

höht, bewirken Harnstoff, Ammoniumcarbonat und andere ähnliche Stoffe eine Verminderung der Drehung. Man kann in diesen Fällen annehmen, dass solche Substanzen die Löslichkeit des Traubenzuckers erhöhen und den Zerfall von Molekülgruppen in Einzelmoleküle in noch höherem Grade herbeiführen, als dies durch Wasser geschieht.

Worm-Müller<sup>1)</sup>, welcher eine grosse Reihe vergleichender Bestimmungen des Traubenzuckers im Harn durch Titirung und Polarisation durchgeführt hat, fand bei letzterem Verfahren durchschnittlich 0.35 pCt. weniger Zucker als bei der Titirung. Er hält die Titirung für die richtigere Bestimmungsmethode und glaubt, dass die im Harn der Diabetiker vorkommenden linksdrehenden Stoffe die Differenzen, welche in einigen Fällen auf 0.7 bis 2.4 pCt. gesteigert wurden, bedingen. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist es nicht nothwendig in allen Fällen an das Vorhandensein linksdrehender Substanzen zu denken, da auch inactive Bestandtheile des Harnes die Zuckerbestimmung sowohl im Sinne einer Erhöhung wie in dem einer Verminderung des gefundenen Zuckergehaltes gegenüber dem wirklichen, zu beeinflussen vermögen. Unter Umständen könnte auch ein geringer Zuckergehalt in Folge der Einwirkung der inactiven Stoffe bei der optischen Bestimmung ganz übersehen werden.

#### 481. Robert Moscheles und Hans Cornelius: Ueber die Natur der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Eine Notiz in der kürzlich erschienenen Abhandlung von Michael »Zur Constitution des Natriumacetessigäthers«<sup>2)</sup> veranlasst uns, die nachstehenden, schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen zu veröffentlichen, obwohl dieselben noch nicht zum völligen Abschluss gelangt sind. Das Ziel derselben war die Aufklärung der Constitution der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

<sup>1)</sup> Pflüger, Arch. f. Physiologie 35, 76—108.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 503, Anmerkung.

Ueber die Natur dieser von Demarçay entdeckten Säuren waren bisher — abgesehen von den bereits widerlegten<sup>1)</sup> Angaben Demarçay's — wesentlich zwei Anschauungen in die Lehrbücher übergegangen. Nach der einen Theorie, welche von Wedel<sup>2)</sup> herrührt, wären dieselben dialkylierte Succinylobernsteinsäuren, nach der zweiten, von Pawlow<sup>3)</sup> aufgestellten, sollte die Tetrinsäure eine Acetylacrylsäure sein. Wir unternahmen es zunächst, zwischen diesen beiden Theorien eine Entscheidung zu treffen.

Zuerst fassten wir die Wedel'sche Ansicht in's Auge. Wenn in der That die Demarçay'schen Säuren alkylierte Succinylobernsteinsäuren waren, so durfte man hoffen, entweder aus dem Succinylobernsteinsäureäther die Tetrinsäure, oder aber aus dieser durch Aetherification Körper zu erhalten, deren Eigenschaften denen des Succinylobernsteinsäureäthers entsprechen mussten.

Die Aetherification der Pentinsäure war bereits von Wedel<sup>4)</sup> beschrieben. Wir erhielten zwar bessere Ausbeuten, doch liesen dieselben immerhin viel zu wünschen übrig. Dargestellt wurden die Aethyläther der Tetrinsäure, der Pentinsäure und der aus Benzylacetessigäther gewonnenen Phenyltetrinsäure (s. unten). Die beiden letzteren sind ölige Flüssigkeiten, während der erstere nach der Destillation im Vacuum (Siedepunkt 180° bei 70 mm Druck) zu schönen, seideglänzenden Krystallen erstarrte, welche bei 30° schmolzen. Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0.261 g Substanz gaben 0.562 g Kohlensäure und 0.169 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
C	58.73	59.15 pCt.
H	7.21	7.05 »

Weder in ihren physikalischen noch in ihren chemischen Eigenschaften zeigten unsere Aether irgend welche Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther. Sie sind farblos, wenig löslich in Wasser — leichter in heissem als in kaltem — leicht löslich in Alkohol und Aether, doch ohne jede Fluorescenz. Aus der kalten wässrigen Lösung werden sie durch Zusatz von Natronlauge theilweise ausgesalzen. Aus dem Tetrin- und dem Pentinsäureäther konnten durch Verseifung mit Alkalien die Säuren nicht wiedergewonnen werden; dagegen gelingt die Verseifung leicht und glatt mittelst gasförmigem Chlor- oder Bromwasserstoff. Weder durch Schmelzen der Aether mit Ammoniumacetat, noch durch Behandlung der Säuren mit Phosphorpentachlorid konnten Derivate gewonnen

<sup>1)</sup> Fittig, diese Berichte XVI, 1940.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 106.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1870.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 114.

werden, welche den aus Succinylobernsteinsäureäther durch v. Baeyer<sup>1)</sup>, resp. Levy<sup>2)</sup> dargestellten entsprochen hätten.

Ebensowenig gelang es uns andererseits durch Alkylierung des Succinylobernsteinsäureäthers die Säuren der Tetrinsäurereihe zu erhalten. Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers lieferte beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr ölige Producte, welche bei der Verseifung keine Tetrinsäure lieferten, dagegen neben andern Körpern eine Säure, welche durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Wir beabsichtigen diese Reaction später noch zu studiren.

Ein Versuch, aus dem Brenzweinsäureäther einen Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther zu erhalten, scheiterte; sowohl mit metallischem Natrium, als mit alkoholfreiem Natriumäthylat lieferte derselbe nur unerquickliche Schmierer.

Diese negativen Resultate veranlassten uns, die Pawlow'sche Ansicht in Betracht zu ziehen. War die Tetrinsäure eine Acetylacrylsäure, so musste ihr Aether sich mit Phenylhydrazin condensiren. Indess konnte auch nach mehrstündigem Erwärmen des Aethers mit freiem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade kein Condensationsproduct erhalten werden.

Hiernach mussten wir beide bisherigen Theorien verlassen.

Um die wahre Constitution der Tetrinsäure zu ermitteln, untersuchten wir zunächst, welche Verbindungen durch Bromirung und nachfolgendes Erhitzen analoge Körper wie die monoalkylieren Acetessigester lieferten.

Der  $\alpha$ -methylirte Benzoylessigäther, sowie der Wislicenus'sche Oxalylpropionsäureäther lieferten keine Tetrinsäure-ähnlichen Säuren. Es sind also die Wasserstoffatome am  $\gamma$ -Kohlenstoff des Methylacetessigäthers (wenigstens theilweise) zur Tetrinsäurebildung nothwendig. Dies stand auch nach den Anschauungen von Conrad u. Guthzeit<sup>3)</sup> über die Constitution bromirter Acetessigäther zu erwarten.

Der Dimethylacetessigäther gab gleichfalls keine Tetrinsäureartige Verbindung. Es ist also auch der Wasserstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zum Eintritt der Reaction nothwendig. Dagegen dürfen die Wasserstoffatome der am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichen Methylgruppe, wie auch diejenigen am  $\gamma$ -Kohlenstoff theilweise durch andere Gruppen ersetzt sein. So erhielten wir aus Propiopropionsäureäther die auch schon von Hantzsch und O. Wohlbrück<sup>4)</sup> dargestellte Säure  $C_6H_8O_3$ ; aus dem Acetylbernsteinsäureäther entsteht durch Bromirung und nachfolgendes längeres Erhitzen im Wasserbade die Verbindung  $C_8H_{10}O_5$  — ein saurer Aether der Carboxytetrinsäure. Derselbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 429.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1463.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1551.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 1322.

krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen, schmilzt bei 95° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1905 g Substanz gaben 0.359 g Kohlensäure und 0.0955 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet.
C	51.4	51.6 pCt.
H	5.56	5.3 »

Dagegen lieferten der Benzoylacetessigäther sowie der (aus Natriumacetessigäther und Chlorkohlensäureäther erhaltene) Acetylmalonsäureäther keine Säuren. Es lässt sich dies Verhalten vielleicht aus einem Eintritt des Broms am  $\alpha$ -Kohlenstoff statt in der  $\gamma$ -Stellung erklären; möglicherweise aber konnte auch im Methylacetessigäther eines der Wasserstoffatome der am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichen Methylgruppe wesentlich bei der Tetrinsäurebildung betheiligt sein.

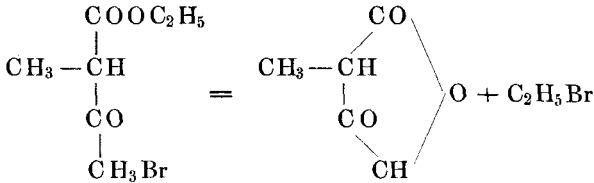
Ein sicherer Schluss auf die Constitution der Tetrinsäure war aus diesen Versuchsergebnissen gleichfalls nicht zu ziehen. Wir hofften nunmehr zum Ziele zu gelangen, indem wir die Function der drei Sauerstoffatome bestimmten, welche nach der Formel  $C_5H_6O_3$  im Tetrinsäuremolekül enthalten sind. Am wahrscheinlichsten war von vornherein die Annahme, dass zwei derselben einer Carboxylgruppe angehörten. Das dritte konnte alsdann kein Ketonsauerstoff sein, da wir gefunden hatten, dass der Aether kein Phenylhydrazinderivat liefert (s. oben). Um zu untersuchen, ob dasselbe einem Hydroxyl angehöre, erhitzen wir Tetrinsäureäthyläther mit überschüssigem Acetylchlorid eine Stunde auf 120°. Nach dem Waschen des Productes mit Sodalösung krystallisirte dasselbe in Nadeln, welche bei 30° schmolzen und bei der Analyse als unveränderter Tetrinsäureäther erkannt wurden.

Da endlich nach der Bildungsreaction das dritte Sauerstoffatom nicht wohl einer furfuranartigen Bindung angehören konnte, wurden wir darauf geführt, dass vielleicht die Annahme einer Carboxylgruppe als Grund der sauren Eigenschaften der Tetrinsäure unrichtig sein möchte. Wir wurden in dieser Annahme bestärkt durch die schon von Demarçay und später von Pawlow beobachtete, von uns bestätigt gefundene Widerstandsfähigkeit des sogenannten Tetrinsäurechlorides gegen Alkalien, welche einem Säurechlorid nicht zukommen konnte <sup>1)</sup>.

In diesem Falle lag es am nächsten, den Säurecharakter auf ein (phenolartiges) Hydroxyl, resp. auf eine zwischen zwei Carbonylgruppen befindliche CH-Gruppe zurückzuführen. Die Bildung von Tetrinsäure aus gebromtem Methylacetessigäther unter Abspaltung

<sup>1)</sup> Bei einem früher angestellten Versuche, die Carboxylgruppe durch Destillation des tetrinsäuren Silbers abzuspalten, erhielten wir neben brenzlichen Producten und Kohle die unveränderte Säure.

von Bromäthyl würde sich alsdann am einfachsten in der folgenden Weise ergeben:



Es ist dies die gleiche Formulierung, zu welcher auch Michael (a. a. O.) auf Grund theoretischer Betrachtungen gelangt ist. Wenn die in dieser Formel enthaltene Gruppe  $> \text{CH} - \text{CO} -$  bei der Aetherification sich in  $> \text{C} = \text{C}(\text{OH}) -$  umlagert, erklärt es sich leicht, dass die Aether mit Phenylhydrazin nicht reagiren. Dagegen war zu erwarten, dass die Säuren selbst sich mit Phenylhydrazin condensiren würden. Dies ist in der That der Fall.

#### Pentinsäurephenylhydrazid.

1 Molekül Pentinsäure wurde mit 1 Molekül Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure gelöst. Beim Stehen schied sich nach einiger Zeit ein Oel aus, welches sich beim Erwärmen wieder löste und in der Kälte auskrystallisirte. Der Körper wurde aus Alkohol krystallisirt und analysirt.

I. 0.2135 g Substanz gaben 0.5180 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.

II. 0.2135 g Substanz gaben 0.0275 g Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
	I.	II.	
C	66.18	—	66.05 pCt.
H	6.6	—	6.4 »
N	—	12.9	12.8 »

Aus der obigen Tetrinsäureformel ergab sich ferner, dass die Aetherification auch durch Behandlung der Säuren mit alkoholischem Natriumäthylat und Alkyljodiden sich müsste durchführen lassen. In der That lieferte diese Methode die Aether in besserer — wenn auch keineswegs der theoretischen sich nähernder — Ausbente.

Es bedurfte schliesslich noch die in der aufgestellten Formel vorhandene Lactonbindung einer Bestätigung. Eine solche fand sich in dem Verhalten der Aether gegen Alkalien. Tetrinsäureäther löst sich beim anhaltenden Kochen in Natronlauge vollständig auf, ohne alsdann beim Erkalten wieder auszufallen. Neutralisirt man nun mit verdünnter Schwefelsäure, so wird der Aether unverändert wieder ausgefällt. Derselbe wurde durch die mittelst Salzsäure bewirkte Verseifung zu Tetrinsäure identificirt.

Die beschriebene Spaltung der Lactonbindung geht ziemlich schwierig von Statten; blosses Auflösen des Aethers in alkoholischem Kali genügt zur Erreichung des gleichen Zieles durchaus nicht. Diese Beständigkeit des Lactons macht es uns wahrscheinlich, dass auch in den in wässriger Lösung gebildeten Salzen dieser Säuren keine Sprengung des Lactonringes vorliegt. Die Säuren der Tetrinsäurereihe zeigen hiernach die grösste Analogie mit der Vulpinsäure, welche nach den Untersuchungen von Spiegel<sup>1)</sup> ihre sauren Eigenschaften gleichfalls einem innerhalb des gleichen Lactonringes an dem entsprechenden Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxyl verdankt. Die färbenden Eigenschaften der letzteren dürften alsdann allerdings nicht einzig und allein auf das Vorhandensein eben dieses Ringes zurückgeführt werden<sup>2)</sup>.

Zum Schluss führen wir noch einige im Laufe der Untersuchung dargestellte neue Verbindungen aus der Tetrinsäuregruppe an, welche zum Theil noch näher untersucht werden sollen:

Tetrinsäureamid. Dieser Körper wurde erhalten durch Erhitzen von Tetrinsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und Krystallisation des Productes aus Wasser. Er schmilzt bei 212° und liefert beim Kochen mit Salzsäure wieder Tetrinsäure. Bei der Analyse gaben

- I. 0.2140 g Substanz 0.4185 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.  
 II. 0.1455 g Substanz lieferten 0.0182 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
C	53.3	53.1 pCt.
H	6.5	6.2 »
N	12.5	12.4 »

Bromtetrinsäure. Das von Demarçay erwähnte ölige Additionsproduct wurde nicht beobachtet. Bei Zusatz von 1 Molekül Brom zu trockner, unter Chloroform befindlicher Tetrinsäure findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, Bromwasserstoffentwicklung statt und es bleiben nach dem Verdampfen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1553.

<sup>2)</sup> Während die bisher angeführten Versuchsergebnisse sämmtlich zu Gunsten der Michael'schen Formel sprechen, ergab eine Dampfdichtebestimmung des Tetrinsäureäthyläthers ein auf die verdoppelte Formel deutendes Resultat (gef. 9.0, ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> 9.9). Die Bestimmung war nach V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt. Da jedoch der Siedepunkt des Aethers dem des Diphenylamins ziemlich nahe liegt (275° uncorr. bei 720 mm Barometerstand), auch die Verdampfung nicht ohne Bräunung vor sich ging, so halten wir diesen Versuch nicht für entscheidend. Wir beabsichtigen die Dampfdichtebestimmung unter günstigeren Bedingungen zu wiederholen.

des Chloroforms schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$  zurück.

0.2155 g Substanz lieferten 0.3055 g Ag Br.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5O_3Br$
Br	41.2	41.4 pCt.

Phenyltetrinsäure wurde durch Erhitzen des einfach gebromten Benzylacetessigäthers im Wasserbade dargestellt und durch Umfällen gereinigt. Sie ist in Wasser (auch in der Hitze) schwer löslich und weit beständiger als die bisher bekannten Säuren der Gruppe; mit concentrirter Salzsäure auf  $170^{\circ}$  erhitzt blieb sie grösstentheils unverändert.

Bei der Verbrennung gaben 0.1885 g Substanz 0.4790 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5) \cdot C_5H_5O_3$
C	69.3	69.5 pCt.
H	5.8	5.3 »

Eine Benzoylverbindung der Phenyltetrinsäure wurde dargestellt aus Phenyltetrinsäure mit alkoholischem Natriumäthylat und Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei  $110^{\circ}$  und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure und Phenyltetrinsäure.

0.2053 g Substanz gaben 0.5510 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$
C	73.2	73.5 pCt.
H	4.9	4.8 »

#### 482. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin.

[Mittheilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> wurde mitgetheilt, dass Nitrosoanilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin eine eigenthümliche in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung giebt, welche durch Kochen mit Wasser, sowie mit Säuren oder Alkalien sich unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Der damals mitgetheilten Analyse gemäss ist die Substanz entweder als durch Addition von 1 Molekül Nitroso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 685.