich, wobei sich die dunkle Glaukophansäure in feine, kantharidengrüne Kryställchen des Rubidium- bzw. Caesiumsalzes umsetzt. Nach ½—1 Stunde löst man durch schnelles Aufkochen, filtriert, läßt das sehr schwer lösliche Salz ausfallen, und krystallisiert es nochmals aus einer gleichen Mischung von Wasser und Alkohol um. Bei beiden Salzen erhält man schöne, blaue Lösungen, aus denen die kantharidengrünen, krystallinischen Salze beim Erkalten gut und ziemlich vollständig ausfallen. Das Cs-Salz ist weit schwerer löslich als das Rb-Salz. Man wäscht die Salze mit Alkohol und dann mit Chloroform aus, bis letzteres farblos abläuft. Getrocknet bei 115°. II sind die Salze I, nachdem sie noch 2 Mal aus Alkohol umkrystallisiert sind, woraus sich zugleich ihre Beständigkeit gegen siedenden Alkohol ergibt. Die Zahlen unter II dürften die genaueren sein.

Glaukophansaures Rubidium, $C_{25}H_{23}O_{11}Rb$.

I. 0.2110 g Sbst.: 0.0485 g Rb_2SO_4 . — II. 0.2699 g Sbst.: 0.0628 g Rb_2SO_4 .
 $C_{25}H_{23}O_{11}Rb$. Ber. Rb 14.62. Gef. Rb I. 14.72, II. 14.89.

Glaukophansaures Cäsium, $C_{25}H_{23}CsO_{11}$.

I. 0.2024 g Sbst.: 0.0565 g $CsSO_4$. — II. 0.2954 g Sbst.: 0.0850 g $CsSO_4$.
 $C_{25}H_{23}O_{11}Cs$. Ber. Cs 21.02. Gef. Cs I. 20.51, II. 21.13.

Hier sind die Unterschiede von einer Formel $C_{27}H_{26}O_{12}$ der Glaukophansäure schon recht beträchtlich, da sich für $C_{27}H_{25}RbO_{12}$ 13.96 % Rb und für $C_{27}H_{25}CsO_{12}$ 19.71 % Cs berechnen.

Auf die Formel $C_{25}H_{24}O_{11}$ ergaben unsere neueren Zeiselschen Bestimmungen 2 Äthyle.

0.1989 g Sbst.: 0.1893 g AgJ. — 0.2226 g Sbst.: 0.2138 g AgJ.
 $C_{25}H_{24}O_{11}:2C_2H_5$. Ber. C_2H_5 11.60. Gef. C_2H_5 11.77, 11.8.

Die früheren Bestimmungen sind wohl mit nicht genügend reiner Glaukophansäure ausgeführt, da uns damals deren Zersetzlichkeit durch alkoholhaltige Krystallisationsmittel noch unbekannt war.

Mit der Äthylglaukophansäure-Formel muß natürlich auch die Formel der Methylglaukophansäure eine Veränderung erfahren und zwar zu $C_{23}H_{20}O_{11}$ bei 2 in ihr enthaltenen Methylen.

0.2063 g Sbst.: 0.4993 g AgJ. — 0.2141 g Sbst.: 0.2177 g AgJ.
 $C_{23}H_{20}O_{11}:2CH_3$. Ber. CH_3 6.35. Gef. CH_3 6.1%, 6.50.

Die übrigen vorhandenen Bestimmungen entsprechen dieser Formel ungefähr noch etwas besser als der früheren.

2. Das »Nebenprodukt« der Äthyl- und Methyl-xanthophansäure¹⁾.

Von dieser Substanz hatten sich bei den wiederholten Darstellungen der Xanthophansäuren wieder einige Gramm ergeben, die benutzt wurden, um etwas weiter in den Bau beider Verbindungen einzudringen. Speziell konnte bei der Alkylbestimmung nach Zeisel, welche für das »Nebenprodukt« sowohl der Äthyl- als der Methylglaukophansäure brauchbare Werte lieferte:

0.2091 g Sbst. (d. Äthylverbindung): 0.2887 g AgJ.
 $C_{20}H_{22}O_5:2C_2H_5$. Ber. C_2H_5 17.0. Gef. C_2H_5 17.0,

und

0.1391 g Sbst. (d. Methylverbindung): 0.1909 g AgJ.
 $C_{18}H_{18}O_5:2CH_3$. Ber. CH_3 9.5. Gef. CH_3 8.7,

die entalkylierte Verbindung gefaßt werden, welche sich für beide Verbindungen als identisch erwies und die erwartete Formel $C_{16}H_{14}O_5$ besaß (I stammt aus der Äthyl-, II aus der Methylverbindung):

¹⁾ Siehe diese Berichte **39**, 2073, 2077 [1906].

I. 0.1733 g Sbst.: 0.4257 g CO_2 , 0.0774 g H_2O . — 0.1507 g Sbst.: 0.3722 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — II. 0.1922 g Sbst.: 0.4721 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5$. Ber. C 67.13,

H 4.89.

Gef. » 67.00, 67.36, 66.99, » 4.99, 5.47, 5.08.

In Alkohol ist die Substanz sehr leicht, in Benzol recht schwer löslich; aus Eisessig krystallisiert sie in farblosen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Die Substanz ist sehr beständig; selbst über ihren Schmelzpunkt bis 285° erhitzt, zersetzt sie sich nicht. In kalten Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak ist sie spielend löslich, demnach wohl eine Carbonsäure. Brauchbare Mineralsalze konnten nicht gewonnen werden: das Silbersalz fällt wenig schön als schwach grünlich gefärbte Flocken, aus deren Silbergehalt (gef. 40.1 % Ag) man aber wohl schließen darf, daß die Säure zweibasisch ist (ber. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_5$ 43.2 % Ag). Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes keine Rotfärbung. Der angenommenen Natur des »Nebenproduktes« als Säureester entspricht auch die neu beobachtete Tatsache, daß es, $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbad mit konz. Schwefelsäure erhitzt, zu der gleichen Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5$ zersetzt wird. Für ihre Gewinnung wird die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser, und zwar ohne Abkühlen, gefällt, da die Substanz in der Kälte sonst schleimig ausfällt. Der jetzt schwere, weiße Niederschlag wird in Alkohol gelöst, etwas Wasser zugesetzt und der Alkohol nun so lange fortgekocht, bis eben Substanz in der Hitze sich auszuschcheiden beginnt. Beim langsamen Ausrystallisieren erhält man so die Säure hübsch krystallinisch.

0.1908 g Sbst.: 0.4717 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .

Gef. C 67.43, H 5.09.

Um noch sicherer festzustellen, daß man es in den »Nebenprodukten« mit den neutralen Estern einer zweibasischen Säure zu tun hat, wurden die »Nebenprodukte« der Verseifung durch Kochen mit alkoholischem Kali unterworfen. Die Verseifung geht sehr schnell (10 Minuten) vonstatten; man dampft ein, bis sich plötzlich das Kaliumsalz in Nadeln ausscheidet. Man setzt soviel Wasser zu, bis alles gelöst ist, säuert mit Salzsäure an und überläßt der Ruhe. Die Säure scheidet sich jetzt in schönen Nadeln aus (Schmp. 273°).

0.1743 g Sbst.: 0.4340 g CO_2 , 0.0880 g H_2O

Gef. C 67.86, H 5.61.

0.1555 g Sbst. verbrauchten 11 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Die Säure ist also, auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ berechnet, zweibasisch.

Barytwasser, sowie Calciumcarbonat und Wasser lösen die Säure leicht.

Durch Verseifen des »Nebenproduktes« der Äthylxanthophonsäure mit alkoholischem Kali in der Kälte über Nacht erhält man als Zwischenstufe die zugehörige Estersäure. Sie schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 212—214°:

0.1597 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₆H₁₂(C₂H₅)O₅. Ber. C 69.79, H 5.73.

Gef. » 69.11, » 6.32.

und geht bei weiterer Behandlung mit Kali in die Säure C₁₆H₁₄O₅ über.

Daß ein Sauerstoffatom des »Nebenproduktes« ein Ketonsauerstoff ist, war schon früher durch die Darstellung eines Bromphenylhydrazons gezeigt worden. Jetzt wurden von beiden »Nebenprodukten« auch noch die Hydrazone dargestellt. Man kocht dazu das in Alkohol gelöste »Nebenprodukt« unter Zusatz seines gleichen Gewichtes einer 45-prozentigen, wäßrigen Hydrazinhydratlösung einige Stunden am Rückflußkühler und füllt dann mit Wasser. Die ausgewaschene Fällung behandelt man noch feucht mit etwas kalter, verdünnter Salzsäure, welche das Hydrazon löst unter Hinterlassung von etwa noch unverändertem »Nebenprodukt«. Aus dem salzsauren Filtrat fällt man durch Ammoniak das Hydrazon. Letzteres löst man in Benzol und fällt mit Ligroin aus. Weiße Flocken, Schmp. 127°.

Hydrazon des »Äthyl-Nebenproduktes«:

0.1561 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 8.6 ccm N (23°, 778 mm).

C₂₀H₂₄O₄N₂. Ber. C 67.41, H 6.74, N 7.87.

Gef. » 67.14, » 6.63, » 7.47.

Hydrazon des »Methyl-Nebenproduktes«. Schmp. 141—142°:

0.1938 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 12 ccm N (26°, 761 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₂. Ber. C 65.85, H 6.05, N 8.54.

Gef. » 65.55, » 6.15, » 8.37.

Das Mol dieser »Nebenprodukte« enthält also zwei Carboxäthyl- (bezw. Carboxymethyl-) gruppen und eine Ketogruppe, wonach also der chemische Wert aller fünf Sauerstoffatome bekannt ist.

Hrn. Dr. R. Krauß und Hrn. Dipl.-Ing. H. Quentell, welche uns bei vorstehender Arbeit mehrfach unterstützt haben, sagen wir unseren besten Dank.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.