

Die Analyse ergibt:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9NO_5$
	I.	II.	
C	51.6	51.2	51.1 pCt.
H	4.35	4.6	4.22 »
N	6.78	—	6.63 »

Wird die Milchsäure mit Eisessig, der bei  $0^{\circ}$  mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschmolzen und einige Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so bekommt man die Nitrophenylbrompropionsäure, aus der sie dargestellt wurde, zurück.

Von Salzen der Nitrophenylmilchsäure wurde das Barytsalz, welches in langen, farblosen, strahlig angeordneten Krystallen auskrystallisirte, und das Bleisalz dargestellt; letzteres wurde in fettglänzenden Blättchen erhalten.

Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Einhorn damit beschäftigt, noch einige weitere Derivate der Metanitrozimmtsäure zu untersuchen, und hoffen wir, bald Weiteres berichten zu können.

## 152. C. Schmitt und A. Cobenzl: Beitrag zur Constitution der Fettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

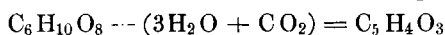
(Eingegangen am 14. März.)

Wie das Verhalten des Gallisins bei höherer Temperatur zeigte, war es entschieden sehr interessant, zu ermitteln, wie sich andere Verbindungen der Fettreihe bei ähnlicher Behandlung verhielten.

Es scheint bisher noch nicht im System versucht worden zu sein, die Abspaltung von Kohlensäure bei ein- oder mehrbasischen Säuren in der Hitze eingehender zu studiren, wie es z. B. bei dem Pyridin oder Chinolin, Mono- resp. Polycarbonsäuren theilweise schon geschehen ist. Auch in der Fettreihe sind mehrere Andeutungen im bisher gefundenen Material gegeben, dass eine gewisse Regelmässigkeit im Zerfall von mehrbasischen Säuren in minderbasische und Kohlensäure stattfinden muss. So zerfällt bekanntlich Bernsteinsäure unter gewissen Umständen in Propionsäure und Kohlensäure, giebt aber beim Erhitzen für sich unter Abgabe von Wasser das entsprechende Anhydrid. Desoxalsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Traubensäure und Kohlensäure; ähnliches Verhalten zeigen Weinsäure, Malonsäure etc.

Bei den Säuren der Fettreihe ist aber noch der erschwerende Umstand zu berücksichtigen, dass meist neben Kohlensäure auch Wasser abgespalten wird, man daher a priori nicht in der Lage ist das zu erwartende Produkt vorauszusagen.

Es ist z. B. eine bekannte Thatsache, dass Schleimsäure bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser und einem Molekül Kohlensäure nach der Gleichung



in die einbasische Brenzschleimsäure übergeht, bei der Behandlung hingegen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure unter Druck bei höherer Temperatur bloß drei Moleküle Wasser abspaltet und nach der Gleichung



in die wasserärmere jedoch zweibasische Dehydroschleimsäure übergeht.

Es war nun naheliegend, statt der freien Säure das saure und das neutrale Kalisalz zu nehmen und diese der Einwirkung höherer Temperaturen auszusetzen, wobei entweder dieselbe oder zum mindesten isomere Produkte entstehen mussten, wenn obige Voraussetzung richtig war.

Im Folgenden soll gezeigt werden, welche Resultate in einem vorläufigen Versuche erhalten wurden und welche Schlüsse man daraus vielleicht ziehen kann.

Verhalten des sauren schleimsauren Kalis bei höherer Temperatur. Das saure Salz ward nach der gewöhnlichen Weise dargestellt und zuvor analysirt, um von der Reinheit desselben überzeugt zu sein.

0.1864 g lufttrocknes Salz gab 0.0625 g schwefelsaures Kali.

Ber. auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{KO}_8 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
K 14.66	15.00 pCt.

Das Salz ward in ein Kölbchen mit doppeltdurchbohrtem Kork gebracht, durch welches Wasserstoffgas geleitet wurde und sich in einem Oelbad befand. Das entweichende Wasser und die Kohlensäure wurden in gewogenen Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten aufgefangen und durch die Gewichtszunahme der letzteren bestimmt. Zum Schluss der Operation ward auch zur Vorsicht die Gewichtsabnahme des Kölbchens mit Substanz controlirt und übereinstimmend gefunden.

Die Temperatur des Oelbades ward durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet und der Versuch derart geleitet, dass die Temperatur langsam gesteigert und jedesmal die Zunahme der Absorptionsapparate bestimmt ward, und als bei einer bestimmten Temperatur das Gewicht der Apparate auch bei Erhöhung von 20—30° sich nicht merklich änderte, der Versuch als beendet angesehen wurde.

Bei 100—120° ging zunächst das eine Molekül Crystallwasser weg. Bei 150° beginnt Wasser- und Kohlensäureabspaltung; zugleich zeigte sich im Halse des Kölbchens ein geringes Sublimat von feinen Nadeln.

Bei 180° wird die Substanz braun und nimmt auch bis auf 200° erhitzt nicht merklich ab.

8.302 g lufttrocknes Salz gaben 1.223 g Kohlensäure und 3.271 g Wasser.

Ber. auf $C_6H_{10}O_8 + H_2O - (4H_2O + CO_2)$	Gefunden
CO <sub>2</sub> 16.5	14.7 pCt.
H <sub>2</sub> O        22.5	24.7 »

Der braune Rückstand ward unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in heissem Wasser gelöst, vom braunen, humusartigen Flocken die Lösung abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Letzteren hinterblieben schöne, weisse Blätter, die leicht bei 100° in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° sublimiren und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothgelbe Fällung geben. — Es war also thatsächlich Brenzschleimsäure entstanden.

Verhalten des neutralen schleimsauren Kalis. Reines Salz, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.4654 g lufttrocknes Salz gab 0.2535 g schwefelsaures Kali,

Ber. auf $C_6H_8K_2O_8 + 2H_2O$	Gefunden
K        24.3	24.4 pCt.,

ward in derselben Weise wie oben angegeben behandelt und dabei Folgendes erhalten:

7.81 g Salz gaben, bis auf 200° erhitzt, 2.03 g Wasser und blos 0.015 g Kohlensäure.

Ber. auf $C_6H_8K_2O_8 + 2H_2O - 5H_2O$	Gefunden
CO <sub>2</sub> —	0.2 pCt.
H <sub>2</sub> O        23.9	25.9 »

Das Salz giebt zunächst das Krystallwasser ab, um dann erst bei höherer Temperatur Constitutionswasser abzuspalten. Kohlensäure ging nur sehr wenig über und rührte offenbar nur von theilweiser Zersetzung des Salzes her. Bei 200° war die Abspaltung beendigt; bei 240° blieb aber das Salz fast weiss. — Nach Beendigung der Operation war die zurückgebliebene Masse mit kochendem Wasser behandelt, wobei eine bräunliche Lösung entstand und ein weisser, krystallinischer Rückstand blieb, von dem abfiltrirt wurde. Beim Umkrystallisiren desselben aus kochendem Wasser, worin er äusserst

schwer löslich ist, waren schöne, weisse Blättchen erhalten worden, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

I. 0.4286 g lufttrockne Substanz gab 0.3202 g schwefelsaures Kali,  
 II. 0.3594 g » » » 0.2658 g » »

Ber. auf $C_6H_2K_2O_5$		Gefunden	
		I.	II.
K	33.62	33.26	33.15 pCt.

Es war also wirklich, wie erwartet wurde, eine Säure von der Formel  $C_6H_4O_5$  erhalten worden, die allem Anschein nach mit der Dehydroschleimsäure übereinstimmt.

Wie aus vorhergehenden Versuchen hervorgeht, ist es jedenfalls von bestimmter Wichtigkeit, die Wasser- resp. Kohlensäure-Abspaltung auch bei den Säuren der Fettreihe überhaupt, speciell aber derjenigen, die durch Oxydation der verschiedenen Zuckerarten entstehen, zu verfolgen und werden auch diese Versuche zunächst mit der der Schleimsäure isomeren Zuckersäure fortgesetzt, um dann überhaupt die Sache als möglichst vollständiges Ganze der Oeffentlichkeit übergeben zu werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man dadurch nicht nur vieles Neue in Verbindungen finder wird, sondern dass aus diesen Säuren solche von bekannter Zusammensetzung und Constitution entstehen und man in der Lage sein wird, unter Berücksichtigung der stattgefundenen Abspaltung einen gerechtfertigten Rückschluss auf die Constitution dieser Säuren zu ziehen. Durch möglichste Feststellung des Baues der Spaltungsprodukte der Zuckerarten resp. Kohlehydrate und deren Oxydationsprodukte wird man vielleicht indirekt auch einen Einblick in die verschiedenartige Lagerung der Atome in den isomeren Molekülen erhalten, was schon deshalb von Bedeutung wäre, weil man bei mehreren derselben in Zweifel ist, ob der physikalisch-chemische Unterschied von Isomerie bei Verschiedenheit der inneren Lagerung oder von einer Polymerie herrührt. Andererseits ist es bei zwei- oder mehrbasischen Säuren von Interesse die einfach resp. mehrfach sauren Salze in dieser Weise zu untersuchen, da möglicherweise in den meisten Fällen die freie Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten wird und so das Salz einer entsprechend minderbasischen Säure entsteht.

Immerhin wird es von Vortheil sein bei diesen Versuchen womöglich sei es saure oder neutrale Salze anzuwenden, da, abgesehen davon, dass die Salze zumeist beständigerer Natur sind und dadurch einen totalen Zerfall der Moleküle vorgebeugt wird, die Versuche leicht durch die eventuelle Flüchtigkeit der entstehenden Produkte erschwert werden können.

Möglicherweise kann man aus einer grösseren Reihe von solchen Versuchen auch das Gesetz finden, nach welchem sich bei sauren

Salzen die betreffende Base mit der Säure bindet, d. h. an welche die Carboxylgruppen, die bei unsymmetrisch gebauten Säuren an Kohlenstoffe verschiedener Lagerung gebunden sind, das erste Atom einwerthiger Base sich anlegt. Durch Auffindung eines solchen Gesetzes würde viel Aufklärung auch in die physikalische Chemie der Kohlenstoffverbindungen, insbesondere aber in die neuerer Zeit sehr wichtig gewordene Frage der Isomorphie gebracht werden, da ja bekanntlich die Lagerung der physikalischen Moleküle in den Krystallen von der chemisch-physikalischen der Atome im Molekül wesentlich abhängt.

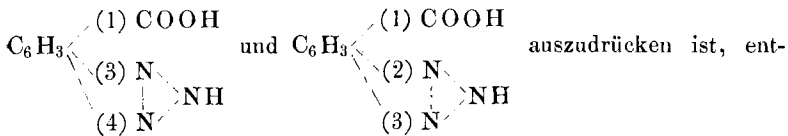
Wiesbaden, Schmitt's Laboratorium.

### 153. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

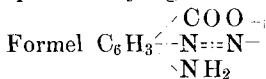
[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Unter dieser Bezeichnung möchte ich jetzt die Verbindung etwas genauer beschreiben, welche ich schon vor nahezu 12 Jahren durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diamidobenzoësäure ( $\alpha$ -Diamidobenzoësäure):  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ , erhalten habe<sup>1)</sup>, jedoch damals nicht näher untersuchen konnte. Es hat sich seitdem ergeben, dass sie dieselbe empirische Zusammensetzung  $C_7H_5N_3O_2$  hat, wie die beiden Azimidobenzoësäuren, welche auf gleiche, aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure, entstehen, obwohl sie ganz anders constituirt ist. Während nämlich, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, die Constitution der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Azimidobenzoësäure durch die bezüglichlichen Formeln



spricht diejenige der in Rede stehenden Verbindung der rationellen



Bezüglich ihrer Darstellung habe ich meinen früher darüber gemachten Angaben<sup>2)</sup> nur wenig hinzuzufügen. *p*-Diamidobenzoësäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1878.