

a) Ich behandelte die alkoholische Lösung der Säure einestheils mit granulirtem Zink und Salzsäure, andernteils mit Zinkstaub in der Kälte. Bei diesen Operationen entweicht kein Wasserstoff. Theoretisch sind demnach die Bildungen von Dimethylweinsäure, resp. Milchsäure gegeben. Der Standpunkt meiner Versuche lässt mich in der That die Bildung dieser Säuren erschliessen.

b) Ferner glaubte ich Blausäure, sowie Ammoniak und Blausäure auf Brenztraubensäure einwirken lassen zu sollen. Durch Verseifen mit Salzsäure hoffte ich alsdann die Synthese von Oxyäthylidenbernsteinsäure oder einer isomeren Asparaginsäure zu bewirken. Im Falle die Tendenz der Kohlensäureabspaltung prädominirt, konnten diese Verbindungen in Milchsäure, resp. Alanin übergehen. Eine sichere Entscheidung über die Natur der gewonnenen Produkte zu geben, bin ich dermalen noch nicht im Stande.

c) Im fünften Hefte der diesjährigen Berichte habe ich die Bildung einiger Schwefelderivate der Brenztraubensäure beschrieben. Neuere, demnächst zu veröffentlichen Versuche haben mir ergeben, dass die durch Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasser-

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CS} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

stoff gewonnene Säure nicht , sondern geschwefelte Milchsäure

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHSH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

ist.

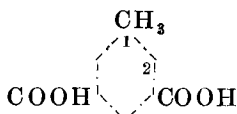
In Gemeinschaft mit Hrn. Klinger habe ich es unternommen, die Synthese dieser geschwefelten Säure (einmal aus Sulfaldehyd und Blausäure, dann aus β -Chlorpropionsäure) zu bewerkstelligen. Wir behalten uns die Ausführung dieser Versuche, sowie die Verallgemeinerung derselben vor.

218. C. Böttiger: Ueber einige Uvitinsäurederivate.

(Eingegangen am 24. Mai).

Durch die Untersuchungen A. Baeyer's (Zeitschr. f. Chem. 1868, 119) wurde mit Sicherheit dargethan, dass die aus Brenztraubensäure (Finkh, Ann. 122) entstehende Uvitinsäure identisch mit der von Fittig (Ann. 141 und 147) durch Oxydation des Mesitylens erhaltenen Benzolmethyldicarbonsäure ist. Dieser Forscher nahm auf Grund einiger Betrachtungen für die Guppierung der Seitenketten in diesem Abkömmling eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) an. Für die Uvitin-

säure gewann diese Voraussetzung besondere Bestätigung durch die von mir (Ann. 168) bewirkte Ueberführung in Metatoluylsäure und Isophthalsäure. Die Untersuchungen Ladenburg's (Diese Ber. VII): „Ueber das Mesitylen“ benehmen fast jeden Zweifel über die Richtigkeit dieser Auffassung und kommt demnach der Uvitinsäure die durch das Schema



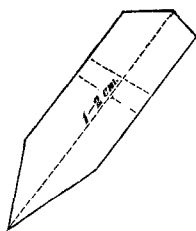
versinnlichte Formel zu und leuchtet ein, dass zufolge der heutigen Auffassung der Benzolderivate nur zwei Reihen Monosubstitutionsprodukte dieser Säure (1. [2]. 3. 5) (1. 3. [4]. 5) möglich sind.

Im Nachfolgenden theile ich der Gesellschaft das Ergebniss meiner Studien über die „Mononitrouvitinsäuren und Abkömmlinge“ mit.

Zahlreiche Vorversuche bewiesen mir, dass bei der Behandlung von Uvitinsäure mit rauchender Salpetersäure, Gemenge der verschiedenartigsten Produkte entstehen, deren Trennung mir selbst bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel nicht gelungen ist. Ich griff zu einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und unterstützte die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass neben der Nitrirung beträchtliche Oxydation stattfindet und die durch letztere gebildeten Produkte die Reingewinnung der gewünschten Körper ausserordentlich erschweren. Da ich grössere Mengen Uvitinsäure diesem Processe unterwarf, fand ich zweckmässig, das Erwärmen drei Tage lang fortzusetzen und von Zeit zu Zeit neue Salpetersäure in kleinen Quantitäten zuzufügen. Nach Ablauf dieser Frist goss ich die erkaltete Reactionsmasse in nicht allzuviel kaltes Wasser und erzielte eine beträchtliche Fällung eines schneeweissen Produktes. Die wässrige Mutterlauge enthielt organische Substanzen nur in sehr unbedeutendem Grade.

Nach dem Filtriren behandelte ich das Gemenge der Nitrokörper mit siedendem Wasser und zerlegte es dergestalt in zwei Antheile, einen in kaltem Wasser fast nicht, in heissem nur schwer löslichen und einen in beiden Zuständen des Lösungsmittels leichter löslichen Theil. Durch fortgesetztes fractionirtes Umkrystallisiren jedes dieser Theile, erhielt ich endlich zwei verschiedene Körper, welche in Folge weiteren Studiums als isomere Mononitrouvitinsäuren erkannt wurden.

Die eine Nitrouvitinsäure, das Hauptprodukt der Reaction, löst sich sehr wenig in kaltem und nur schwer in heissem Wasser. Beim Erkalten der concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sie sich anfangs in zu grossen Drusen zusammenwachsenden Nadeln aus, welchen lange, prismatische Krystalle von umstehender Figur aufsitzen. Letztere



sind nur aus verdünnten Lösungen zu gewinnen. Dieses Verhalten führte mich lange irre und veranlasste mich zur Meinung, dass die Säure aus zwei Individuen bestehe. Doch schmolzen sowohl das Pulver der compacten Drusen, als auch dieser wohlausgebildeten Krystalle constant bei 226 bis 227° und der Erstarrungspunkt wurde ebenso, in beiden Fällen zusammenfallend, bei 222° gefunden. Nichtsdestoweniger konnte ich mich der erwähnten Bedenken nicht enthalten, entschloss mich daher zum Auslesen der Krystalle und getrenntem Behandeln. Aber so oft ich dieses auch wiederholte, stets schieden sich aus den Lösungen zunächst zu (manchmal hohlen und dann die einzelnen Krystalle deutlich erkennen lassenden) Drusen zusammengewachsene Nadeln, alsdann vereinzelte wohlausgebildete Krystalle aus. Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass der beregte Körper eine reine Substanz ist. Ich benenne ihn α -Mononitrouvitinsäure.

Wie erwähnt behandelte ich die ursprüngliche Mutterlauge der vorstehend erwähnten Säure in ähnlicher Weise wie die Lösungen derselben. Nach längerem, fractionirten Krystallisiren konnte ich eine in spitzen Rhomboëdern krystallisirende Säure, welche bei 249 — 250° unter gelinder Zersetzung schmilzt, isoliren. Die Form der Krystalle ist so charakteristisch, das Verhalten der Säure übrigens so anziehend, dass von vornherein jeder Zweifel an ihrer Reinheit ausgeschlossen ist. Leider entsteht sie bei der Nitrirung nur in sehr untergeordneter Menge. Ich nenne sie β -Nitrouvitinsäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Uvitinsäure bleibt bei diesen Monoderivaten nicht stehen, es bilden sich Dinitrokörper, ausserdem mancherlei Oxydationsprodukte und entzieht sich ein nicht unbedeutlicher Antheil Uvitinsäure der Reaction. Diese Körper sind dermalen nur von untergeordnetem Interesse und habe ich sie nicht untersucht.

α -Mononitrouvitinsäure $C_9 H_7 (NO_2) O_4$. Die oben beschriebenen Krystalle enthalten Wasser. Beim Liegen an der Luft verwittern sie oberflächlich und werden weiss. In Folge dieser Eigenschaft ist es schwer, den Wassergehalt mit aller Schärfe zu bestimmen.

Bei 30stündigem Liegen im Exsiccator verlieren:

die lufttrocknen Krystalle	. .	2.64 pCt.	$H_2 O$
nach weiteren 48 Stunden	. .	1.28	- -
beim folgenden Trocknen bei 120°		9.06	- -

Summa 12.98 pCt. $H_2 O$.

Durch direktes Erhitzen der lufttrocknen Krystalle auf 120° verloren sie 12.79 pCt. Wasser.

Die Analyse der getrockneten Säure ergab: 48.24 pCt. C und 3.35 pCt. H. Für die Formel $C_9 H_7 (NO_2)_4 O_4$ berechnen sich: 48.00 pCt. C und 3.11 pCt. H. Der Wassergehalt entspricht annähernd zwei Molekülen, welche entsprechen 13.8 pCt. $H_2 O$, besser $1\frac{3}{4} H_2 O$. Das Kalisalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser.

Das Bariumsalz ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, es bildet lange, feine Nadeln, welche beim Erhitzen auf 150^0 ein Molekül Wasser verlieren. Das getrocknete Salz besitzt einen röthlichen Farbenton.

Das Kalksalz ist in Wasser nicht ganz so schwer löslich wie das Bariumsalz. Es krystallisirt in netten Nadeln und enthält drei Moleküle Wasser.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure führte ich die α -Mononitrouitinsäure in α -Monamidouitinsäure über. Diese bildet ein gelbes, in Wasser ganz und in Alkohol, selbst siedendem, schwer lösliches Pulver. Die rohen alkoholischen Lösungen besitzen eine wunderbar schöne grünblaue Fluorescenz, die Lösungen der reinen Säure besitzen sie in untergeordnetem Grade und von mehr röthlich-blauer Farbe. Das Zinndoppelsalz der Amidosäure ist leicht löslich, wird aber von Wasser zersetzt. Die Säure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in rein gelben, kleinen Krystallnadeln. Beim Erhitzen auf 240^0 schmilzt und zersetzt sie sich.

Die Analyse der bei 120^0 getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

$$C = 55.64 \text{ pCt.}; H = 4.99 \text{ pCt.}$$

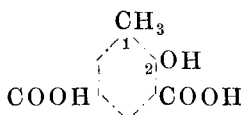
Die Formel $C_9 H_7 (NH_2)_4 O_4$ verlangt 55.38 pCt. C und 4.61 pCt. H.

β -Mononitrouitinsäure. Bildet durchsichtige, spitzige Rhomboëder, welche bei $249\text{--}250^0$ schmelzen. Die Säure krystallisirt mit einem halben Molekül Wasser, welches sie unter Weisswerden bei 120^0 verliert. Gefunden 3.96 pCt. $H_2 O$, berechnet 3.85 pCt. Die Analyse der getrockneten Säure ergab folgende Zahlen: C = 48.12 pCt., H = 3.27 pCt., während die Formel $C_9 H_7 (NO_2)_4 O_4$, 48 pCt. C und 3.11 pCt. H verlangt.

Von der β -Säure habe ich keine Salze darstellen wollen, weil diese doch nur untergeordnetes Interesse besitzen und ich die kleine Menge derselben zu anderen Zwecken verwenden wollte. Aus demselben Grunde unterliess ich auch die Analyse der mittelst Zinn und Salpetersäure gewonnenen β -Monamidouitinsäure. Wie die α -Säure ist dieselbe kaum in Wasser löslich und besitzen die alkoholischen Lösungen der unreinen Substanz eine ähnliche, nur mehr in's Blaue spielende Fluorescenz. Die alkoholisch-wässrige Lösung des reinen

Körpers fluorescirt schön röthlich-blau. Das Zinndoppelsalz ist ausserordentlich schwer löslich und wird von Wasser nicht zersetzt. Die β -Amidouvitinsäure bildet ein gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver oder längere, hellgelbe Nadeln. Sie beginnt bei 250^0 sich zu zersetzen und schmilzt bei 255^0 unter Gasentwicklung.

Durch Einwirkung von Chloroform auf Natriumessigäther haben Oppenheim und Pfaff (diese Ber. VII, VIII) eine Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_9 H_8 O_5$ gewonnen, welche sie als Oxyderivat der Uvitinsäure betrachten. Die Formel der Verbindung drücken sie durch folgendes Schema aus.



In der dieser Abhandlung vorangeschickten Betrachtung habe ich gezeigt, dass nach dem dermaligen Stand unserer Kenntnisse die Existenz von nur zwei Mononitrouvitinsäure möglich ist und in der That zwei solcher Körper beschrieben. Ich habe weiter erwähnt, dass die α -Nitrosäure das wesentliche Produkt der Reaction ist. Setze ich nun voraus, dass dieses Resultat die Folge der benachbarten Methylgruppe zur Platz wählenden Nitrogruppe ist, so gelange ich für

beregte Säure zu der durch die Zahlenreihe 1. (NO_2). 3. 5. ausgedrückten Stellung der Seitenketten. Die isomere β -Nitrouvitinsäure bekommt dann die Constitution 1. 3. (NO_2). 5.

Eine Stütze dieser Ansicht ist mir durch die Darstellung der beiden entsprechenden Oxyvitinsäuren geworden, von welchen die

Eine, α -Oxyvitinsäure 1. (NO_2). 3. 5, identisch mit der Säure von Oppenheim und Pfaff, die Andere, β -Oxyvitinsäure, vollkommen neu ist.

Die Bereitung dieser Verbindungen geschah mittelst der Diazoreaction auf bekannte Weise. Ich beschreibe nur das für die α -Monamidouvitinsäure eingeschlagene Verfahren, da dieses auch bei der anderen Säure angewendet wurde.

Rührt man α -Monamidouvitinsäure mit Wasser zu einem dicken Brei an und leitet vorsichtig einen Strom salpetriger Säure zu dem Gemenge, so erfolgt vollkommene Verflüssigung der Masse. Nach beendigter Reaction fällte ich die Diazoverbindung nach Zusatz von etwas Alkohol mit Aether, filtrirte und wusch den massigen Niederschlag mit wasserfreiem Aether aus. Der gewonnene Diazokörper stellt eine hygroskopische, an der Luft schnell röthlich werdende Substanz dar. Er wurde nach dem Trocknen im Exsiccator mit kaltem Wasser, in dem er sich leicht löste, übergossen und 24 Stunden in

der Kälte belassen. Schon nach einiger Zeit findet Entwicklung von Stickstoff statt, dessen Menge bei gelindem Erwärmen beträchtlich zunimmt. Die Reaction wurde durch gelindes Kochen beendet, erkalten lassen und die gebildete, zum grössten Theil als Pulver ausgeschiedene Säure mit Aether ausgeschüttelt. (Ich bemerkte das Hinterbleiben eines in Aether nicht löslichen Körpers).

Die nach dem Verjagen des Aethers gewonnene Säure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Sie löst sich nur schwer in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in der Uvitinsäure ähnlichen, kleinen Nadelchen ab. Die Säure schmilzt nicht eigentlich, zersetzt sich aber bei 285° unter Braunwerden, Verbreiten von Phenolgeruch und theilweiser Sublimation. Genau dieselben Eigenschaften besitzt die Oxyvitinsäure von Oppenheim und Pfaff, die Säuren sind identisch. Auf diesem allerdings etwas weitem Wege ist eine erste Verknüpfung zwischen den Vorgängen bei der Bildung der Uvitinsäure und Oxyvitinsäure gegeben.

Die Analyse der Säure führte zu folgenden Zahlen: C = 55.44 pCt., H = 4.32 pCt. Die Formel $C_9 H_8 O_5$ verlangt: C = 55.10 pCt. und H = 4.08 pCt.

Im Anschluss möchte ich erwähnen, dass beim Kochen des direkten Reactionsproduktes der salpetrigen Säure auf α -Monamidouvitinsäure, nach dem Verdünnen mit viel Wasser und vorherigem Stehen damit in der Kälte, Nitrokörper gewonnen werden, von welchen der Eine in fast farblosen, bei 185° schmelzenden, zollangen Nadeln krystallisirt, der Andere in heissem Wasser schmilzt und verworrene Nadeln bildet. Da die Reinigung dieser Körper nur schwer gelingt, liess ich sie ununtersucht. Ihre wässrige Lösung ertheilt der Haut eine Färbung wie Pikrinsäure. Kaum bessern Erfolg hatte ich bei der Bereitung einer α -Bromuvitinsäure. Zu dem Ende stellte ich auf bekannte Weise das Diazoperbromid dar, welches einen röthlichen Niederschlag bildet, der aus einer verdünnten Bromlösung in Bromwasserstoffsäure in kleinen, glänzenden Plättchen gewonnen werden kann. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht eine bromhaltige Säure, deren Eigenschaften indessen (sie war jedenfalls zum Theil ätherificirt und bildete ein nicht festwerdendes Oel) von solcher Beschaffenheit waren, dass ich von eingehenderen Reinigungsmethoden abstand. Ich begnügte mich, dieselbe durch Behandeln mit Natriumamalgam in Uvitinsäure überzuführen, deren Schmelzpunkt bei 288° gefunden wurde. — Genau in der oben beschriebenen Weise führte ich die β -Amidouvitinsäure in den Diazokörper über. Dieser bildet einen schönen, ziemlich beständigen Niederschlag, welcher sich beim Lösen in Wasser allmählig zersetzt. Nach 24stündigem Stehen erwärmte ich auf dem Wasserbad und dann gelinde zum Kochen bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach dem Erkalten der Flüssig-

keit durchsetze sich der ganze Kolben mit einem Haufwerk langer Nadeln, welche mit Aether der Flüssigkeit entzogen wurden. Die β -Oxyvitinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Sie krystallisirt in langen ($\frac{1}{2}$ –1"), spröden, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetzung und Verbreitung von Phenolgeruch.

219. Jos. Böhm: Ueber die Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man grüne Zweige von Holzpflanzen unter ausgekochtem Wasser dem direkten Sonnenlichte aussetzt, so scheiden sie bisweilen mehr Gas ab, als dem Volumen der Versuchszweige entspricht. Die späteren Portionen dieses Gases sind fast reiner Sauerstoff. — Durch diese Thatsache, welche übrigens ihre Erklärung in den Resultaten meiner Untersuchungen über das Verhalten von Landpflanzen in indifferenten, sauerstofffreien Medien findet, dürfte vielleicht eine pflanzenphysiologische Frage, welche eben jetzt auf der Tagesordnung ist, wenigstens theilweise ihre Lösung finden. — Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

220. W. Weith: Reactionen des Carbodiphenylimids.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Bekanntlich zeichnet sich das Carbodiphenylimid durch seine grosse Verwandtschaft zu Aminbasen aus; so vereinigt es sich direkt mit Anilin unter bedeutender Wärmeentwicklung zu α -Triphenylguanidin. Es liess sich hiernach erwarten, dass das Carbodiphenylimid gleichsam die Rolle einer Säure spielend, solche Verbindungen unter Bildung von Guanidinen zerlegen würde, die wie z. B. die substituirten Harnstoffe und Sulfoharnstoffe von Säuren unter Bildung von Salzen der Aminbasen gespalten werden. Die nachfolgend beschriebenen Versuche bestätigen diese Erwartung in sofern als das Carbodiphenylimid, bei der Einwirkung auf substituirte Harnstoffe und Sulfoharnstoffe, denselben die Bestandtheile der Aminbasen entzieht und neben Guanidinen als Reste Cyansäureäther resp. Senföle liefert.

Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Dipenylsulfoharnstoff.

Schon bei der Temperatur des Wasserbades wirken die beiden Verbindungen, wenn auch nicht durchgreifend, aufeinander ein, durch