

Jedenfalls ergibt sich aus den Versuchen, dass die Buttersäure im freien Zustande ausserordentlich schwierig von beigemengten Homologen zu trennen ist, während diese Scheidung bei ihren Estern verhältnissmässig leicht gelingt. Zur Herstellung reiner Säure ist also dieser Umweg unbedingt zu empfehlen.

**542. August Hoffmann: Ueber eine Verbindung der Brenztraubensäure mit Hippursäure.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn auf Brenztraubensäure Ammoniak einwirkt, so wird bekanntlich das Ketonsauerstoffatom durch Imid ersetzt und es entsteht Imidobrenztraubensäure, welche dann weiter zur Bildung der in die Pyridinreihe gehörenden Uvitoninsäure Veranlassung giebt. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Hydroxylamin und Phenylhydrazin; auch hier findet eine Verdrängung des Ketonsauerstoffs durch ein stickstoffartiges Radical statt. Da die Einwirkung der Brenztraubensäure auf stickstoffhaltige Körper im Ganzen noch wenig erforscht ist, habe ich einige Versuche angestellt um zu erfahren, ob die Brenztraubensäure auch mit Amidosäuren in Reaction tritt. Man würde hier, wenn das Sauerstoffatom der Ketonsäure mit den Wasserstoffatomen der Amingruppe in der Form von Wasser austräte, zu einer neuen Classe stickstoffhaltiger zweibasischer Säuren gelangen.

4 g Brenztraubensäure wurden mit 4 g Alanin auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat unter Braunfärbung der Masse eine deutliche Gasentwicklung ein, welche jedoch bald nachliess. Die Untersuchung des Reactionproductes ergab, dass darin die Brenztraubensäure vollkommen verschwunden war; die Prüfung geschah mit Phenylhydrazin, einem Reagens, welches jede Spur der Säure mit Schärfe nachzuweisen gestattet<sup>1)</sup>. Aus der in Wasser vollkommen löslichen Masse konnte mit Hülfe von Alkohol unverändertes Alanin isolirt werden; der Rest bestand aus einer braunen syrupdicken Masse; welche nichts Krystallisirtes erkennen liess. Nicht günstiger verlief die Reaction, als die Einwirkung der Substanzen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, welches als wasserabspaltendes Mittel wirken sollte, vorgenommen wurde. Auch hier trat eine stürmische Gasentwicklung

<sup>1)</sup> E. Fischer u. Jourdan, Diese Berichte XVI, 2245.

ein, die mit der völligen Zerstörung der Brenztraubensäure endigte, ohne dass es gelungen wäre, ein krystallisirtes Product zu erhalten. Ein Versuch, die Brenztraubensäure durch Vermittelung von Essigsäureanhydrid mit Glycocoll zu verbinden, scheiterte ebenfalls; zwar trat beim Erwärmen der Mischung eine sichtbare Reaction ein, allein auch hier wie in den vorher erwähnten Fällen war eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und von definirten Reactionsproducten wurde nichts anderes erhalten als eine nicht unerhebliche Menge Acetylglycocoll, welche die von Curtius angegebenen Eigenschaften zeigte und nach zweimaligem Umkrystallisiren bei  $204^{\circ}$  schmolz. Diese Säure ist offenbar durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Glycocoll entstanden.

Welcher Art die sonst hierbei eintretenden Reactionen sind, habe ich nicht ermitteln können; es scheint indessen, dass die Zersetzung eines Moleküls Brenztraubensäure durch weniger als ein Molekül Amidosäure bewirkt wird, da ein Theil der letzteren zurückgewonnen wird.

#### Brenztraubensäure und Hippursäure.

Bei weitem bessere Resultate als mit dem freien Glycocoll erhält man bei Anwendung von Hippursäure. Plöchl<sup>1)</sup> hat festgestellt, dass die Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit aromatischen Aldehyden in Reaction tritt (eine Modification der Perkin'schen Reaction) und dass hierbei stickstoffhaltige Säuren entstehen. Es hat sich gezeigt, dass diese Reaction auch mit Ketonen ausführbar ist und dass sie wesentlich erleichtert wird, wenn man an Stelle der freien Hippursäure deren Natriumsalz in Anwendung bringt.

6 g Brenztraubensäure wurden mit 11 g hippursäurem Natrium bei Gegenwart von 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad digerirt. Nach kurzer Zeit trat eine lebhafte Reaction ein, während welcher sich die Temperatur der sich braun färbenden Masse auf  $108^{\circ}$  erhöhte. Eine Probe des Reactionsproductes liess mittelst der Hydrazinreaction keine Brenztraubensäure mehr erkennen. Das in Wasser unlösliche Product wurde in Alcohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Nach dem Eindampfen der milchig getrübbten Flüssigkeit schied sich eine bräunlich gefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung derselben hat sich von allen Lösungsmitteln Petroleumäther am besten bewährt. Bei der Behandlung mit heissem Petroleumäther blieben die gefärbten Verunreinigungen ungelöst und aus dem Filtrat erhält man beim Erkalten farblose oder gelblich gefärbte platte Nadeln vom Schmelzpunkt  $157^{\circ}$ . Der Körper ist in Wasser unlöslich,

<sup>1)</sup> J. Plöchl, Diese Berichte XV, 1945 u. a. a. O.

sehr leicht löslich in Alcohol, in Aether und in Essigsäure. Die Analyse hat ergeben, dass hier eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9NO_4$  vorliegt:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_{12}$	144	62.34	61.93	62.12	—
$H_9$	9	3.89	4.07	4.18	—
N	14	6.06	—	—	5.93
$O_4$	64	27.71	—	—	—
	231	100.00			

Die Reaction zwischen Brenztraubensäure und Hippursäure lässt sich daher durch die einfache Gleichung ausdrücken:  $C_3H_4O_3 + C_9H_9NO_3 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$ . Die neue Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, welche den blauen Lacmusfarbstoff röthet, sich leicht in Alkalien löst und aus deren Salzlösungen durch Zusatz einer Mineralsäure wieder gefällt wird. Die Salze der Säure entsprechen in ihrer Zusammensetzung nicht der Säure  $C_{12}H_9NO_4$ , sondern einer zweibasischen Säure  $C_{12}H_{11}NO_5$ , welche im freien Zustande nicht zu existiren scheint, sondern bei der Abscheidung aus ihren Salzen wieder ein Molekül Wasser verliert. Zur Neutralisation von 1.437 g der Substanz waren erforderlich 12.3 pCt. Normalkali; hierdurch kennzeichnet sich die Säure als eine zweibasische. Zur Bildung des Salzes  $C_{12}H_9KNO_4$  hätten nur 6.2 pCt. Normalkalilösung verbraucht werden müssen. Die Substanz ist somit als eine Anhydridverbindung aufzufassen.

Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Substanz Baryumhydrat fügt, so schlägt sich ein Baryumsalz nieder, welches, aus Wasser umkrystallisirt, meinen Analysen gemäss die Zusammensetzung besitzt:  $C_{12}H_9NO_5Ba + 2H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen der Substanz auf 120—130°. Als Gewichtsverlust ergab sich

Berechnet für $2H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
8.57	9.23	9.35 pCt.

Das vom Krystallwasser befreite Baryumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_{12}$	144	37.50	37.42	—	— pCt.
$H_9$	9	2.34	2.87	—	— >
N	14	3.65	—	—	— >
$O_5$	80	20.84	—	—	— >
Ba	137	35.67	—	35.14	[34.83 >
	384	100.00			

Die zweibasische Säure  $C_{12}H_{11}NO_5$ , welche dem Baryumsalz zu Grunde liegt, ist so unbeständig, dass ich sie bisher nicht zu isoliren vermochte. Versucht man sie mit verdünnter Salzsäure in Freiheit zu setzen, so erhält man sogleich wieder die einbasische Anhydrosäure, zumal wenn die Mischung erhitzt worden war. Die abgeschiedene Substanz zeigte alle Merkmale der oben beschriebenen ursprünglichen Säure und lieferte bei der Elementaranalyse 61.66 pCt. Kohlenstoff und 4.12 pCt. Wasserstoff, sodass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Dass die Verbindung wirklich die Bestandtheile der Hippursäure enthält, ergibt sich daraus, dass sie mit concentrirter Salzsäure einige Stunden im geschlossenen Rohr auf  $140^{\circ}$  erhitzt, Benzoësäure abscheidet, welche leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden konnte (als Schmelzpunkt fand ich  $119-120^{\circ}$ ).<sup>1)</sup>

Freiburg i./B., im Juli 1886.

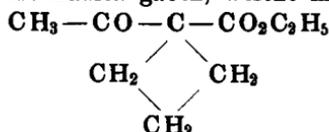
Laboratorium des Professor Baumann.

**543. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Acetondicarbonsäureäther.**

[Mittheilung\*] aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München. (Eingegangen am 7. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als Endproduct der Reaction einen Aether von der Formel  $C_9H_{14}O_3$ , welcher unter dem Namen Acetyltetramethylen-carbonsäureäther früher beschrieben wurde.

Da nun die späteren Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers Zahlen gaben, welche mit der Formel



<sup>1)</sup> Es ist kaum zweifelhaft, dass der Verlauf der Einwirkung der Hippursäure auf Brenztraubensäure im Wesentlichen analog ist der von Plöchl entdeckten Reaction zwischen Hippursäure mit aromatischen Aldehyden.

Da Plöchl noch weitere Mittheilungen über die dabei gebildeten Körper und deren Constitution in Aussicht gestellt hat, ist hier von einer weiteren Verfolgung der bezüglichen Brenztraubensäurederivate abgesehen worden.

Baumann.

\* ) Vergl. diese Berichte XVI, 208, 1787, XIX, 1244.