

erwähnten Reagenzpapier-Reactionen, die diesen Körpern zukommenden Spaltungsprodukte gefunden, für saures Salz CO^2 , Brenzweinsäure, Uvinsäure, für basisches CO^2 , Oxalsäure, Uvitinsäure, (Uvitonsäure).

Derselbe: Ueber die Uvitonsäure.

Wenn ich mir erlaube noch einmal auf die Zersetzungerscheinungen zurückzukommen, welche beim Kochen der alkalischen Lösung des brenztraubensauren Bariums statthaben, ohne auch heute den Process in chemischer Weise sicher zu erklären, so geschieht dies aus folgendem Grund. Nach eingehenden Versuchen über die Natur der Uvitonsäure ins Klare zu kommen, erntete ich nach allen Seiten hin nur Misserfolge und entschloss mich endlich, diese syrupöse Säure, welche im reinsten Zustande Aehnlichkeit mit dem zweiten Anhydrid der Weinsäure zeigt, dem Einflusse der Zeit auszusetzen, in der Hoffnung, sie vielleicht noch einmal in einer etwas ansprechenderen Form zu erhalten.

Früher habe ich bereits erwähnt (Ann. Bd. 172. 239), dass beim Abdampfen der Lösungen von Uvitonsäure zum Syrup (auf dem Wasserbade) und nachherigem Aufnehmen mit Wasser ein Rückstand bleibt, welcher Uvitinsäure ist (Schmelzp. 288^0) und daraus geschlossen, diese Säure sei durch Vermittlung des Syrups in Lösung gehalten. Neuerdings habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche mich glauben lassen, dass sie erst Bildungsprodukt sei.

Erhitzt man nämlich Uvitonsäure mit Wasser am Rückflusskühler, so beobachtet man das Entweichen von Kohlensäure, in der Flüssigkeit Ausscheidung kleiner Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 288^0) und ist in derselben etwa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ nachweisbar. Die Flüssigkeit zeigt nachher noch genau das Verhalten der Uvitonsäure, wie oben bemerkt. Wiederholt man diesen Versuch, indem man Uvitonsäure mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150^0 erhitzt, so nimmt man beim Oeffnen der Röhre die Entwicklung von Kohlensäure wahr. In der Flüssigkeit ist etwas Uvitinsäure suspendirt, Oxalsäure nachweisbar. Stellt man den Versuch in gleicher Weise an, nur dass man etwas $\text{Ba}(\text{OH})^2$ zufügt, so erhält man das nämliche Resultat. Nur waren in diesem Falle mehr Kohlensäure, Oxalsäure und Uvitinsäure entstanden. Das Verhalten der Uvitonsäure wurde auch dadurch nicht verändert.

Als ich uvitonsauren Kalk mit $\text{Ca}(\text{OH})^2$ erhitzte (in der Weise, wie ich es früher bei Ueberführung der Uvitinsäure in Metatolylsäure ausführte), konnte ich bei nachheriger Untersuchung ungemein bedeutende Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 287^0) neben etwas Metatolylsäure erhalten. Letztere Säure war sicher erst aus der Uviton-

säure gebildet worden. Es entweicht kein Gas. Erhitzt mau stellenweise zu hoch, so destilliren wenige Tropfen eines hoch condensirten Oeles.

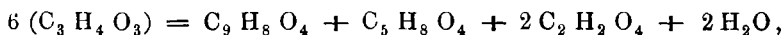
Bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches und tagelangem Erhitzen auf 160° , konnte neben grossen Mengen Uvitinsäure, etwas Oxalsäure, ein Syrup gewonnen werden, welcher genau das Verhalten der Uvitonsäure zeigte. Die wässrige Lösung dieses Körpers besitzt gleichfalls die Eigenschaft beim Abdampfen zum Syrup und Wiederaufnehmen mit Wasser einen festen Körper abzuschneiden, (Uvitinsäure Schmelzpt. 288°) und verhielt sich bei Oxydation mit conc. HNO^3 genau wie Uvitonsäure. Bei nochmaligem Erhitzen des Kalksalzes dieses Körpers mit $\text{Ca}(\text{HO})^2$ auf $180 - 200^{\circ}$ gelingt es auf's Neue etwas Uvitinsäure etc. abzuschneiden. Wahrscheinlich wird bei diesen Processen der (zerstörten) Uvitonsäure auch Kohlensäure entzogen. Nachdem mehreremale auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft und jedesmal nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und filtrirt worden war, stellte ich das Kalksalz dar, durch Sättigen der Säurelösung mit CaCO_3 . Nachdem die Flüssigkeit genau neutral reagirte, wurde filtrirt und das Filtrat concentrirt. Die eingeeengte Flüssigkeit krystallisirt nicht, zieht sich vielmehr bei weiterer Concentration zu einer kugelförmigen Masse zusammen. Mit Alkohol gefällt, wurde ein körnig-sandiger Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen bei 120° , 15.68 pCt. Ca. enthielt. Das alkoholische Filtrat zeigte stark saure Reaction (der zur Fällung dienende Alkohol reagirte neutral). Nach dem Verjagen des Alkohols schieden sich einige Flöckchen einer in Aether, NH^3 leicht, in Wasser schwer löslichen Substanz aus. (Eine Säure, Uvitinsäure?). Nachdem filtrirt und die Lösung hingestellt worden war, schwammen nach 12 Stunden wieder einige Flöckchen von besagtem Verhalten in der Flüssigkeit herum.

Uebergiesst man das analysirte Kalksalz mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in der Flüssigkeit anfänglich eine ölige Masse aus, welche sich nur theilweise löst. Schüttelt man mit Aether aus und verjagt diesen, so erhält man einen Syrup, welcher beim Versetzen mit Wasser eine Fällung von Uvitinsäure liefert.

Nachdem ich diesen Erscheinungen Erwähnung gethan habe, glaube ich zum Schlusse bemerken zu müssen, dass die Uvitonsäure existirt und wahrscheinlich ein höchst complicirtes anhydrisches Gebilde ist, dessen einer Component Uvitinsäure sein dürfte.

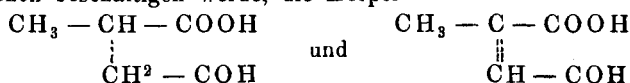
Brenzweinsäure wird nicht daraus gewonnen, ich glaube auch nicht, dass sie mit dem Aldehyd derselben in irgend welcher Beziehung steht. Andererseits glaube ich auch nicht, dass sie durch Condensation der Milch- und Brenztraubensäure entsteht, denn alsdann bliebe die Frage zu erledigen, wie es möglich ist, dass eine derart gebildete

Säure in Uvitonsäure übergehen könne, was seine Schwierigkeit haben dürfte. Es wäre nur möglich bei der Annahme, die Uvitonsäure verwandle sich zuerst wieder in Brenztraubensäure und diese gebe zu den weiteren Erscheinungen Veranlassung. Was noch zur Ansicht verleitete, die Uvitonsäure stände in Beziehung zur Brenzweinsäure, war, dass diese Säure bei zahlreichen Processen aus Brenztraubensäure entsteht, andererseits die Einfachheit der Gleichung:



sowie, dass die Mengenverhältnisse, in welchen man die Substanzen bekommt, sehr angenähert mit den von der Gleichung verlangten übereinstimmen.

Ich lasse damit einstweilen dieses Thema fallen, um bei gelegener Zeit darauf zurückzukommen, indem ich mich mittlerweile noch mit Versuchen beschäftigen werde, die Körper



synthetisch darzustellen.

Derselbe: Ueber die Tricarbonensäure, welche beim Schmelzen von Sulfo-*para*-brombenzoësäure mit Na COOH entsteht.

Im 6. Hefte der Berichte laufenden Jahrgangs habe ich über das Zerfallen der bei oben erwähnter Reaction entstandnen Tricarbonensäure in eine Dicarbonensäure und CO² bei verhältnissmässig einfachen Vorgängen gesprochen und die Vermuthung ausgesprochen, die Dicarbonensäure sei Terephtalsäure. Dies ist in der That der Fall.

Hr. Koch hatte neuerdings die Güte mir eine Quantität *Para*-brombenzoësäure zur Verfügung zu stellen und werde ich mich bemühen, etwas Licht über die Natur der Tricarbonensäure zu gelangen.

458. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. December.)

Aus dem Studium der aromatischen Hydrazine¹⁾, deren Beständigkeit und Reactionsfähigkeit theilweise überraschend ist, gewann ich bald die Ueberzeugung, dass analoge Körper in der Fettgruppe existenzfähig seien. Eine ähnliche Darstellung derselben, wie in der Benzolreihe, durch Reduction der Diazokörper blieb allerdings aus-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 589, 1005.