

Färbung, während das β -Salz im gleichen Falle eine braungelbe Färbung giebt.

Der Nachweis der α -Stellung wurde dadurch erbracht, dass das Salz durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck nach dem den Höchster Farbwerken patentirten Verfahren (D. R.-P. 106505) in Erythroxyanthrachinon übergeführt wurde. Auch hierbei zeigt sich die grössere Reactionsfähigkeit der α -Verbindungen, da die Abspaltung der Sulfogruppe schon bei 130—140° vor sich geht, während Kalkmilch bei dieser Temperatur auf »Silbersalz« noch ohne Einwirkung ist.

Die Existenz der α -Monosulfosäure ist uns schon seit längerer Zeit bekannt. Dies war für mich der Grund, nach einer directen Darstellungsmethode der α -Sulfosäuren zu suchen, die von mir anfangs October 1902 ebenfalls in der Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz gefunden wurde¹⁾.

Es dürfte nach Vorstehendem der Satz, dass beim Sulfiren von Anthrachinon nur β -Sulfosäuren entstehen, dahin zu modificiren sein, dass überwiegend β -Sulfosäuren entstehen. Es war ja von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, dass sich beim Sulfiren keine α -Derivate bilden sollten, da beim Nitriren von Anthrachinon bekanntermaassen α -Derivate entstehen und Nitro- und Sulfo-Gruppen bei Substitutionen im allgemeinen zunächst dieselben Stellungen einnehmen.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

55. Friedrich J. Alway: Ueber Nitrosobenzoësäuren.

[Vorläufige Mitth.²⁾ aus dem chem. Labor. der Nebraska Wesleyan Univers.]

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Vor kurzer Zeit habe ich die Darstellung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrosobenzoësäureestern³⁾ aus den entsprechenden Nitrobenzoësäureestern beschrieben. Nach ähnlichem Verfahren kann man die Nitrosobenzoësäuren nicht erhalten, da sie mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Ciamician und Silber⁴⁾ haben *o*-Nitrosobenzoësäure durch die Ein-

¹⁾ Das Verfahren bildet die Grundlage für verschiedene Patente und Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke (D. R.-P. 148875, Verfahren zur Darstellung von 1.5- bzw. 1.8-Amidooxyanthrachinon etc.).

²⁾ Eine ausführliche Wiedergabe meiner Untersuchungen über die Nitrosoverbindungen wird in der nächsten Zeit an anderer Stelle erfolgen.

³⁾ Diese Berichte 36, 2312 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901]; 35, 1080, 1897, 3596 [1902].

wirkung von Licht auf Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Sie wurde vorher von E. Fischer¹⁾ durch Oxydation des aus Benzoïnoxim erhaltenen Phenylloxyindols mit Kaliumpermanganat dargestellt.

p-Nitroso-benzoësäure, $\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

p-Nitrobenzoësäure (1 Mol.) wird in Alkohol gelöst und mit Essigsäure (etwa 6 Mol.) versetzt. Zu dieser Lösung wird Zinkstaub (2 At.) in kleinen Portionen gefügt. Die so erhaltene gelbe Lösung der *p*-Hydroxylaminbenzoësäure wird in eine kalte, zehnpcentige Eisenchloridlösung gegossen und die Mischung bis auf 45° erwärmt. Der dann gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und endlich mit gewöhnlichem Alkohol ausgekocht. Die Nitrosobenzoësäure löst sich auf, während eine graue, unlösliche Substanz hinterbleibt. Aus dem grünen Filtrat scheidet sich beim Stehen die *p*-Nitrosobenzoësäure aus. Sie bildet ein gelbes Pulver ohne deutliche Krystallform, färbt sich über 250° dunkel, schmilzt aber nicht; in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aceton ist sie sehr schwer löslich. In frisch zubereitetem Zustande ist die Säure in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. (Dieses Verhalten erinnert an *p*-Nitrosobenzaldehyd.) Mit Ammoniak giebt sie eine gelbgrüne Lösung. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Mit Anilin und Eisessig erhitzt, bildet sie *p*-Benzoësäure-azobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, das schon auf andere Weise²⁾ erhalten worden ist.

0.2830 g Sbst.: 23.7 ccm N (14°, 730 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.4.

m-Nitroso-benzoësäure, $\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

Die Reduction der *m*-Nitrobenzoësäure und die Oxydation der entstehenden *m*-Hydroxylaminbenzoësäure werden ebenso ausgeführt wie in dem Falle der *p*-Verbindung. Beim Kochen des Oxydationsproductes mit Alkohol bleibt ein grauer, fester Körper ungelöst. Aus dem grünen, alkoholischen Filtrat scheidet sich die *m*-Nitrosobenzoësäure als weisse, feste Substanz ohne deutliche Krystallform aus. Sie färbt sich über 230° dunkel, ohne zu schmelzen, und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

0.1092 g Sbst.: 9.1 ccm N (14°, 723 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.3.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2064 [1896].

²⁾ Diese Berichte 19, 3023 [1886]; Ann. d. Chem. 303, 384 [1881].

Mit *p*-Toluidin bildet sie *p*-Toluol-azo-*m*-benzoëssäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, welche L ö b¹⁾ auf anderem Wege erhalten hat.

Nach derselben Methode habe ich die weisse *m*-Nitrosozimmtsäure, $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$, erhalten. Der grüne *m*-Nitrosozimmtsäuremethylester lässt sich nach dem schon beschriebenen Verfahren²⁾ aus dem *m*-Nitrozimmtsäuremethylester darstellen.

University Place, (Neb., U. S. A.), am 4. Januar 1904.

56. Alexander Ellinger: Ueberführung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

[Aus d. Univ.-Labor. f. medic. Chem. u. exp. Pharmakol. zu Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Nachdem es Emil Fischer im Verein mit seinen Schülern Skita³⁾ und Dörpinghaus⁴⁾ gelungen ist, das von Cramer⁵⁾ bei der Spaltung des Seidenleims entdeckte Serin, die α -Amino- β -oxypropionsäure, auch unter den hydrolytischen Zersetzungsproducten des Seidenfibroïns und des Horns aufzufinden, hat die bisher so wenig studierte Klasse der Oxyaminofettsäuren für die physiologischen Chemiker ein erhöhtes Interesse gewonnen. Es liegt der Gedanke nahe, dass unter den Spaltungsproducten der Eiweiss- und eiweissähnlichen Substanzen sich vielleicht noch weitere Repräsentanten dieser Körperklasse auffinden lassen, wenn dieselben erst näher bekannt geworden und Isolierungsmethoden für sie aufgefunden sind.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich begonnen, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaminofettsäuren zu untersuchen, insbesondere auf das Monochlorhydrat des Ornithins (α, δ -Diaminovaleriansäure) und des Lysins (α, ϵ -Diaminocaprönsäure). Um aber für diese Versuche, welche schon hinsichtlich der Beschaffung reichlichen Ausgangsmaterials Schwierigkeiten bieten und lange Zeit in Anspruch nehmen, Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich zunächst die Einwirkung von Silbernitrit auf das leichter zugängliche Monobromhydrat der Diaminopropionsäure studirt. In diesem Falle sind die beiden Oxyaminosäuren, deren Entstehung man erwarten dürfte, das Serin und das Isoserin, in ihrer Constitution bekannt, und namentlich dank der Untersuchung von E. Fischer und H. Leuchs⁶⁾ durch leicht erkennbare

¹⁾ Diese Berichte 31, 2204 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2313 [1903].

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 36, 462.

⁴⁾ ebenda 35, 221.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 96, 76 [1865].

⁶⁾ Diese Berichte 35, 3787 [1903].