

auch die vor Kurzem von Lifschütz¹⁾ angegebene Mischung von Schwefelsäure mit verdünnter Salpetersäure scheint sie schon in der Kälte vollständig zu zerstören. Ferner lassen sie sich, so weit mir bekannt ist, durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien sämtlich leicht in Lösung bringen, wobei sie in lösliche Modificationen umgewandelt worden; auch kalte 5 procentige Natronlauge greift sie an, jedoch nur langsam. Um die einzelnen Stoffe dieser Klasse zu charakterisiren, haben wir die aus ihnen hervorgehenden Glucosen untersucht; und es darf wohl behauptet werden, dass dieses Verfahren das geeignetste ist.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass möglicherweise einige der im Vorigen aufgeführten Substanzen in den Zellwandungen zu Verbindungen von hohem Moleculargewicht vereinigt sind. Von einer Discussion dieser Frage will ich an dieser Stelle absehen.

Ausführlichere Mittheilungen über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse werde ich in der Zeitschrift für physiologische Chemie machen.

Zürich. Agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

366. A. Piutti: Bemerkungen über die Arbeiten von Hantzsch und Cramer: »Ueber die Monooxime der Bernsteinsäure«.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im achten Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft²⁾ veröffentlichen die Herren Hantzsch und Cramer eine Reihe von interessanten Untersuchungen über den bei 55° schmelzenden Oximidobernsteinsäureäther, welcher zuerst von mir³⁾ aus dem Oxim des Oxalessigäthers dargestellt worden war.

Herr Hantzsch (S. 1196) motivirt sein Eintreten in das Studium dieses Körpers und die auf seine Veranlassung von Andern (Cramer)

lung (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 14, 270) geäußert, dass jene Substanzen in Kupferoxydammoniak unlöslich zu sein schienen. Doch liegt auf der Hand, dass die obige Beobachtung auch einer anderen Deutung fähig ist; es ist z. B. möglich, dass ein vielleicht nur in geringer Menge vorhandener Nebenbestandtheil die Unlöslichkeit der Hemicellulosen in Kupferoxydammoniak bedingte.

1) Diese Berichte XXIV, 1186.

2) Diese Berichte XXIV, 1192—1214.

3) Gazzetta chimica italiana 1888, 466.

fortgesetzte Bearbeitung desselben durch die Bemerkung, dass ich auf der Structurformel bestanden hätte, welche den Stickstoff mit zwei Atomen Kohlenstoff verbunden erscheinen lässt, und zwar auch noch nach dem Erscheinen der Abhandlung von Hantzsch und Werner¹⁾: »Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen«.

Es sei mir gestattet, Herrn Hantzsch darauf aufmerksam zu machen, dass meine Arbeit: »Ueber eine neue Synthese der Asparagine«, welche er nur aus der Mittheilung, die einige Monate später, ohne Datumangabe, in der *Gazzetta chimica italiana*²⁾ erschien, sowie aus dem dürftigen Auszuge in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft³⁾ zu kennen scheint, der *Reale Accademia di Napoli* vorgelegt worden ist, bevor mir das Heft der Berichte zukam, in welchem die oben citirte Abhandlung von Hantzsch und Werner veröffentlicht ist. Nach jener Zeit habe ich, da es mir darauf ankam, eine möglichst grosse Anzahl von Thatsachen für die Klarlegung der Frage zu gewinnen, weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand weder veröffentlichen können noch wollen.

Schon in der angeführten Arbeit: »Ueber eine neue Synthese der Asparagine« stellte ich die Derivate des Oximidobernsteinsäureäthers vom Schmelzpunkt 55° zusammen, welche ich bis dahin erhalten hatte⁴⁾. Später erhielt und analysirte ich deren noch eine Reihe anderer, unter diesen jene Oximidobernsteinsäure vom Schmelzpunkt 88°, welche nunmehr Herr Cramer (loc. cit. 1206) beschreibt. Ich habe sogar diese Säure auf zweierlei Weise dargestellt, und zwar:

1. Aus dem Dinatriumsalze, $(C_2H_2 \cdot NOH) \begin{matrix} COONa \\ < \\ COONa \end{matrix}$, welches durch Einwirkung zweier Moleküle Natriumäthylat auf das Oxim des Oxalessigäthers erhalten worden war.

2. Aus dem Baryumsalze, $(C_2H_2 \cdot NOH) \begin{matrix} COO \\ < \\ COO \end{matrix} Ba$, welches durch Behandlung des bei 55° schmelzenden Oximidobernsteinsäureäthers in ätherischer Lösung mit 2 Molekülen Baryumhydrat gewonnen worden war.

Die schöne Blaufärbung, welche die Säure resp. ihre Salze (ebenso wie einige Homologe) mit Ferrichlorid geben, hatte ich schon vor vier Jahren bei Gelegenheit meiner Arbeit: »Über die Synthese der Asparaginsäure« beobachtet.

Ich füge noch hinzu, dass ich schon im vergangenen Jahre feststellen konnte, dass mein Aether vom Schmelzpunkt 55° bei längerer

1) Diese Berichte XXIII, 11 (Heft vom 28. Januar 1890).

2) Diese Berichte XX, 402.

3) Diese Berichte XXIII, Ref. 561.

4) *Gazzetta chimica italiana* 20, 405.

Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure den α -Nitrosopropionsäureäther von Meyer und Züblin vom Schmelzpunkt 95° liefert, was Cramer nicht beobachtet hat.

Zum Zwecke der Zusammenfassung, und ohne für jetzt auf die Erörterung der Constitutionsfrage einzugehen, vereinige ich in der nachfolgenden Uebersicht die seither von mir dargestellten Verbindungen, indem ich andere von diesen abstammende übergehe, welche nicht analysirt oder nur flüchtig skizzirt wurden.

1. γ -Oximidobernsteinsäuremonoäthyläther
 $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO H \end{matrix}$ (Schmelzpunkt $54.6-54.8^{\circ}$).
2. Silbersalz dieses Aethers $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO Ag \end{matrix}$.
3. Anilinsalz des Aethers $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \cdot NH_2 C_6H_5 \end{matrix}$.
4. Phenylhydrazinsalz des Aethers
 $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \cdot NH_2 \cdot NH C_6H_5 \end{matrix}$ (zersetzt sich bei etwa 100°).
5. Nitrilobernsteinsäuremonoäthyläther $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$
 (Schmelzpunkt $54.6-54.8^{\circ}$).
6. Ammoniumsalz dieses Aethers $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO NH_4 \end{matrix}$.
7. Silbersalz des Aethers $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO Ag \end{matrix}$.
8. Anilinsalz des Aethers $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \cdot NH_2 C_6H_5 \end{matrix}$ (Schmelzpunkt $115-117^{\circ}$).
9. Phenylhydrazinsalz des Aethers
 $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \cdot NH_2 \cdot NH C_6H_5 \end{matrix}$.
10. Nitrilobernsteinsäuremethyläthyläther $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO CH_3 \end{matrix}$
 (Schmelzpunkt $75-76^{\circ}$).
11. Nitrilobernsteinsäurediäthyläther $(C_2H \cdot N) \cdot (COO C_2H_5)_2$
 (Siedepunkt 154° bei 40 mm Druck).
12. Monobromnitrilobernsteinsäuremonoäthyläther
 $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 86°).
13. Silbersalz desselben $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO Ag \end{matrix}$.
14. Monobromnitrilobernsteinsäuremethyläthyläther
 $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO CH_3 \end{matrix}$.

15. Monobromnitrilobernsteinsäurediäthyläther
 $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 45.5°).
16. β -Nitrilobernsteinsäuremonoäthyläther $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} COO C_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$
 (Schmelzpunkt 125°).
17. Nitrosuccinaminsäure $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COOH \end{matrix}$.
18. Ammoniumsalz derselben $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO NH_4 \end{matrix}$ (zersetzt sich
 bei 190—191°).
19. Silbersalz der Säure $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO Ag \end{matrix}$.
20. Methyläther $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO CH_3 \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 169—170°).
21. Aethyläther $(C_2H \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 166—167°).
22. Monobromnitrilosuccinaminsäuremethyläther
 $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO CH_3 \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 157—158°).
23. Aethyläther $(C_2Br \cdot N) < \begin{matrix} CO NH_2 \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$.
24. Oximidobernsteinsäure $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ (Schmp. 87-88°).
25. Silbersalz derselben $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO Ag \\ COO Ag \end{matrix}$.
26. Natriumsalz $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COONa \\ COONa \end{matrix}$.
27. Baryumsalz $(C_2H_2 \cdot NOH) < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Ba$.

Es ist nun nicht meine Absicht, Prioritätsansprüche betreffs dieser Verbindungen zu erheben, da es stets Freude gewährt, wenn die eigenen Arbeiten von Anderen bestätigt werden.

Ich freue mich, dass die Ergebnisse meiner Versuche so vollständig mit den von Hantzsch und Cramer erhaltenen Resultaten übereinstimmen und bitte diese Herren, mir zu gestatten, dass ich ohne ihre Beihilfe ein Studium fortsetze, welches mich namentlich im Hinblick auf die Constitution der Asparagine interessirt.

Ich füge noch hinzu, dass ich mich, in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Pratesi, schon seit vorigem Jahre mit den Abkömmlingen des Oximes des Oxalylpropionsäureäthers beschäftigt, dass wir zahlreiche Versuche mit dem Acetondicarbonsäureäther angestellt haben und dass wir uns das weitere Studium vorbehalten, welches wir in Folge anderweitiger Beschäftigungen und vor Allem wegen der Beschränktheit unserer Mittel noch nicht haben zu Ende führen können.

Università di Napoli, Juni 1891.