

523. H. von Pechmann und W. Welsh: Ueber Condensationsprodukte der Aepfelsäure. Bildung von Pyridinderivaten. II.

[Mitgetheilt von H. v. Pechmann.]

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 25. October *); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Natur der chemischen Prozesse, welche sich bei der Assimilation des Stickstoffs im Organismus der Pflanze abspielen, ist noch gänzlich unaufgeklärt. Freilich kann kein Zweifel darüber herrschen, dass der Stickstoff in die Pflanze in Form von Ammoniak und Salpetersäure eintritt, jedoch fehlen über Art und Weise, wonach die letztere am Aufbau der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, namentlich der Alkaloide und Eiweisssubstanzen theilnehmen, fast alle Anhaltspunkte.

Das Studium der Alkaloide hat, wie zuerst von Königs¹⁾ betont wurde, dazu geführt, dieselben als Derivate des Pyridins aufzufassen. Wenn auch die künstliche Darstellung eines Alkaloides noch nicht gelungen ist, so kennen wir doch schon zahlreiche Methoden, welche auf dem Wege der Synthese zu Verbindungen führen, die ebenfalls als Pyridinabkömmlinge gelten müssen und in den mannichfachsten Beziehungen zu den natürlichen Alkaloiden stehen. Unter der Voraussetzung, dass die Bildung der Pyridinverbindungen in der Pflanze ebenfalls auf synthetischem Wege erfolge, kann man sich die Aufgabe stellen, die Natur derjenigen Reaktionen zu erforschen, welche bei dem natürlichen Aufbau dieser Substanzen stattfinden.

Macht man die Annahme, der zur Entstehung der Alkaloide erforderliche Stickstoff werde dazu in Form von Ammoniak und Amidoverbindungen geliefert, so werden auch stickstofffreie, organische Körper bei der Bildung derselben mitwirken müssen. Der Verlauf solcher Prozesse kann aber erst dann aufgeklärt werden, wenn wir Substanzen kennen, welche bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen sich mit den genannten Stickstoffverbindungen zu Pyridinabkömmlingen vereinigen. Solche Substanzen sind, wie auch V. Meyer und E. Schulze²⁾ bei einer ähnlichen Betrachtung hervorgehoben haben, bis jetzt unbekannt geblieben. Dagegen liegt in der Cumalinsäure, $C_5H_3O_2 \cdot CO_2H$, nun ein Körper vor, welcher in Form seiner Aether den oben gestellten Bedingungen entspricht.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen³⁾, dass die Aepfelsäure unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure

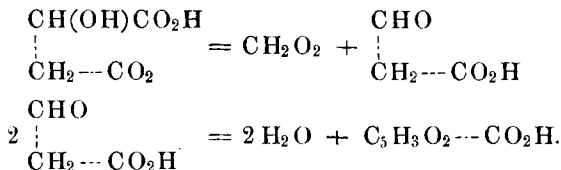
*) Siche Seite 2380.

¹⁾ Studien über die Alkaloide, 1880.

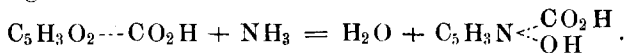
²⁾ Diese Berichte XVII, 1554.

³⁾ Diese Berichte XVII, 936.

in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten wird, welcher im status nascendi sich weiter zu Cumalinsäure condensirt, indem je 2 Moleküle unter Verlust von 2 Molekülen Wasser zusammentreten im Sinne folgender Gleichungen:



Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak oder kohlenurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan die Elemente des Ammoniaks auf und geht unter Austritt von Wasser in eine Oxynicotinsäure über nach der Gleichung:



Primäre Amine, sowie Amidosäuren äussern gegen die Cumalinsäure ein ähnliches Verhalten, indem sie sich damit zu Oxypyridincarbonsäure vereinigen, welche, wie später gezeigt werden soll, im Phenolhydroxyl substituiert sind.

Die auf dem eben geschilderten Wege leicht ausführbare Umwandlung der Aepfelsäure in Abkömmlinge der Nicotinsäure, welche bekanntlich in nahen Beziehungen zu zahlreichen Alkaloiden steht, gewinnt ein erhöhtes Interesse durch die Wahrscheinlichkeit, dass im Organismus der Pflanze ähnliche Vorgänge stattfinden.

In gewissen Papaveraceen ist das Vorkommen zweier complicirter Säuren, der Chelidonsäure und der Mekonsäure nachgewiesen worden. Obwohl die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch nicht gelöst ist, wurden in neuerer Zeit doch wesentliche Aufschlüsse über die Natur derselben gewonnen. Die Chelidonsäure wurde von Probst in *Chelidonium majus* aufgefunden, ihre nähere Untersuchung verdankt man hauptsächlich den Arbeiten von Lerch¹⁾, Lietzenmayer²⁾ und Lieben und Haitinger³⁾. Die Mekonsäure, die in den unreifen Samenkapseln des Mohnes vorkommt, wurde von Sertürner entdeckt, und es ist vor Allem das Verdienst Ost's⁴⁾, unsere Kenntnisse über diese Säure und ihre Derivate bereichert zu haben.

¹⁾ Ann. Chem. 57, 273. Wiener Monatshefte 5, 367.

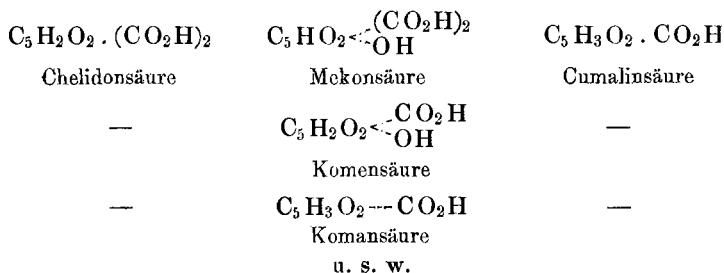
²⁾ Inauguraldiss. Erlangen 1878.

³⁾ Wiener Monatshefte 5, 338.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. 19, 177; 27, 257; 29, 57.

Bei einem Vergleiche der eben genannten Pflanzensäuren mit der Cumalinsäure zeigt es sich, dass diese Verbindungen Analogieen besitzen, welche theils in ihrer Zusammensetzung, theils in ihren Eigenschaften deutlich hervortreten.

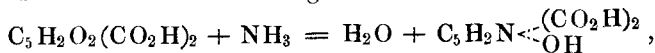
Wie die Chelidonsäure und die Säuren der Mekonsäuregruppe lässt sich auch die Cumalinsäure als Derivat eines Atomcomplexes von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_4O_2$, welcher indessen nicht in allen Fällen gleich constituirt zu sein scheint, betrachten, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:



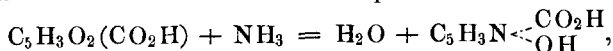
Gegen Basen zeigen Chelidon- und Mekonsäure bekanntlich das charakteristische Verhalten, zwei Reihen von Salzen bilden zu können, von welchen die Salze der einen Reihe farblos, jene der anderen gelb gefärbt sind; diese Fähigkeit besitzt auch die Cumalinsäure.

Beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden erleiden die Chelidonsäure und die von den Verbindungen der Mekonsäuregruppe in dieser Hinsicht genauer untersuchte Komonsäure eine Spaltung, bei welcher das Auftreten von Aceton nachgewiesen worden ist. Die Cumalinsäure zerfällt unter denselben Bedingungen unter Bildung eines aldehydartigen Körpers, der wahrscheinlich identisch mit Crotonaldehyd ist.

Endlich zeigen die genannten Säuren in ihrem eigenthümlichen Verhalten gegen Ammoniak die grösste Aehnlichkeit, indem sie durch dieses Reagens in Oxypyridincarbonsäuren übergeführt werden; so vereinigt sich z. B. die Chelidonsäure mit Ammoniak zu Oxypyridincarbonsäure im Sinne der Gleichung:



eine Reaction, welche der Umwandlung der Cumalinsäure in Oxypyridinmonocarbonsäure vollkommen entspricht:



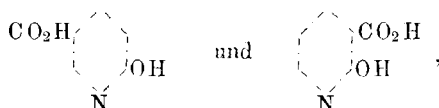
wobei indessen hervorzuheben ist, dass die Cumalinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, die übrigen Säuren dagegen erst in der Hitze oder unter Druck reagiren.

Schmelzen der Cinchoninsäure mit Kali ein Hydroxyl in die Py-1-Stellung, d. h. an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom des Pyridinringes tritt, und Königs und Geigy haben daraus den Schluss gezogen, dass in der nach einer ganz analogen Reaktion aus Chinolinsäure entstehenden Oxychinolinsäure und damit auch in der sich davon ableitenden Oxypyridinmonocarbonsäure die Hydroxylgruppe ebenfalls die 1-Stellung annimmt.

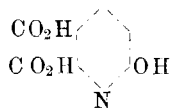
Diese Auffassung ist durch unsere Untersuchung bestätigt worden.

Nach Friedländer und Ostermaier ¹⁾ besitzt das Chloratom des Py-1-Chlorchinolins, welches durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Carbostryl entsteht, eine für die 1-Stellung charakteristische Reaktionsfähigkeit, indem es sich mit Leichtigkeit gegen HO, H, C₂H₅O u. s. w. austauschen lässt. Da nun die Oxypyridincarbonsäure in eine Chlorpyridincarbonsäure verwandelt werden kann, deren Chloratom durch dieselbe Beweglichkeit wie im Py-1-Chlorchinolin ausgezeichnet ist, so muss demselben in der gechlorten Säure und damit auch dem Hydroxyl in der Oxypyridincarbonsäure ebenfalls die 1-Stellung zukommen.

Nachdem endlich die durch Elimination des Chlors aus Chlorpyridincarbonsäure entstehende Pyridincarbonsäure sich als identisch mit Nicotinsäure, für welche jetzt die 2-Stellung des Carboxyls sicher ist, erwiesen hat, bleibt für die Oxynicotinsäure nur noch die Wahl zwischen den beiden Formeln



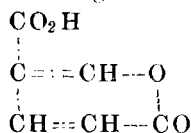
von welchen die erstere sich dadurch als die richtige erweist, dass sie allein die Entstehung der genannten Säure aus Oxychinolinsäure



zulässt.

In welcher Weise verläuft nun endlich die Umwandlung der Cumalinsäure in 1-4-Oxynicotinsäure?

Obwohl die Richtigkeit der in einer früheren Mittheilung für die Constitution der Cumalinsäure aufgestellten Formel

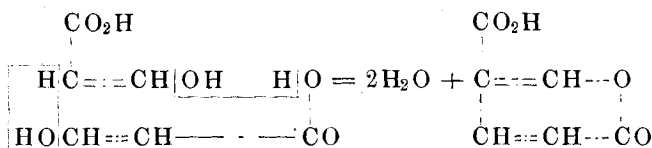


¹⁾ Diese Berichte XV, 332.

noch nicht experimentell bewiesen worden ist, steht der vorläufigen Annahme derselben doch nichts im Wege, weil sie mit keiner der bis jetzt über diese Säure gemachten Erfahrungen in Widerspruch steht. Die Entstehung einer solchen Verbindung aus dem Halbaldehyd der

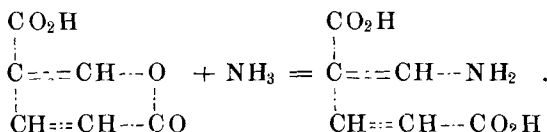
Malonsäure $\text{CH}_2 \begin{cases} \diagup \text{CHO} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ kann in der Art gedacht werden, dass der

Aldehyd unter abwechselnder Anlagerung und Abspaltung von Wasser zuerst in einen Körper von der Zusammensetzung $\text{CH} \begin{cases} \diagup \text{CHOH} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ übergeht, von welchem hierauf je zwei Moleküle sich in folgender Weise condensiren:

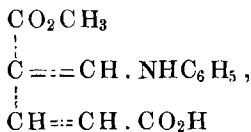


Die Bildung der Oxynicotinsäure aus Cumalinsäure erfolgt in zwei Phasen.

In der 1. Phase addiren sich die Elemente des Ammoniaks an die Cumalinsäure, wodurch dieselbe unter Sprengung des Lactonringes in eine Amidosäure, die Cumalaminsäure, übergeführt wird nach der Gleichung:

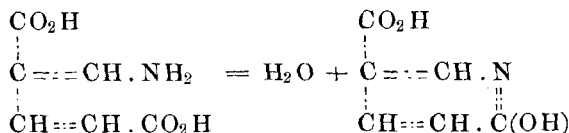


Ogleich diese Verbindung wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolirt werden konnte, so darf über ihr Auftreten doch kein Zweifel herrschen, nachdem es gelungen ist, die Cumalanilidsäure oder eigentlich deren sauren Methyläther, ein ganz analoges bei der Anwendung von Anilin entstehendes Zwischenprodukt von der Zusammensetzung:

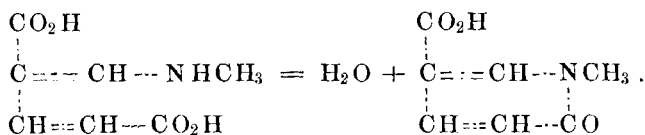


darzustellen und zu analysiren.

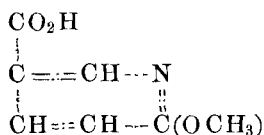
In der 2. Phase der Reaktion liefert die Cumalaminsäure unter Wasseraustritt ihr Lactim, die Oxynicotinsäure:



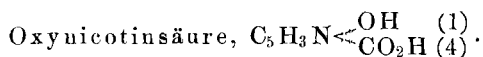
Bei der Einwirkung primärer Basen auf Cumalinsäure sollte man annehmen, dass die z. B. mit Methylamin in der ersten Reaktionsphase entstehende Cumalmethaminsäure durch Austritt von Wasser nach dem Vorbild des Pseudoisatins in ihr Lactam übergeht nach der Gleichung:



Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt hat sich aber als identisch mit dem durch Methylierung der Oxynicotinsäure entstehenden sauren Methyläther dieser Säure



erwiesen, eine Thatsache, zu deren Erklärung man zu der Annahme einer Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff zum Sauerstoff der benachbarten Ketongruppe genöthigt ist. Ein weiteres Interesse gewinnt diese Umlagerung in Folge der ganz analogen Beobachtungen, welche Lieben und Haitinger¹⁾ bei der Chelidonsäure, resp. den sich davon ableitenden Pyridinderivaten gemacht haben, so dass sich die zwischen Chelidon- und Cumalinsäure zu ziehende Parallele auch auf diese Erscheinungen ausdehnen lässt.



Die Bildung dieser Säure und ihrer Aether findet immer statt, wenn Ammoniak oder kohlen-saures Ammoniak in wässriger Lösung mit Cumalinsäure oder deren Aether in Berührung kommen. Während aber bei Anwendung der freien Cumalinsäure wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung nur Spuren eines stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1507.

haltigen Körpers entstehen, erzielt man mittelst der Cumalinsäureäther eine reichliche Ausbeute. Lässt man z. B. den Methyläther auf verdünntes Ammoniak einwirken und entfernt hierauf den Ueberschuss des letzteren durch Wegkochen oder Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man farblose Nadeln, in welchen der Methyläther der Oxynicotinsäure vorliegt. Dieser Vorgang wird durch dieselben Gleichungen ausgedrückt, die oben für die Bildung der Säure selbst aufgestellt wurden.

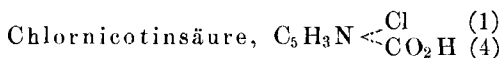
Handelt es sich um die Darstellung der Oxynicotinsäure, so verfährt man am besten in folgender Weise: 1 Theil feinerriebener Cumalinsäuremethyläther wird allmählich in kalt gehaltenes, 15proc. Ammoniak eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 6 Theilen Natronlauge (1 : 5) ungefähr 5 Minuten lang gekocht. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Oxynicotinsäure in Form eines schweren, farblosen Krystallpulvers ab, welches zur Reinigung aus 50proc. Essigsäure umkrystallisirt wird. Für die Analyse nochmals aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet die Verbindung farblose Nadeln.

Ber. für $C_6H_5NO_2$		Gefunden
C	51.8	51.5 pCt.
H	3.6	3.9 »
N	10.1	9.5 »

Die Säure schmilzt bei 303° unter Bräunung und Gasentwicklung, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sie ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, während sie leichter von sauren Lösungsmitteln aufgenommen wird. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften und lässt sich aus concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Ihre wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen in der Kälte keine Niederschläge, mit essigsaurem Kupfer scheidet sich beim Kochen ein blassgrünes Kupfersalz ab. Die Alkalisalze krystallisiren gut, das Bleisalz bildet weisse, krystallwasserhaltige Nadeln. Eisenchlorid giebt keine charakteristische Reaction.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht reichlich Pyridin. Bei einer über ihren Schmelzpunkt liegenden Temperatur wird die Säure in Kohlensäure und 1-Oxypyridin gespalten, was auch durch Einwirkung von Salzsäure bei 200° oder Destillation des Silbersalzes bewirkt werden kann. Das Oxypyridin giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung, mit Bromwasser ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat, das bei 206° schmilzt.

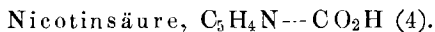
Alle diese Thatsachen bestätigen die Identität der 1-4-Oxynicotinsäure mit der Oxypyridincarbonsäure von Königs und Geigy.



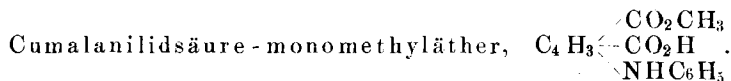
Wenn die Oxynicotinsäure mit Phosphoroxychlorid benetzt und unter Erwärmen auf 120 — 130° allmählig mit 3 Molekülen Chlorphosphor zusammengebracht wird, so geht sie unter lebhafter Reaktion in Lösung. Trägt man hierauf das Reaktionsprodukt in nicht zu wenig Eiswasser ein, so scheidet sich die gechlorte Säure als voluminöse Krystallmasse ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Die Ausbeute ist theoretisch.

	Ber. für $C_6H_4NClO_2$	Gefunden
C	45.7	46.1 pCt.
H	2.6	2.8 »
N	8.8	8.7 »
Cl	22.5	22.1 »

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und schmilzt bei 199° unter Zersetzung. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Oxyssäure und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen; sie ist ferner leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Von concentrirter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, durch Verdünnen mit Wasser aber wieder unverändert abgeschieden. Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat, besonders in der Hitze, einen blassgrünen Niederschlag. Durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie durch Reduktionsmittel entstehen chlorfreie Substanzen.

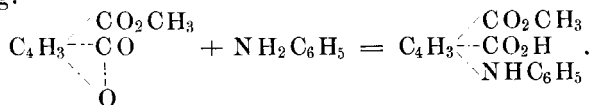


Zur Umwandlung der Chlornicotinsäure in Nicotinsäure bedient man sich am besten der Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbad, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, was bei Anwendung von 5 g nach 15—20 Minuten der Fall ist. Hierauf verjagt man die überschüssige Salzsäure, nimmt den Rückstand in Wasser auf, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht, nachdem man mit Soda schwach alkalisch gemacht hat, mit essigsauerm Kupfer. Man erhält so nicotinsaures Kupfer als blaugrünlichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus dem Filtrat krystallisiren nach dem Eindampfen feine Nadelchen, welche bei 229° schmelzen und sich in allen Reaktionen als identisch mit Nicotinsäure erweisen.



Diese wohlcharakterisirte Substanz kann als Typus der Verbindungen gelten, welche durch Anlagerung von primären Basen an die

Aether der Cumalinsäure entstehen. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



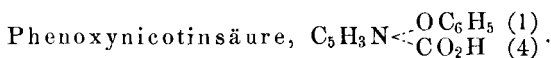
Die Basen der Fettreihe, wie Methylamin, Aethylamin, Glycocoll führen auf diesem Wege zu farblosen, die Amidokörper der aromatischen Reihe dagegen, z. B. Anilin, Toluidin, Phenylhydrazin, Amido-azoäure, Amidochinolin zu gelb gefärbten Additionsprodukten.

Zur Darstellung der neuen Verbindung kann man Cumalinsäuremethyläther in alkoholischer oder verdünnter, essigsaurer Lösung mit Anilin zusammenbringen. Bei richtig gewählter Concentration erstarrt nach einigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem Brei gelber Krystalle, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol analysenrein in Form citronengelber Nadeln erhalten werden.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	Gefunden	
C	63.16	63.1	62.9 pCt.
H	5.3	5.6	5.8 »
N	5.7	5.75	5.8 »

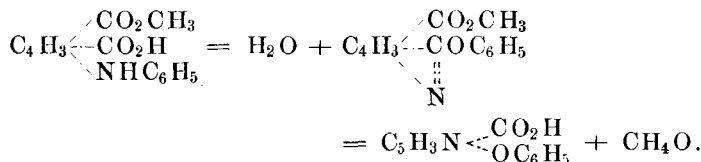
Die Substanz schmilzt bei 140° unter lebhaften Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Sie zeigt die Eigenschaften einer Säure und löst sich in kalten, kohlsauren Alkalien mit gelber Farbe auf, Säuren fällen sie unverändert wieder aus; basische Eigenschaften besitzt sie nicht.

Charakteristisch für diese Verbindung ist die Leichtigkeit, mit der sie sich verändert. Beim Kochen mit Alkohol geht sie in einen farblosen, prächtig krystallisirenden Körper über, der in Alkalien unlöslich ist. Ebenso erleidet sie durch die Einwirkung von Wasser, Säuren oder Alkalien Zersetzung; beim Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak, kohlsaurem oder essigsurem Natron trübt sich die anfangs klare Lösung plötzlich unter Abscheidung farbloser Oeltropfen. Von diesen Veränderungen ist bis jetzt nur die durch die Einwirkung von Natronlauge hervorgerufene Bildung des sauren Phenyläthers der Oxynicotinsäure studirt worden.



Diese Säure entsteht aus dem eben beschriebenen Amidoäther, wenn man denselben mit mässig concentrirter Natronlauge kocht, bis nach wenigen Minuten eine Probe auf Zusatz von Säure eine weisse Fällung giebt. Der auf gleichzeitiger Wasserabspaltung, Wanderung

des Phenyls vom Stickstoff an den Sauerstoff und Verseifung der Aethergruppe beruhende Vorgang erfolgt im Sinne der Gleichung:

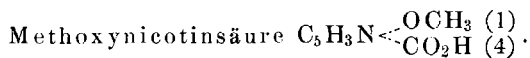


Dass der Säure in der That diese Constitution zukommt, folgt aus der analogen, bereits geschilderten Bildungsweise der Methoxynicotinsäure.

Die nach vollendeter Umsetzung aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Verbindung bildet nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser glänzende, weisse Nadeln, die bei 275—280° schmelzen.

	Ber. für C ₁₂ H ₉ NO ₃	Gefunden
C	67.0	67.0 pCt.
H	4.2	4.6 »
N	6.5	6.4 »

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Substanz in Form charakteristischer, voluminöser Nadeln, die wie Baumwolle aussehen. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol; aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Kocht man die wässere Lösung mit Kupferacetat, so bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entsteht unter Kohlensäureabspaltung ein aus Aether schön krystallisirender, in Alkalien unlöslicher Körper, in welchem der Phenyläther des 1-Oxypyridins, eine Verbindung, die demnach ebenso beständig wie der Phenyläther (C₆H₅)₂O wäre, vorzuliegen scheint.



Diese Substanz kann, wie schon erwähnt, sowohl durch Methylierung der Oxynicotinsäure als durch Condensation von Methylamin mit Cumalinsäure gewonnen werden.

Zur Darstellung aus der Oxysäure wurden 3 g derselben mit zwei Molekülen Kalihydrat zur Trockene eingedampft und die feineriebene Salzmasse mit Methylalkohol und Jodmethyl drei Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde Holzgeist und überschüssiges Jodid weggekocht, schwach angesäuert und zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Zur synthetischen Gewinnung der Verbindung wurde Cumalinsäuremethyläther unter Abkühlung in 4 Th. 15 procentige Methylaminlösung eingetragen und dann sogleich bis zur gänzlichen Verseifung mit 5 Th. Natronlauge (1 : 5) gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig angesäuert und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Der hier stattfindende Vorgang entspricht ganz und gar der Bildung der Phenoxy-nicotinsäure; der als fassbares Zwischenprodukt auftretende Cumal-methaminsäuremonomethyläther scheidet sich bei sehr vorsichtigem Verdunsten der durch Eintragen des Cumalinsäureäthers in Methylamin erhaltenen Lösung in Form farbloser, leicht löslicher Krystallnadeln ab.

Nach beiden Methoden erhält man die Methoxynicotinsäure in sehr charakteristischen, flachen, atlasglänzenden Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Sie verlieren dasselbe sowohl im Vacuum als bei 100° und werden dabei undurchsichtig.

Ber. für $C_7H_7NO_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O 10.5	10.5 pCt.

Die entwässerte Substanz gab folgende Zahlen, von denen sich die unter I. auf aus Oxysäure, die unter II. auf synthetisch dargestelltes Material beziehen:

Ber. für $C_7H_7NO_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 54.9	54.8	55.3 pCt.
H 4.6	4.5	4.6 »
N 9.1	9.6	— »

Schmelzpunkt 237—238°. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem wird sie so reichlich aufgenommen, dass eine heiss gesättigte Lösung nach dem Erkalten in der Regel zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Ferner ist sie löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. Basische Eigenschaften besitzt sie kaum.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Fettsäuren ausgedehnt.