

Diese Substanz ist ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Sie giebt keinen Niederschlag mit Calciumchlorid, nur nach Zusatz von Ammoniak entsteht in der Hitze ein Niederschlag. Silbernitrat fällt sie nur in concentrirten Lösungen. Sie schmilzt bei  $149.5^{\circ}$  und sublimirt leicht bei höherer Temperatur.

Bei  $100^{\circ}$  getrocknet gab sie bei der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechnet für $C_4 N_2 H_4 O_3$ .
C	37.48	37.50
H	4.04	3.13.

Das mittelst Silbernitrat und nachherigen Zusatz von Ammoniak aus concentrirter Lösung bereitete Silbersalz fällt in Nadeln nieder. Diese sind löslich in heissem Wasser und aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in mikroskopischen, flachen, rhombischen Tafeln. Es kann bei  $100^{\circ}$  ohne Zersetzung getrocknet werden und gab bei der Analyse

	Gefunden.	Berechnet für $AgC_4 H_3 N_2 O_3$ .
Ag	45.95	45.95.

Es kann kein Zweifel sein, dass diese Substanz identisch ist mit derjenigen, welche Dessaignes<sup>1)</sup> aus Kreatinin durch Einwirkung von salpetriger Säure und Salzsäure erhielt, die später von Strecker<sup>2)</sup> als Methylparabansäure erkannt wurde. Dessaignes giebt keinen Schmelzpunkt an, obwohl er sagt, dass sie schmilzt und sublimirt. Es beschreibt sie auch als nur etwas löslich in Aether.

Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylharnsäure noch beschäftigt, habe auch Dimethylharnsäure dargestellt und hoffe bald der Gesellschaft über ihre Derivate berichten zu können. Die Details dieser Untersuchung werden in den Proceedings of the American Academy erscheinen.

Harvard University, Cambridge, Mass., 21. Juni 1876.

## 288. O. Emmerling und A. Oppenheim: Die Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf Oxyvitinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verdünnte Salpetersäure bildet mit Oxyvitinsäure dieselbe Hydroxybenzoëssäure, welche andere Oxydationsmittel mit derselben erzeugen<sup>3)</sup>. Auch concentrirte Salpetersäure liefert diese Substanz gemengt mit

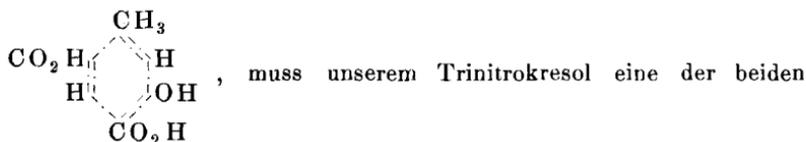
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 97, S. 343.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 118, S. 164.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, S. 326.

einem Nitroprodukt, das sich durch seine weiche, halbflüssige Beschaffenheit der Untersuchung entzog. Rauchende Salpetersäure, zumal wenn sie mit Schwefelsäure gemengt wird, verwandelt die Oxyvitinsäure in Trinitrokresol, welches durch Eintragen in Wasser, Auflösen der ausgeschiedenen Masse in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fächerförmig verbundene, platte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $106^{\circ}$ . Sein orangerotes Kaliumsalz ist weit löslicher als das Pikrat. Diese Eigenschaft und der Schmelzpunkt zeigen nahe Uebereinstimmung mit dem von Liebermann und van Dorp angegebenen Eigenschaften des Trinitrokresols aus Nitrococussäure<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt  $104^{\circ}$ ), ohne dass Identität mit demselben behauptet werden soll.

Hervorgegangen aus der Oxyvitinsäure



Stellungs-Formeln



zukommen. Es erschien deshalb von Interesse, die gut charakterisirte Substanz in einige Derivate zu verwandeln.

Ihre hellgelbe alkoholische Lösung färbt sich mit Schwefelwasserstoff dunkelroth. Dieselbe ward eingedampft und mit Ammoniak aufgenommen, wobei Schwefel zurückblieb. Mit Schwefelsäure versetzt gab die Lösung eine gelbrothe krystallinische Masse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, stark glänzende, dünne, bernsteingelbe Nadeln von Dinitro-amidokresol  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}\cdot\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2$  lieferte. Nahe oberhalb des Schmelzpunktes  $156^{\circ}$  zersetzt sich diese Substanz. Sie löst sich in Alkalien, aber nicht in Säuren.

In Alkohol gelöst und mit salpetriger Säure behandelt liefert sie nach einiger Zeit goldgelbe Blättchen der entsprechenden Diazo-amidoverbindung

$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_2\text{N}::\text{N}::\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}(\text{NO}_2)_2$   
Dinitro-diazo-amido-dinitro-kresol, welche sich gegen  $160^{\circ}$  unter heftiger Explosion zersetzt.

<sup>1)</sup> Ebend. IV, S. 655.

Chlor wirkt auf die wässrige oder alkoholische Lösung der Oxyvitinsäure oxydirend ein, indem wiederum Hydroxybenzoëssäure entsteht. Um diese Einwirkung zu vermeiden, wurde nach Lösungsmitteln gesucht, welche unter dem Einflusse des Chlors nicht oxydirend wirken können. Da Chloroform wenig von der Säure löst, verfiel man auf Trichloressigsäure. Das Produkt der Chlorirung konnte jedoch jetzt nur als undefinirbare harzartige Masse gewonnen werden. Die Einwirkung des Broms auf Oxyvitinsäure verlief in ganz analoger Weise.

### 289. Dieselben: Ueber einen neuen Aether der Acetessigsäure und über Oxyvitinsäurebildung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Obleich Natriumäthylat für die Bildung der Oxyvitinsäure als nothwendig gemeinsam mit Precht<sup>1)</sup> von Einem von uns dargethan und dasselbe als Natriumträger erkannt worden ist, welches einem Molekül Natriumacetessigäther, ein zweites Molekül Natrium zuführt, nachdem das erste durch Chloroform daraus entfernt worden ist, so blieb doch noch der directe Beweis dafür zu liefern übrig, dass das Aethyl selbst bei der Oxyvitinsäurebildung nicht verwendet wird.

Um diesen Beweis zu führen, nahmen wir zunächst Essigäther anderer Reihen in Untersuchung. Essigsames Methyl, essigsames Isobutyl und essigsames Amyl mit Natrium und Chloroform behandelt lieferten uns sämmtlich Oxyvitinsäure und nicht höhere Homologe derselben, wie es hätte stattfinden müssen, wenn das Radikal des Alkoholats, welches bei der Reaction entsteht, in die Synthese der Säure eintritt.

Dennoch konnte diesem Beweise ein Einwurf gemacht werden. Dass bei der Einwirkung des Natriums auf Essigäther kein Wasserstoff frei wird, ist nämlich dadurch erklärt worden, dass eine Acetylgruppe in Oxäthyl verwandelt wird. Somit hätte auch bei der eben beschriebenen Synthese Natriumalkoholat anwesend sein können.

Da die Aethylgruppe des Acetessigäthers nicht so leicht in den Verdacht gerathen kann, bei der Synthese der Oxyvitinsäure mitzuwirken, wurde nunmehr reiner Acetessigäther mit Natrium behandelt, dann mit Natriumamylat und mit Chloroform versetzt und erhitzt. Das Reactionsprodukt mit Natron verseift und mit Salzsäure gefällt erwies

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 321 ff.