

Diese Auffassung des salzsauren Chinolins steht aber mit der bis heute üblichen Auffassung des Chinolins ganz gewiss nicht in Einklang und gerade diese Consequenz, die sich bei logischem Schlussfolgern nicht wohl vermeiden lässt, ist es eben gewesen, welche mich vor dem Aufstellen der, auf den ersten Blick vielleicht recht bestechend erscheinenden, Hypothese, die Hr. Krakau so ganz vertraut gegeben hat, abgeschreckt hatte.

Es kommt mir ganz gewiss nicht in den Sinn, der pietätvollen Stimmung gegen seinen verstorbenen Freund, in der Hr. Krakau seine kleine Abhandlung geschrieben hat, meine Anerkennung zu versagen; aber deshalb kann ich den in dieser Abhandlung reproducirten Ideen doch keinen grössern Werth beilegen als ihnen wirklich zukommt — nämlich den Werth von vielleicht recht geistreichen, aber immerhin noch unbewiesenen Hypothesen und einen Grund, demgegenüber die exakte, experimentelle Erforschung der bezüglichen Verhältnisse als bereits „vollbracht“ aufzugeben, kann ich nicht darin erblicken.

Freiburg i. B., 12. Januar 1881.

#### 34. C. Böttiger: I. Ueber Oxyäthylidenbernsteinsäure.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oxyäthylidenbernsteinsäure oder besser Methyltartronsäure wird aus der Oxyäthylidensuccinaminsäure am zweckmässigsten durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser bereitet. Wird etwas mehr Barythydrat, als zur Bildung des neutralen methyltartronsauren Baryums erforderlich ist, verwendet und Sorge getragen, dass die Kohlensäure der Luft nicht zur Flüssigkeit treten kann, so scheidet sich methyltartronsaures Baryum als schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Das Salz wird von der Flüssigkeit getrennt und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die stark eingeeengte Lösung der Methyltartronsäure scheidet in der Kälte farblose, rhomboëdrische, kalkspatähnliche Krystalle ab, welche bei sehr vorsichtigem Anwärmen bei  $178^{\circ}$  unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wird weniger vorsichtig angewärmt, oder die Säure in ein bereits erhitztes Bad gebracht, so beginnt das Schmelzen schon bei viel niedriger Temperatur. Bei  $95^{\circ}$  wird die Säure weich, bei  $124^{\circ}$  opak und blasig. Unter allen Umständen findet aber die totale Zersetzung erst bei  $178^{\circ}$  statt. Dieselbe ist durch den Umstand charakterisirt, dass sich die Masse rasch nach dem offenen Ende der

Schmelzröhre hinbewegt. Dieses eigenthümliche Verhalten der Säure deutet auf Anhydridbildung hin.

Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche der Formel der Methyltartronsäure entsprechen. Gefunden 36.07 pCt. C; 4.49 pCt. H. Berechnet 35.82 pCt. C, 4.48 pCt. H. Die Säure verliert im Exsiccator ein wenig Constitutionswasser und wird weiss.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Methyltartronsäure giebt weisse, krystallinische Niederschläge mit essigsauerm Baryum, Chlorcalcium, Bleiacetat, Silbernitrat, Zinkacetat; doch entstehen einige derselben z. B. der des Kalk- und Barytsalzes erst beim Erhitzen der Flüssigkeit.

Methyltartronsaures Baryum bildet ein weisses, schweres Krystallpulver, welches nach dem Trocknen bei  $130^{\circ}$  noch ein Molekül Wasser zurückhält, das auch beim Erhitzen des Salzes auf  $160^{\circ}$  nicht völlig entweicht. Die Analyse des bei  $130^{\circ}$  getrockneten Salzes ergab 47.95 pCt. Ba. Berechnet 47.74 pCt. Ba.

Methyltartronsaures Baryum resp. Calcium lösen sich in Salmiakflüssigkeit, verhalten sich also in dieser Beziehung wie die entsprechenden Tartrone.

Das methyltartronsaure Zink ist ein weisses Krystallpulver, welches bei  $120^{\circ}$  2 Moleküle Wasser verliert und wasserfrei wird. Gefunden 15.3 pCt.  $H_2O$ . Berechnet 15.4 pCt.  $H_2O$ . Das getrocknete Salz enthielt 32.93 pCt. Zn. Berechnet 33.06 pCt. Zn.

Methyltartronsaures Silber scheidet sich aus der kalten, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Methyltartronsäure als weisses, krystallinisches Pulver aus. Das exsiccatorrockne Salz enthält noch 1 Molekül Wasser. Gefunden 56.37 pCt. Ag. Berechnet 56.54 pCt. Ag.

Wenn die Lösung der Oxyäthylidensuccinaminsäure mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wird, so entweicht Kohlensäure und entsteht Gährungsmilchsäure. Aus der Flüssigkeit scheidet sich Salmiak ab. Die Gährungsmilchsäure wurde durch Darstellung des Kalk- resp. Zinksalzes identificirt.

Dass ich Methyltartronsäure durch Behandeln der Brenztraubensäure mit Blausäure und Salzsäure nicht erhalten konnte, erklärt das eben beschriebene Verhalten der Oxyäthylidensuccinaminsäure.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass Hr. Schmöger <sup>1)</sup> unter dem Namen Isoäpfelsäure eine Substanz beschrieben hat, welche der Herkunft nach, sie wurde aus Bromisobornsteinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd dargestellt, mit meiner Säure hätte identisch sein sollen. Der Schmöger'sche Körper besitzt indessen ganz andre Eigenschaften als meine Säure, namentlich bildet er keine krystallinischen Salze.

<sup>1)</sup> Journal prakt. Chem. 14, 77. 19, 168.

Aus dem Umstand, dass Hr. Schmöger seine Säure durch Erhitzen auf  $160^{\circ}$  in Gährungsmilchsäure und Kohlensäure umgewandelt hat, darf vielleicht geschlossen werden, die Isoäpfelsäure habe wesentlich aus Methyltartronsäure bestanden. Jedenfalls wird der Entdecker der Säure sich durch diese Notiz veranlasst sehen den Gegenstand aufzuklären.

München, 17. Januar 1881.

### 35. Ad. Claus und Fr. Voeller: Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleinsäureäthylester.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn A. Pinner).

Die Absicht, in welcher wir die Untersuchung dieser Reaktion unternahmen, war eine doppelte, einerseits nämlich wünschten wir einige neue, dem Asparagin und der Asparaginsäure entsprechende Derivate der Maleinsäure darzustellen, und andererseits interessirte es uns, darüber Aufschluss zu erhalten, ob, resp. unter welchen Bedingungen es möglich ist, die amidirende Einwirkung des Ammoniaks zuerst auf das Chloratom oder auf die Oxäthylgruppe des Chlormaleinsäureesters zu richten. — Wir sind so glücklich gewesen, nach beiden Richtungen die uns gestellte Aufgabe im Wesentlichen zu lösen.

Schon unsere ersten Vorversuche, die wir durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Esters ausführten, zeigten uns, dass die Umsetzung leicht, schon in der Kälte vor sich geht, und dass man, je nachdem die Reaktion früher oder später unterbrochen wird, nach und nach mehrere, verschiedene Produkte erhält, dass also die Menge des in Reaktion gebrachten Ammoniaks für die Natur des entstehenden Produktes in erster Linie massgebend ist. Da sich jedoch auf diesem Wege die Menge des eingeleiteten Ammoniaks nicht wohl in einfacherer Weise controliren lässt, so haben wir es vorgezogen, titrirte alkoholische Ammoniaklösung anzuwenden, und wir haben es in dieser Beziehung zur Erzielung guter Resultate nur nöthig gefunden, ziemlich concentrirte derartige Lösungen, die wenigstens 5 Procent Ammoniak enthalten, zur Einwirkung zu bringen, da sonst die Umsetzung in der Kälte zu langsam und zu unvollständig verläuft. — Bringt man in dieser Weise nur 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül des Esters zur Einwirkung, so bleibt das Chloratom des letzteren so gut wie unangegriffen: Nach 24 stündigem Stehen des Gemisches in der Kälte ist die Reaktion bei Anwendung von reinem,