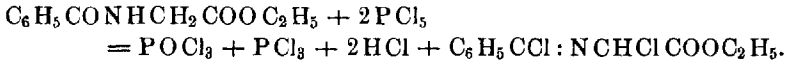
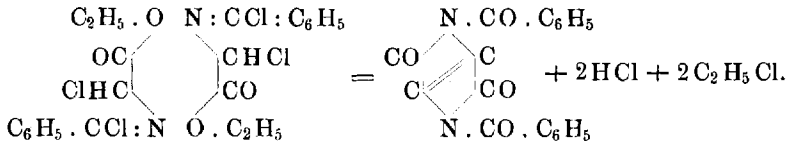


Es geht daraus hervor, dass das Phosphorpentachlorid auf Hippursäureester zunächst in folgender Weise einwirkt.



Die Entstehung des Hippuroflavins aus diesem Körper kann durch die Gleichung gegeben werden:



Die Untersuchung wird fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Kiel, im August 1893.

447. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Lagsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von der Lagsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$, welche ich unter den Oxydationsproducten der Gallussäure (Ann. d. Chem. 260, 345; 263, 121) gefunden habe, sind einige Abkömmlinge dargestellt worden, über welche in Kürze berichtet werden soll.

Die Lagsäure¹⁾ habe ich bislang nicht krystallisirt erhalten können. Durch fractionirtes Fällen ihrer ätherischen Lösung mit Petroläther gelang die völlige Entfernung der stark färbenden Galsäure (Ann. d. Chem. 260) und die Abscheidung kleiner Mengen ganz farbloser krystallisirender Säure, von welcher unten berichtet wird. Die Galsäure wird zuerst von Petroläther niedergeschlagen, die krystallisirende Säure zuletzt. Man kann annähernd die Galsäure von der Lagsäure mit Hilfe von Bleiacetat scheiden. Das Reagens schlägt aus der heissen, wässrigen Lösung beide Säuren nieder; das stark gefärbte, galsäure Blei fällt aber vor dem schwachgelblich-weissen, lagsauren Blei.

Die Lagsäure bildet einen dicken, zähen, schwach gelben Syrup, der sich leicht in kaltem Wasser, nicht in Chloroform, mit gelblicher Farbe in Aether löst. Charakteristisch ist ihr Bleisalz. Dasselbe

¹⁾ Die Untersuchung wird fortgesetzt. Von den Condensationsproducten, welche die Gallussäure beim Erhitzen mit Glycerin und Kaliumbisulfat bildet, welche sich scharf, insbesondere auch in den Acetylderivaten von den entsprechend bereiteten Abkömmlingen des Tannins unterscheiden (Arch. f. Pharm. 29. Bd., Heft 6, 1891) wird später berichtet werden.

fällt beim Versetzen der kalten wässrigen Lagsäurelösung mit Bleiacetat als gelblichweisser, voluminöser Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit allmählich in ein dichtes, krystallinisches, fast weisses Salz verwandelt. Die Umformung vollzieht sich rasch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist oder beim Fällen der mit einigen Tropfen Essigsäure versetzten heissen Lagsäurelösung. Die Zusammensetzung des exsiccatorgetrockneten Bleisalzes ist $(C_4H_3O_3)_2Pb$.

Die Verbindungen der Lagsäure mit Anilin und mit Dimethylanilin werden in Form zäher Massen beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Componenten niedergeschlagen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und wenig charakteristisch. Dagegen geht der nach demselben Verfahren gefällte, zähweiche Phenylhydrazinabkömmling nach gehörigem Durcharbeiten mit Aether, welcher auch Wasser entzieht, in eine gelbe krystallinische Substanz über, welche bei 108° schmilzt. In höherer Temperatur erfolgt starkes Aufblähen, dann destillirt unter weit gehender Zersetzung ein Oel ab. Dieses Phenylhydrazinderivat löst sich langsam aber reichlich in kaltem, rasch in heissem Wasser. Es erleidet beim Kochen mit Salzsäure oder starker Essigsäure unter Verlust von Phenylhydrazin Zersetzung. Wenn die wässrige Lösung der Lagsäure mit Phenylhydrazin versetzt — auch nach Zusatz von Eisessig, z. B. 2 ccm Lagsäuresyrup, 2 ccm Phenylhydrazin, 1 ccm Eisessig — und gekocht wird, so entsteht vorwiegend der vorhin beschriebene Körper. Derselbe wird als Bleisalz aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen. Das Bleisalz bildet einen voluminösen gelben, in der heissen Flüssigkeit sich etwas verdichtenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_9N_2O_2)_2Pb$. Bei dem Vorgange entstehen aber noch in Wasser unlösliche gelbgefärbte Abkömmlinge des eben erwähnten Körpers, deren Aufspaltung mittels Ammoniak gelingt, sowie anderweite Zersetzungsproducte. So wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure eine in Wasser unlösliche, braungelbe Substanz niedergeschlagen, die nicht weiter untersucht wurde. Endlich isolirte ich eine Substanz (Spuren) welche die Eigenschaften des Brenztraubensäurehydrazons zeigt.

Die Lagsäure verliert beim Erhitzen im Wasserbade mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr Kohlensäure und wird so total aufgespalten, dass die alkalionlöslichen Zersetzungsproducte lediglich aus Bromoform und anderen bromhaltigen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Von der oben erwähnten krystallisirenden Säure wurden nur 3 Centigramm gewonnen. Sie wird bei 171° durchscheinend, giebt ein aus irisirenden, langen Stäbchen bestehendes Sublimat und fliesst bei 178° zusammen. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie einen durchdringenden, erstickenden und zu Thränen reizenden Geruch. Einige

Stäubchen genügen vollkommen für diese Reaction. Das Bleisalz ist ein weisser, in Wasser ganz unlöslicher Körper und fällt beim Versetzen der Säurelösung mit Bleiacetat nieder. Dagegen ist das Silbersalz in Wasser und Ammoniak ganz leicht löslich. Auch gegen Kupfersulfat — dann Ammoniak, in der Folge Essigsäure — zeigt die krystallisirende Säure das Verhalten der Lagsäure, d. h. es entsteht ein grünlicher Niederschlag beim Erhitzen der grünen, mit Kupfersulfat und Ammoniak versetzten Säurelösung, der in verdünnter Essigsäure schwer löslich ist. Die krystallisirende Säure ist leicht löslich in Wasser. Sie hat also viele Eigenschaften mit der Lagsäure gemein und steht derselben offenbar sehr nahe. An Identität ist aber nicht zu denken. (Siehe Ann. d. Chem. 257, 248.).

Darmstadt, 25. August 1893.

448. Paul Jannasch: Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingeg. am 6. October; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Will.)

[V. Mittheilung.]

Verhalten von Kupferlösungen.¹⁾

Versetzt man die neutrale Lösung eines Kupfersalzes tropfenweise mit verdünntem Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd eben wieder gelöst hat, und fügt nun eine etwa 3 procentige Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu, so erhält man unter lebhaftem Aufbrausen der Flüssigkeit einen flockig voluminösen Niederschlag von schwarz-olivengrünlich gefärbtem Kupferhyperoxydhydrat²⁾ Leider gelang es mir noch nicht, diese Fällung quantitativ auszuführen, denn bei zahlreichen unter den mannigfaltigsten Concentrations- und Temperaturverhältnissen angestellten Proben mit etwa 0.5 g Kupfervitriol blieben stets nicht unerhebliche Mengen von Kupfer gelöst (durchschnittlich 1.5—2 pCt Kupferoxyd). Zu diesen annähernd quantitativen Ausfällungen waren zudem grössere Mengen von Wasserstoffhyperoxyd erforderlich (150—250 ccm); ausserdem ergaben die Wägungen regelmässig viel zu hohe Resultate in Folge von ganz beträchtlichen Kieselsäurebeimengungen, was darauf hin-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3204 u. 3945; ferner 26, 1496 u. Journ. f. prakt. Chem. 43, 40?.

²⁾ Bei Gegenwart von wenig mehr Ammonsalz u. freiem Ammoniak entstehen gar keine Fällungen durch das Reagens; ebenso verhalten sich saure Kupferlösungen.