

## 267. E. Seelig: Ueber Abkömmlinge der Schleimsäure.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In Verfolgung seiner Untersuchungen über ungesättigte Säuren<sup>1)</sup> betraute mich Herr Professor Fittig in Strassburg mit Weiterführung der Arbeit Heinzelmann's<sup>2)</sup>, welche mit dem Nachweis schloss, dass dessen Dehydroschleimsäure ( $C_6H_4O_5$ ) bei der Behandlung mit Natriumamalgam eine bei  $142^\circ$  schmelzende Säure und diese ein gut krystallisirendes Barytsalz liefert.

Die Ausgangsverbindung für Dehydroschleimsäure ist die Schleimsäure ( $C_6H_{10}O_8$ ), welche gewöhnlich durch Erwärmen von Milchsücker ( $C_{12}H_{24}O_{12}$ ) mit verdünnter Salpetersäure dargestellt wird<sup>3)</sup>.

Schleimsäure liefert mit Phosphorpentachlorid Chlormuconsäurechlorid,  $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ <sup>4)</sup>, welches durch Wasser zu Chlormuconsäure,  $C_6H_4Cl_2O_4$ , zersetzt wird. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam geht letztere in Hydromuconsäure,  $C_6H_8O_4$ <sup>5)</sup>, über — unter günstigen Umständen geht die Wirkung von Natriumamalgam noch weiter. — Es entsteht Adipinsäure,  $C_6H_{10}O_4$ , wie sie sich nach Crum-Brown<sup>6)</sup> auch unmittelbar aus Schleimsäure beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren bildet und wie sie Wislicenus<sup>7)</sup> neben geringen Mengen seiner Dimethylbernsteinsäure,  $C_6H_{10}O_4$ , aus  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Silberstaub erhalten hat.

Aus Hydromuconsäure leitete Marquart [Limpricht]<sup>8)</sup> verschiedene Bromverbindungen ab:

$C_6H_7BrO_4 \cdot H_2O$ , Bromhydromuconsäure

$C_6H_8Br_2O_4$ , Dibromadipinsäure

$C_6H_7Br_3O_4$ , Tribromadipinsäure

$C_6H_6Br_4O_4$ , Tetrabromadipinsäure,

von denen 3 durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in entsprechende Hydroxyverbindungen verwandelt wurden.

$C_6H_8O_5$ , Oxyhydromuconsäure

$C_6H_{10}O_6$ , Dioxyadipinsäure

$C_6H_{10}O_7$ , Trioxyadipinsäure.

Von Tetrabromadipinsäure jedoch blieb die Zersetzungsweise bei gleicher Behandlung unaufgeklärt. Schleimsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 119.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst IX, 1198.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 4, 255; 116, 265; 165, 254.

<sup>4)</sup> Ibid. 100, 825; 135, 250; 165, 257.

<sup>5)</sup> Ibid. 132, 95; 165, 263.

<sup>6)</sup> Ibid. 125, 20.

<sup>7)</sup> Diese Berichte II, 721.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 265.

Eine von der Marquardt's verschiedene Dibromadipinsäure erhielt Delbrück [Limpricht] <sup>1)</sup>, als er bei Einwirkung von Brom auf Hydromuconsäure als Lösungsmittel für letztere Eisessig statt Wasser verwandte.

Verschieden von diesen beiden ist dann die Dibromadipinsäure von Gal und Gay-Lussac <sup>2)</sup>, dargestellt aus Brom und Adipinsäure. Sie liefert bei der Zersetzung mit Wasser eine zweibasische Säure, Adipinweinsteinsäure,  $C_6H_{10}O_6$ , während Dibromadipinsäure von Delbrück durch Wasser oder besser durch Silberoxyd und Wasser in die einbasische Muconsäure,  $C_6H_6O_4$ , übergeführt wird.

#### Dehydroschleimsäure.

Heinzelmann erhielt seine Dehydroschleimsäure, indem er in zugeschmolzenen Röhren höchst concentrirte (bei 0° gesättigte) Bromwasserstoffsäure bei 100° auf Schleimsäure einwirken liess.

Obwohl sehr bald eine Schwärzung des Rohrinhaltes eintritt, geht die Einwirkung doch nur langsam von statten, so dass man bei Verwendung von etwa 2 Raumtheilen Bromwasserstoffsäure auf 1 Thl. eingefüllten Schleimsäurepulvers erst nach 100—120 stündigem Erwärmen darauf rechnen kann, dass, wenn nicht alle, so doch die meiste Schleimsäure zersetzt ist. — Mit einer Temperatur von 130° bis 140° lässt sich dieser Punkt in 8 Stunden erreichen.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweichen unter starkem Druck Gase, welche an der Trübung, die sie in Kalkwasser verursachen, auf Kohlensäure hinwiesen.

Der mit etwas Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde nach einigen Stehen auf ein Asbestfilter gebracht, wo er beim Absaugen die schwarzgefärbten, festen Bestandtheile hinterliess. — In der abgesaugten, ursprünglich klaren, tiefrothbraunen, bromwasserstoffsäuren Flüssigkeit waren ebenfalls noch geringe Mengen derselben enthalten und schieden sich theils nach längerem Stehen ab, oder konnten durch Eintrocknen als Rückstand erhalten werden.

Die festen Bestandtheile ergaben beim Auskochen mit Wasser ( $\frac{1}{2}$  Liter etwa auf je 10 g angewandter Schleimsäure) einen beim Filtriren auf dem Filter zurückbleibenden, schwarzen Brei und eine gelbbraun gefärbte Lösung, aus welcher letzterer sich beim Erkalten schnell braune, blättrige Krystallisationen von Dehydroschleimsäure abschieden, die im günstigen Falle 30—32 pCt. der verarbeiteten Schleimsäure betragen.

In gleichem Sinn wie Bromwasserstoffsäure wirkt Chlorwasserstoffsäure auf Schleimsäure, jedoch unter gleichen Umständen merklich.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 264.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 627.

langsamer. Selbst nach 400 stündigem Erhitzen der mit höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure beschickten Röhren auf 100° blieben noch beträchtliche Mengen Schleimsäure unzersetzt. Der Rohrinhalt hatte sich ziemlich hellgefärbt erhalten, entwickelte beim Oeffnen der Röhren ebenfalls unter starkem Druck Gase und lieferte bei der Verarbeitung die Dehydroschleimsäure unmittelbar in fast rein weissem Zustande. — Bei 140—150° vollzieht sich die Bildung derselben mit Chlorwasserstoffsäure in gleich befriedigender Weise in 8 Stunden, wie mit Bromwasserstoffsäure bei 130—140°.

Die von den festen Bestandtheilen des Rohrinhaltes abgesaugte Lauge zeigte bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure immer eine grüne Fluoreszenzfarbe.

Den Darstellungen mit Brom- wie mit Chlorwasserstoffsäure gemein ist der phenolartige Geruch, welcher den beim Auslaugen der Dehydroschleimsäure entweichenden Wasserdämpfen anhaftet. In einem vorgelegten Kühler verdichten sich auch mit denselben in mehr oder minder feiner Vertheilung, manchmal auch in der vorübergehenden Form von Tröpfchen merkliche Mengen eines weissen Körpers, der in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist, bei etwa 80° schmilzt und in geschmolzenem Zustand sauer auf Lakmuspapier wirkt. — Seine Natur scheint mit den bei den Darstellungen in Betracht kommenden Verhältnissen etwas zu wechseln. — Bei einigen Darstellungen wurden glänzende, elastische Blättchen vom Schmelzpunkt 83° erhalten. — Geringe Mengen weisser Theilchen gingen selbst nach sehr langem Auskochen der festen Bestandtheile des Rohrinhaltes mit den Wasserdämpfen noch über.

Der Körper findet sich nach mehr oder minder vollständiger Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren immer in anscheinend gleichen Mengen vor, wogegen die Menge der Gase mit der Dauer der Einwirkung wächst.

Auf angegebene Weise wurde eine meist braungefärbte Dehydroschleimsäure erhalten, in der beträchtlichere Verunreinigungen von Schleimsäure an der Farblosigkeit und der körnigen Beschaffenheit ihrer Krystalle leicht kenntlich waren. — In Wasser löst sich Dehydroschleimsäure beim Erwärmen ziemlich schnell auf und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung zum grösseren Theil (zu  $\frac{5}{6}$  etwa) bald wieder ab, wogegen Schleimsäure auch bei Siedehitze langsam in Lösung geht und nach dem Erkalten, namentlich wenn mechanische Störungen ausgeschlossen sind, längere Zeit gelöst bleibt. — Mit Schleimsäure stark verunreinigte Dehydroschleimsäure wurde deshalb mit siedendem Wasser behandelt, bis die Farblosigkeit und die körnige Beschaffenheit des noch nicht gelösten Theiles auf Schleimsäure hinwies. — Die Lösung wurde abgossen, mit Thierkohle entfärbt und lieferte beim Erkalten eine mit nur wenig Schleim-

säure verunreinigte Krystallisation von Dehydroschleimsäure, welche nach mehrstündigem Stehen vorsichtig von der Mutterlauge getrennt wurde. — Nach abermaligem vorsichtigen Umkrystallisiren waren unter dem Mikroskop selten mehr Verunreinigungen von Schleimsäure, für welche die scharfkantige und gedrungene Ausbildung der Krystalle als kennzeichnend betrachtet wurde, zu unterscheiden. — Bei der sehr dünnblättrigen Beschaffenheit, in der sich von Dehydroschleimsäure die einzelnen Krystalle gewöhnlich abscheiden, sind deren Krystallisationen weich anzufühlen und besitzen lebhaften Seidenglanz. Sie bestehen, dem Mikroskop nach, aus Nadeln oder Blättchen, zum Theil auch aus spitzen Pyramiden mit einer gegen die Längsausdehnung geneigten Parallelstreifung oder aus einzelnen Tafeln. — Die Nadeln scheinen sich namentlich bei schneller Abscheidung von Krystallisationen in überwiegender Menge zu bilden, sind manchmal gekrümmt und netzartig verschlungen. — Die Blättchen sind meist reihenweise oder packetartig aneinandergelagert.

In dieser durch einfaches Umkrystallisiren gereinigten Form wurde die Dehydroschleimsäure im Lauf der Arbeit fast ausschliesslich verwendet, jedoch nicht ohne zu einigen Bedenken in Betreff ihrer Reinheit Anlass zu geben, welchen nur nicht Rechnung getragen wurde, da das zur Reinigung in Betracht gezogene Barytsalz hierzu wenig geeignet und auch die Voraussetzung gerechtfertigt erschien, dass die muthmasslich sehr geringfügigen Verunreinigungen die spätere Verwendung nicht beeinträchtigen würden, was aber ebenfalls nur zweifelhafte Bestätigung fand.

Verbrennungen solcher Dehydroschleimsäure führten zu folgenden Ergebnissen:

	C	H	verbrannte Mengen
Verbrennung I	46.13 pCt.	3.14 pCt.	0.1104
-      II	46.18 -	2.75 -	0.2037
$C_6H_4O_5$ verlangt	46.15 -	2.57 -	

#### Dehydroschleimsaurer Baryt.

Aus heiss concentrirten Barytsalzlösungen schieden sich beim Erkalten kurzstenglige, harte Krystalle aus, welche für die Untersuchung von der noch warmen Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier getrocknet wurden. — Bei schneller, künstlicher Kühlung traten statt ihrer dünngestreckte, weiche, zu concentrischen Gruppen sich vereinigende Nadelchen auf, die sich in Wasser bei allmählichem Erwärmen ziemlich leicht lösten, beim Eintragen in heisses Wasser jedoch augenscheinlich eine Umwandlung in das harte Salz erfuhren, das unverhältnissmässig grössere Mengen von Wasser zur Auflösung erfor-

derte. — In einigen Fällen wurden nach längerem Stehen von Lösungen in der Kälte auch warzenartige Ausscheidungen, die sich unter dem Mikroskop als Vereinigungen feiner Nadelchen darstellen, beobachtet.

Die Ergebnisse der Analyse gestalteten sich folgendermaassen:

	H <sub>2</sub> O		Ba	verwendete Mengen
hartes Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	40.73 pCt.	0.3280
verliert bei 180° . . .	12.97 pCt.	Trockne v. 180° . .	46.80 -	
- 230° . . .	13.39 -	- 230° . .	47.03 -	
weiches Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	34.22 -	0.2507
verliert bei 180° . . .	27.01 -	Trockne v. 180° . .	46.93 -	
es verlangen:				
Ba C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0H <sub>2</sub> O .	—	. . . . .	47.08 -	
Ba C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2½ H <sub>2</sub> O	13.39 -	. . . . .	40.77 -	
Ba C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 6H <sub>2</sub> O .	27.07 -	. . . . .	34.34 -	

Demnach:

hartes Salz: Ba C<sub>6</sub> H<sub>2</sub> O<sub>5</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O

weiches Salz: Ba C<sub>6</sub> H<sub>2</sub> O<sub>5</sub> + 6 H<sub>2</sub>O.

### Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure.

#### Barytsalze.

Meist wurden 5 g Dehydroschleimsäure mit ¼ l Wasser übergossen der Einwirkung von 4 procent. Natriumamalgam (500 g) bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde von Zeit zu Zeit dem hemmenden Einfluss der sich anreichernden Natronlauge begegnet. Nach vollständiger Verflüssigung des Quecksilbers wurde dann die Flüssigkeit abgesssen, neutralisirt, stark eingedampft und auf dem Wasserbad in einer geräumigen Porcellanschale vollends zur Trockne gebracht. Rechtzeitige Behandlung mit Glasstab und Pistill lieferte den Trockenrückstand in Form eines feinen Pulvers, das bei nur schwach alkalischer wie bei schwach saurer Reaction sich immer mehr oder minder gelblich färbte, und in einem geräumigen Stöpselglas unter wiederholtem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Es erschien dabei vortheilhaft, durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Salzmasse anfänglich möglichst in der Pulverform zu erhalten und erst, wenn Verdunstungsproben auf annähernde Vollständigkeit des Auszuges hinweisen, die Schwefelsäure reichlicher zuzusetzen.

Gewöhnlich gestattete schon das Abhandenkommen der gelben Färbung einigen Schluss auf die Erschöpfung der Salzmasse.

Die ätherische Lösung wurde nach jedesmaligem, kräftigen Schütteln durch ein Filter von der Salzmasse abgossen, und nach Bedarf durch frischen Aether ersetzt. Sie hinterliess beim Abdestilliren des Aethers einen meist gelb gefärbten, dicken Syrup, welcher etwas Aether in ziemlich fester Bindung zurückzuhalten schien, beim Versetzen mit Wasser sich in Tropfenform absonderte, beim Kochen jedoch schnell in Lösung ging. — Mit den Wasserdämpfen entweichen pfeffermünzartig riechende Verbindungen, welche sich beim Verdichten der Dämpfe in Form von Trübung oder von feinen Flocken zu erkennen gaben. — Die wässrige Lösung des Syrups lieferte beim Abdunsten auf dem Wasserbad wieder einen Syrup, der erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer weichen krystallinischen, augenscheinlich noch von geringen Mengen von Syrup durchsetzten Masse erstarrte. — Das Gewicht derselben entsprach dem der verarbeiteten Dehydroschleimsäure.

Zur Darstellung von Barytsalz aus dieser Masse wurde ihre (etwa 150 ccm Wasser enthaltende) Lösung mit kohlenurem Baryt neutralisirt. In der filtrirten, meist braun gefärbten, neutralen Lösung trat manchmal eine derb ausgebildete Krystallisation auf, welche durch vorsichtiges Umkrystallisiren in die Form von ähnlichen Nadelchen, wie sie das harte Barytsalz von Dehydroschleimsäure gezeigt hatte, gebracht werden konnte. — Andere Darstellungen lieferten dieselben derben Krystalle. Bei dem Versuch jedoch, sie umzukrystallisiren, trat kaum, dass nahe der Siedetemperatur fast vollständige Auflösung erzielt war, Ausscheidung in Form eines durchscheinenden, beträchtlich schweren, löslichen Pulvers ein, wie es sich einmal auch aus schon mehrfach umkrystallisirtem, nadelförmigen Salz gebildet hatte, als dieses beim Erwärmen mit einer zur Auflösung bestimmten Wassermenge mit dem Boden des verwendeten und erhitzten Gefässes in Berührung geblieben war. — Eine Ueberführung des aus feinen Blättchen bestehenden Pulvers in die Nadeln gelang nie vollständig. Wenn auch Nadeln auskrystallisirten, so waren sie immer von kleinen, weissen Punkten oder Wäzchen begleitet, welche bei der Behandlung mit heissem Wasser die vollständige Umwandlung der Nadeln in das Pulver veranlassen und nach mehrmaligen Krystallisationsversuchen immer zahlreicher zu werden schienen.

In solchen Wäzchen, die augenscheinlich mit dem aus heisser Lösung sich abscheidenden Pulver übereinstimmten, krystallisirte das Salz manchmal auch aus ursprünglicher, durch Neutralisation mit kohlenurem Baryt unmittelbar erhaltenen Lösung nach längerem Stehen aus. Gewöhnlich aber schied es sich noch während des Neutralisirens, namentlich wenn stärker gekocht wurde, in der Pulverform ab.

Die Mutterlauge dieses Salzes, welche beim Erhitzen grosse Neigung zu stossen zeigte, lieferte mit weiterer Entziehung des

Wassers eine aus mikroskopisch feinen Nadelchen bestehende, undurchsichtige, weisse Ausscheidung, welche, nachdem sie sich durch fortgesetztes Einengen in einen noch etwas dünnflüssigen Brei verwandelt hatte, auf dem Filter von der Flüssigkeit abgesaugt, getrocknet und so in die Form einer verfilzten, nach dem Zerreißen mehlartigen Salzmasse gebracht wurde. — Die abgesaugten Flüssigkeitsreste enthielten neben mehlartigem Salz meist noch geringe Mengen krystallisirbaren Salzes, hinterliessen ausserdem beim Eintrocknen oft auch eine dextrinartig erstarrende Masse.

Die beiden Formen des krystallisirbaren Salzes sind bei gewöhnlicher Temperatur dem Anschein nach gleich schwerlöslich. Bei Steigerung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des nadelförmigen merklich, die des pulverförmigen beträchtlich weniger zu.

Von mehlartigem Salz scheint die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwas grösser als von krystallisirbarem zu sein, wird aber durch höhere Temperatur wenig gesteigert. Das Salz scheidet sich dann, einmal in Lösung, erst nach sehr starkem Einmengen wieder ab.

In der ursprünglichen, gemeinschaftlichen Lösung scheint das mehlartige Salz die Bildung der Nadelform des krystallisirbaren zu begünstigen, die Abscheidung desselben aber im Allgemeinen zu verzögern.

Das Mengenverhältniss der beiden Salze, wie auch das Auftreten des dextrinartigen Rückstandes scheint von den bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure in Betracht kommenden Temperaturen abhängig zu sein. War dieselbe niedrig, so überwog das krystallisirbare Salz, war sie hoch, so wurde neben geringen Mengen des dextrinartigen Körpers viel mehlartiges Salz erhalten.

Die Untersuchung ergab:

	H <sub>2</sub> O		Ba	verwendete Mengen
nadelförmig krystallis. Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	36.65 pCt.	0.5831
verliert bei 180° . . .	21.36 pCt.	Trockne v. 180° . .	46.56 -	
pulverförmig krystallis. Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	41.15 -	0.2562
verliert bei 180° . . .	11.55 -	Trockne v. 180° . .	46.75 -	
mehlartiges Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	42.77 -	0.2068.
verliert bei 180° . . .	8.22 -	Trockne v. 180° . .	46.60 -	
es verlangen:				
BaC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> + 0 H <sub>2</sub> O .	0.00 -	. . . . .	46.75 -	
- + 1½ H <sub>2</sub> O .	8.44 -	. . . . .	42.81 -	
- + 2 H <sub>2</sub> O .	10.94 -	. . . . .	41.64 -	
- + 4½ H <sub>2</sub> O .	21.66 -	. . . . .	36.63 -	

Demnach:

nadelförmiges, krystallisirb. Salz:  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_5 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   
 pulverförmiges . . . . . - :  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 mehlartiges . . . . . - :  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Die Entwässerung der Salze geht selbst bei hoher Temperatur nur langsam von Statten, lässt jedoch ihrem Verlauf bei niedrigeren Temperaturen nach vermuthen, dass sie, wenn auch noch langsamer, schon mit diesen vollständig erreicht werden könne. Sie konnte auch schon mittelst Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weit getrieben werden. Das mehlartige Salz lieferte unter dem Einflusse derselben nach längerem Stehen einen Rückstand, dessen Wassergehalt sich auf nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Molekül berechnete. Krystallisirbares Salz enthielt nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure noch etwas über  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Bei  $180^\circ$  scheint für letzteres schon eine Zersetzung in Betracht zu kommen, indem es sich dabei dauernd gelblich färbte. Nach längerem Erhitzen auf  $250^\circ$  war auch eine weitere Gewichtsabnahme bemerkbar, wogegen das mehlartige Salz bei  $180^\circ$  wie  $250^\circ$  sich in Aussehen wie Gewicht kaum veränderte.

#### Säuren.

Lösungen derselben wurden aus den Lösungen der Barytsalze durch genaues Ausfällen des Barytgehaltes mit Schwefelsäure gewonnen und nach starkem Einengen der Verdunstung über Schwefelsäure überlassen.

Dabei lieferte krystallisirbares Salz dünne, weiche Täfelchen, welche in Wasser und Alkohol sich sehr leicht lösten, etwas weniger in Aether, in Chloroform sehr wenig, in Chlorkohlenstoff gar nicht löslich waren.

Aus dem mehlartigen Salze wurden glashelle, meist gross und massig ausgebildete, harte Krystalle erhalten, deren Löslichkeit geringer zu sein, den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber aber in ähnlichem Verhältniss, wie die Löslichkeit der weichen Krystalle, zu stehen schien. Der Geschmack der beiden Säuren kam dem von Weinsäure sehr nahe.

Von ihren Lösungen färbten sich namentlich solche der weichen Säure beim Stehen oder Behandeln an der Luft leicht gelb und zuletzt tiefbraunroth.

Die Untersuchung ergab:

	$\text{H}_2\text{O}$ pCt.		C pCt.	H pCt.	verwendete Mengen
weiche Säure		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	45.37	3.93	0.2529
harte Säure verliert bei $100^\circ$ . . .	9.99	enthält bezugn. auf Trockne v. $100^\circ$ . .	45.28	3.92	0.2993
es verlangen:					
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ . . . . .	0.00	. . . . .	45.57	3.80	
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . . .	10.22	. . . . .			



Die einfachsten Formeln wären demnach für:

weiche Säure  $C_6H_6O_5$ ,

harte Säure (bei gewöhnl. Temp.)  $C_6H_6O_5 + 1H_2O$ .

Die weiche Säure schmilzt bei  $146^\circ$ , verlor dabei nicht merklich an Gewicht, färbte sich kaum etwas gelblich und erstarrte beim Erkalten schön krystallinisch.

Von der entwässerten, harten Säure liegt der Schmelzpunkt bei  $173^\circ$ . Er sank bei mehrmaliger Bestimmung an ein und derselben Probe beständig etwas. Das Schmelzen bei Luftzutritt findet unter Abgabe von Dämpfen und Gewichtsverminderung statt. Die gelblich gefärbte Schmelze lieferte aber noch mehlartiges Barytsalz.

#### Silbersalze.

Versetzt man die Barytsalzlösungen mit Lösung von Silbernitrat, so entstehen weisse, aus mikroskopisch feinen Nadelchen bestehende Niederschläge, die in heissem Wasser nahezu so schwerlöslich waren, wie in kaltem und deshalb nicht umkrystallisirt, sondern durch mehrmaliges Decantiren im Gefäss und Auswaschen auf dem Filter gereinigt wurden. Geringe Mengen von Baryt waren in solchem Salz jedoch immer vorhanden. Es wurden deshalb die zur Untersuchung verwendeten Mengen statt aus Baryt-, aus Ammoniaksalzlösungen gefällt.

In getrocknetem Zustande bildeten die beiden Salze mehr oder minder dichte Pulver und besaßen nachstehende Zusammensetzung:

	H <sub>2</sub> O pCt.		Ag pCt.	C pCt.	H pCt.	verwendete Mengen
Salz der weichen Säure verliert bei $100^\circ$ . . .	0.23	enthält bezugn. auf Trockne v. $100^\circ$ . .	56.66	18.99	1.35	0.2462
Salz der harten Säure verliert bei $100^\circ$ . . .	0.23	enthält bezugn. auf Trockne v. $100^\circ$ . .	58.04			0.2669
es verlangen:						
$Ag_2C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	2.36	. . . . .	56.69	18.90	1.31	
$Ag_2C_6H_4O_5$ . . . . .	0.00	. . . . .	58.06			

Demnach:

Silbersalz der weichen Säure,  $Ag_2C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ ,

- - harten - ,  $Ag_2C_6H_4O_5$ .

Beim Erhitzen verpuffen die Salze sehr leicht und zwar tritt dieser Punkt bei schneller Steigerung der Temperatur für das Salz der weichen Säure bei etwa  $200^\circ$ , für das der harten bei etwa  $160^\circ$  ein. Bei längerer Dauer der Einwirkung vermögen diese heftige Zersetzung schon beträchtlich niedrigere Temperaturen herbeizuführen. Eine langsame, kaum merkliche Zersetzung scheint für das Salz der weichen Säure schon bei  $100^\circ$  ihren Anfang zu nehmen. Deutlich wahrnehmbar wird eine solche nach längerer Einwirkung von  $130^\circ$ .

Das Salz der harten Säure dagegen beginnt sich nach längerer Einwirkung von 110° zu schwärzen und mit der Schwärzung erst beginnt bei ihm, wie beim Salz der weichen Säure, eine merkliche Gewichtsverminderung.

Kalksalze.

Behufs Darstellung derselben wurde aus den Lösungen der Barytsalze der Barytgehalt genau ausgefällt und durch Kalk ersetzt.

Das Kalksalz der weichen Säure schied sich nach geeignetem Einengen seiner Lösung beim Erkalten derselben in Form von halb flockigen, halb pulverigen Theilchen aus, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als Zusammenhäufungen von feinen Nadelchen, ähnlich denen des Barytsalzes erwiesen, in ihrer Abscheidung manchmal durch mechanische Störung beschleunigt werden konnten, und in kaltem wie in warmem Wasser merklich löslicher waren, als das entsprechende Barytsalz.

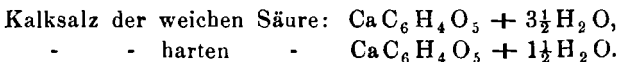
Als Kalksalz der harten Säure wurde aus stark eingengter Lösung beim Stehen über Schwefelsäure eine gelatinöse Ausscheidung erhalten, welche zur Wiederaufnahme mit Wasser beträchtlich grössere Mengen erforderte, als ausgereicht hatten, um es in Lösung zu erhalten. In Alkohol war es unlöslich und wurde durch Zusatz desselben als trüb durchscheinende Gelatine gefällt, sodann abgesaugt und über Schwefelsäure gestellt.

Die hornartig eingetrocknete Masse wurde fein gerieben in Untersuchung genommen.

Letztere ergab:

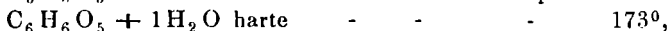
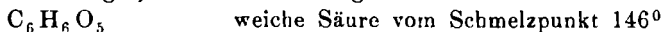
	H <sub>2</sub> O		Ca	verwendete Mengen
Salz der weichen Säure		enthält bezugn. auf Lufttrockne . . . .	15.76 pCt.	0.2323
verliert bei 180° . . . .	23.87 pCt.	Trockne v. 180° . .	20.71 -	
Salz der harten Säure		enthält bezugn. auf Trockne v. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.00 -	0.2590
verliert bei 230° . . . .	12.57 -	Trockne v. 230° . .	20.58 -	
es verlangen:				
CaC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> + 0 H <sub>2</sub> O .	0.00 -	. . . . .	20.41 -	
- + 1½ H <sub>2</sub> O	12.11 -	. . . . .	17.94 -	
- + 3½ H <sub>2</sub> O	24.32 -	. . . . .	15.44 -	

Demnach:



Die vollständige Entwässerung dieser Salze ist ebenso schwierig, wenn nicht noch schwieriger, als die der Barytsalze. Bei höheren Temperaturen scheinen sie jedoch leichter als letztere eine weitergehende Zersetzung zu erfahren.

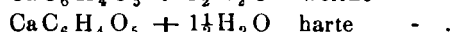
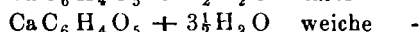
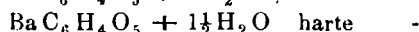
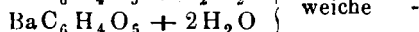
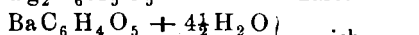
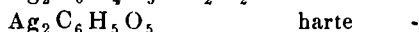
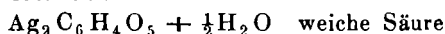
Nach vorliegender Untersuchung entstehen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure in (mit der Temperatur der Darstellung!?) wechselnden Mengen zwei Säuren:



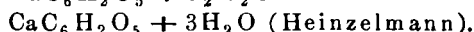
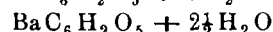
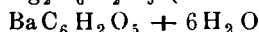
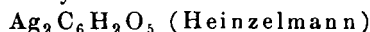
von denen die wasserfreie in wässriger Lösung, die wasserhaltige bei höherer Temperatur sich leichter zu zersetzen scheinen.

Von Dehydroschleimsäure unterscheiden sie sich durch ihre leichte Löslichkeit, ihre Empfindlichkeit in wässriger Lösung und durch ihre Nichtflüchtigkeit.

Salze derselben sind:



Salze der Dehydroschleimsäure sind:



Die wasserfreie der beiden neuen Säuren also liefert ein wasserhaltiges Silbersalz, das sich bei höherer Temperatur schwerer zersetzt, als das Silbersalz der wasserhaltigen Säure; liefert ferner wasserreiche, noch gut krystallisirende Erdalkalisalze, welche wie auch die wässrigen derselben im Gegensatz zu dem Verhalten der Silbersalze, sich beim Erhitzen leichter zu zersetzen scheinen, als die Erdalkalisalze der harten Säure. — Ein Krystallisationsvermögen kommt letzteren zum Theil in nur untergeordnetem Grade (Barytsalz) zum Theil gar nicht (Kalksalz) zu. Zur Auflösung erfordern sie ziemlich viel Wasser, erhalten sich jedoch einmal gelöst, auch in bedeutend geringeren Mengen noch in Lösung.

An den Silbersalzen der beiden Säuren macht sich in hervortretendem Grade die Erscheinung bemerkbar, dass eine bei schnellem Erhitzen erst mit höheren Temperaturgraden sich vollziehende heftige Zersetzung auch nach längerer Einwirkung von beträchtlich niederen Temperaturen eintritt.

Mit dehydroschleimsaurem Salz bietet das Barytsalz der weichen Säure in Betreff des Aeusseren wie in Betreff der Bildung seiner verschiedenen Formen einige Aehnlichkeit dar. — Die Löslichkeit von dehydroschleimsauren Erdalkalisalzen scheint beträchtlicher zu sein, als die Löslichkeit von betreffenden Salzen der neuen Säuren.

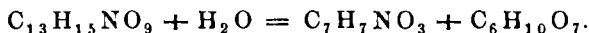
Die Kalksalze der 3 Säuren sind dann durchgängig leichter löslich, als die Barytsalze.

Den Erdalkalisalzen derselben gemein ist endlich die Schwierigkeit, mit der sie sich entwässern lassen.

**268. M. Jaffe: Ueber die nach Einführung von Brombenzol und Chlorbenzol im Organismus entstehenden schwefelhaltigen Säuren.**  
(Eingegangen am 28. Mai.)

Durch die im 7. Hefte dieser Berichte enthaltenen Mittheilung von Baumann und Preusse über Bromphenylmercaptansäure sehe ich mich veranlasst, in Kürze die Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung zu veröffentlichen, welche sich mit demselben Gegenstand beschäftigt hat und die Angaben der genannten Forscher in den meisten Punkten bestätigt.

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> beschrieb ich eine nach Fütterung mit Orthonitrotoluol im Harn von Hunden auftretende Säure, die Monitrotoluolsäure, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnet, die Polarisationsebene stark nach links abzulenken und Kupferoxyd in alkalische Lösung beim Erwärmen zu reduciren. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_{13}H_{15}NO_9$  und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure oder besser noch mit verdünnter Schwefelsäure in Orthonitrobenzylalkohol ( $C_7H_7NO_3$ ) und eine Kupferoxyd reducirende, leicht zersetzliche Säure, deren Reindarstellung bis jetzt nicht gelungen, die aber, wie ich vermuthe, in die Gruppe der Kohlenhydratsäuren gehört und vielleicht die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_7$  besitzt.



Die Mononitrotoluolsäure wäre hiernach als eine glycosidartige Verbindung aufzufassen.

Mit dem weiteren Studium der im Harn auftretenden, linksdrehenden Körper beschäftigt, wurde ich im Herbst vorigen Jahres in Berlin durch Hrn. Baumann darauf aufmerksam gemacht, dass eine Verbindung mit dieser Eigenschaft nach Fütterung mit Brombenzol ausgeschieden wird und dass in ihr vielleicht derselbe Paarling enthalten ist, wie in der Monitrotoluolsäure. Gleichzeitig war Hr. Baumann so gütig mich zu ermächtigen, von dieser seine Beobachtung im Interesse meiner Arbeit Gebrauch zu machen, d. h. die Fütterung mit Brombenzol zum Zweck der Isolirung des linksdrehenden Atomcomplexes zu benutzen, eine Erlaubniss, von der ich um so lieber Gebrauch machte, als das Brombenzol von Hunden in viel grösseren Dosen und viel länger vertragen wird, als das immerhin nicht ganz

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. II.