

bald ein solches aufzufinden. Es besteht dieses darin, dass man kry-  

$$\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{O}_2$$
 stallwasserfreie Uramidobenzoësäure: 
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \cdots \text{NH}_2 \end{array}$$
, mit bei-

läufig dem vierten Theile ihres Gewichtes wasserfreier Phosphorsäure gemengt, der Destillation unterwirft. Das Metacyananilin geht dabei als gelbliches Oel über, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und welches, nachdem man es zwischen Fließpapier tüchtig gepresst und noch einmal destillirt hat, sofort als rein anzusehen ist. Sein Schmelzpunkt wurde bei  $54^{\circ}$  gefunden, und ebenso stimmte es auch in den übrigen Eigenschaften mit der nach den beiden oben erwähnten Methoden erhaltenen Base auf's Vollkommenste überein. Folgendes ist die Gleichung, auf welcher diese neue Darstellungsmethode beruht;



Uebrigens ist zu bemerken, dass die Ausbeute keineswegs der theoretischen gleichkommt, obwohl dieselbe sehr befriedigend ist. Ganz sicher aber ist dieses neue Darstellungsverfahren den beiden anderen bei weitem vorzuziehen, und zwar besonders auch deshalb, weil sich die dazu dienende Uramidobenzoësäure, nach der Vorschrift des Hrn. Menschutkin, in jeder beliebigen Qualität mit Leichtigkeit erhalten lässt. Unterwirft man Parauramidobenzoësäure (Uramidodracylsäure) der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, so entsteht, wie zu erwarten stand, Paracyananilin, welches in kleinen, glänzend weissen Säulen oder Prismen krystallisirt, die bei  $86^{\circ}$  schmelzen. Die Zusammensetzung dieser letzteren Base habe ich jedoch noch nicht analytisch begründet.

Ich beabsichtige auch noch zu versuchen, ob die Hydantoinensäure  $\left( \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{O}_2 \\ | \\ \text{CO} \cdots \text{NH}_2 \end{array} \right)$ , und das Hydantoin, in gleicher Weise in Cyanmethylamin:  $\text{CH}_2(\text{CN})(\text{NH}_2)$  übergeführt werden können.

**255. G. J. W. Bremer: Vorläufige Mittheilung über eine neue Aepfelsäure, welche die Polarisationssebene rechts dreht.**

(Eingegangen am 24. Juni; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Entdeckung von Hrn. Junngfleisch, dass synthetisch bereitete Weinsäure, durch Erhitzung bis nahe an die Zersetzungstemperatur, identisch wird mit der natürlich vorkommenden Traubensäure, machte es wahrscheinlich, dass nun auch andere organische, die Po-

larisationsebene drehende Substanzen synthetisch bereitet werden könnten. Um dieses für die Aepfelsäure zu versuchen, braucht man nunmehr nur von gewöhnlicher Weinsäure auszugehen, da die von Hrn. Jungfleisch bereitete, rechtsdrehende Weinsäure identisch mit der gewöhnlichen ist. Bekanntlich erlangt man Aepfelsäure nebst Bernsteinsäure durch Erhitzung von Weinsäure mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren. Ich nahm mir vor, die auf diese Weise erhaltene Aepfelsäure auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, besonders in der Hoffnung, durch diese Methode eine bisher unbekannte Aepfelsäure zu erlangen. Ich hielt es nämlich nicht für unwahrscheinlich, dass die inactive Aepfelsäure, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure aus inactiver Asparaginsäure bereitet wird, und vielleicht auch die durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser aus Monobrombernsteinsäure erhaltene, durch ein analoges Verfahren, wie das von Hrn. Jungfleisch, in eine Aepfelsäure würde umgesetzt werden können, welche in zwei andere vom entgegengesetzten Drehungsvermögen gespalten werden könnte. Um diese zwei Säuren zu erhalten, glaubte ich, dass es der sicherste Weg wäre, die Aepfelsäure aus rechts- und linksdrehender Weinsäure zu bereiten. Ich fing darum an, gewöhnliche Weinsäure mit Jod, Phosphor und ein wenig Wasser, wie es Dessaignes vorgeschrieben hat (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 117. pag. 137), einige Tage lang in zugeschmolzenen Röhren in einem Wasserbade zu erhitzen. Die Masse in den Röhren wurde nachher in etwas Wasser gelöst, eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Ein Theil der Bernsteinsäure krystallisirte aus, die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Kalkmilch die in den Röhren entstandene Phosphorsäure und die unveränderte Weinsäure abgeschieden. Die Methode, welche Dessaignes befolgte, um den äpfelsauren Kalk vom Jodkalium zu trennen, fand ich unbequem (wenn man die Kalkmilch zusetzt bis zur alkalischen Reaction, so wird alle Weinsäure abgeschieden). Ich wendete darum ein anderes Verfahren an, indem ich das Filtrat, das ich erhielt, bei dem Abfiltriren des phosphorsauren und weinsauren Kalks unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak (um das Niederschlagen von unlöslichem äpfelsauren Kalk zu verhüten) eindampfte und nach gehöriger Concentration Alkohol zusetzte, wodurch äpfelsaurer und bernsteinsaurer Kalk niederfielen. Die Niederschläge wurden nach gehörigem Ausspülen mit Alkohol in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei die Bleisalze von Aepfelsäure und Bernsteinsäure niederschlagen. Diese Salze wurden in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelblei wurde abfiltrirt, und ich dampfte die Lösung von Aepfelsäure und Bernsteinsäure zur Trockne ein und setzte diese Masse auf Filtirpapier unter eine Glocke über ein Schälchen mit Wasser. Aus der Aepfelsäure stellte ich das saure Ammoniak-

salz dar, und reinigte dieses durch wiederholte Krystallisation. Die Krystalle haben genau dieselbe Krystallform wie das natürliche Salz und schmolzen bei  $170^{\circ}$  C. Hemiedrische Flächen konnte ich nicht finden. Eine Elementaranalyse des Salzes ergab folgende Resultate:

0.2295 Grm. des Salzes lieferten bei der Verbrennung  
0.2692 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.131 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet.	Gefunden.
C	31.79 pCt.	31.99 pCt.
H	5.96 pCt.	6.31 pCt.

Die Lösung von diesem Salze untersuchte ich nun auf das Drehungsvermögen mit dem Polaristrobometer von Wild. Ich fand, dass mein saures äpfelsaures Ammoniak rechtsdrehend war. Die Grösse des specifischen Drehungsvermögens hoffe ich nachher mit einem vollständigen Berichte meiner Versuche zu veröffentlichen. Ich werde nun aus der Linksweinsäure gleichfalls eine Aepfelsäure bereiten, welche nach meiner Erwartung linksdrehend sein wird, wie die in der Natur vorkommende Säure. In Kurzem denke ich mit dieser Arbeit fertig zu sein; es sei mir darum vorbehalten, diese Untersuchung zu veröffentlichen.

Utrecht, 19. Juni 1875.

## 256. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### XXVII. Zur Hydrocitronensäurefrage.

Zu meinem Bedauern bin ich durch die in dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 732) erschienene Entgegnung genöthigt, auf den oben genannten, leidigen Gegenstand nochmals zurückzukommen, so gern ich das, besonders im Interesse des Hrn. Kämmerer, vermieden hätte.

Es liegt mir jetzt noch genau ebenso fern, wie bei meiner ersten Mittheilung, mich mit Hrn. Kämmerer irgendwie in einen Streit über diese Frage einzulassen, zumal ja von ihm selbst theils direct, theils mehr oder weniger verblümt die Nichtexistenz der sogenannten Hydrocitronensäure zugestanden wird. Und ebenso wenig halte ich es für meine Aufgabe, die Ansicht des Hrn. Kämmerer zu widerlegen, nach welcher der Werth einer chemischen Untersuchung und die Berechtigung zu einem positiven Urtheil von der Anzahl der ausgeführten Wiederholungen der betreffenden Versuche abhängen soll. Ist es Hrn. Kämmerer, wie er ausdrücklich bemerken zu müssen glaubt, trotz der mannigfachsten