

noch weniger in Aether, unlöslich in Wasser, ohne allen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa  $212^{\circ}$ .

Die Analyse ergab C 49.64 H 5.91 pCt. Die Acetylbestimmung wurde auf die beim Acetylderivat der Glucose angegebene Weise ausgeführt und ergab 68.5 pCt. Essigsäure.

Nach diesen Zahlen will es mir scheinen, dass die Verbindung eine elffach acetylierte Triglucose, also ein Acetylderivat eines Körpers, der aus 3 Molekülen Glucose durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden ist. Dieses Acetylderivat,  $C_{40}H_{54}O_{27}$ , verlangt C 49.68 H 5.59 und würde 68.32 pCt. Essigsäure liefern, Zahlen, welche mit den gefundenen genügend übereinstimmen.

Dies ist aber nicht der einzige Körper, welcher in obiger Reaction entsteht. In dem kalten, alkoholischen Auszug bleibt noch ein in Aether wenig oder garnicht löslicher Körper, welcher sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abscheiden, aber nicht niederschlagen lässt.

Die Flüssigkeit wird milchig, setzt aber nach einigen Wochen nichts ab und lässt sich nicht filtriren. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt ein amorpher Körper zurück, den ich bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten konnte. Durch Aether lässt er sich aus der alkoholischen Lösung nicht niederschlagen.

Es scheint mir, dass in der ursprünglichen, wässerigen Flüssigkeit noch ein dritter Körper in kleiner Menge vorhanden ist, der sich mit Aether ausziehen lässt und daraus krystallisirt.

Die Schwefelsäure hat also eine Spaltung verursacht und der erwähnte, krystallisirte Körper ist das Acetylderivat eines dieser Spaltungsprodukte. Die Ausbeute ist keine ergiebige, ich bekam nur ein Drittel des Gewichts der angewandten Cellulose. Ich werde auch die übrigen Spaltungsprodukte untersuchen und die Mengen bestimmen.

Ich habe die hier beschriebene Reaction, sowie die Liebermann'sche, schon mit vielen Kohlehydraten, wie Inulin, Saccharose, Amylum und Dextrin versucht, und werde ich die Resultate, welche noch zu keinen krystallisirten Körper geführt haben, später im Zusammenhang mittheilen.

Organ.-chem. Laboratorium zu Leyden, im September 1879.

#### 489. L. Claisen und C. M. Thompson: Ueber Metaisatinsäure (Metaamidophenylglyoxylsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor einiger Zeit in diesen Berichten<sup>1)</sup> beschriebene Umwandlung der Orthonitrobenzoësäure resp. ihres Cyanids in Isatin legte es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 350.

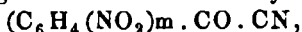
nahe, auch die Darstellung der entsprechenden Metaverbindungen, des Metanitrobenzoylcyanids, sowie der Metanitro- und Metaamidophenylglyoxylsäure zu versuchen. Die Ausdehnung der damals beschriebenen Reactionen auf die Metareihe schien uns namentlich deshalb von Interesse, weil hier, statt eines isatinartigen Anhydrids (Metaisatins), die freie, in der Orthoreihe unbekannte Amidoketonsäure (Metaisatinsäure),



als Endglied zu erwarten stand. Nachdem es uns gelungen, diese durch die Stellung bedingte Verschiedenheit beider Reihen experimentell zu bestätigen, erlauben wir uns, die Resultate der Untersuchung als weiteren Beitrag zur Kenntniss der substituirten Phenylglyoxylsäuren im Auszuge der Gesellschaft mitzuthemen.

Zur Darstellung des Metanitrobenzoylchlorids vermischt man Nitrobenzoesäure allmählig mit der äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid, destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab und reinigt das rückständige Säurechlorid durch einmaliges Fractioniren im luftverdünnten Raume, wobei es ohne jegliche Zersetzung als schwach gelbes, in der Vorlage soglich krystallinisch erstarrendes Oel übergeht<sup>1)</sup>. So gereinigt, bildet es eine fast weisse, kompakte, krystallinische Masse, welche bei 33 bis 34° schmilzt und bei 183—184° (unter einem Drucke von 50—55 mm) siedet; aus der geschmolzenen und langsam erkaltenden Flüssigkeit schiesst das Chlorid in prachtvollen, diamantglänzenden, anscheinend rhombischen Pyramiden, seltener in langen, feinen Prismen wieder an.

Die Umwandlung des Chlorids in das Cyanid,



geschieht — ebenso wie in der Orthoreihe — durch Erhitzen des ersteren mit Cyansilber, erfordert aber höhere Temperatur. Längeres Erhitzen des Gemisches in geschlossenen Röhren auf 100° bewirkt keine Umsetzung; dieselbe erfolgt aber leicht und vollständig, wenn man das Chlorid — zweckmässig unter vermindertem Drucke — über Cyansilber destillirt.<sup>2)</sup> Nachdem man die letzten Spuren unangegriffenen Chlorids durch abermalige Destillation über etwas Cyansilber beseitigt, ist das Produkt so gut wie chemisch rein, so dass es bei

<sup>1)</sup> Destillation unter gewöhnlichem Druck, wie sie Cahours (Ann. chem. phys. [3] 83 p. 339) vorschreibt, bewirkt starke Zersetzung; ein derartig zersetztes Produkt scheint Cahours, seiner abweichenden Beschreibung gemäss, in Händen gehabt zu haben. — Orthonitrobenzoylchlorid ist selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sich noch unterhalb seines Siedepunktes mit explosionsartiger Heftigkeit.

<sup>2)</sup> Cyanquecksilber ist deshalb nicht anwendbar, weil bei der hohen Siedetemperatur des Chlorids das gebildete Chlorquecksilber mit überdestillirt und die Röhren verstopft.

nunmehrigen Fractioniren fast vom ersten bis zum letzten Tropfen constant siedet. Die Ausbeute ist eine befriedigende und beträgt bei gut geleiteten Operationen gegen zwei Drittel vom Gewichte des angewandten Chlorids.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	97	54.55	54.76
H <sub>4</sub>	4	2.27	2.44
N <sub>2</sub>	28	15.91	15.95
O <sub>3</sub>	48	27.27	—
	176	100.00.	

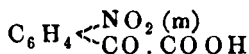
Das Cyanid bildet ein dickliches, hellgelbes Liquidum von sehr schwachem, an Benzoylcyanid erinnernden Geruche; es siedet unter 142—147 mm Druck bei 230—231.5° und wird selbst bei andauerndem, starken Abkühlen (auf —17°) nicht fest, sondern nur höchst zähflüssig. Es ist mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in concentrirter Kalilauge unter Bildung von nitrobenzoësaurem Salz und Cyankalium.

Durch längeres (etwa 12stündiges) Zusammenstehen mit höchst-concentrirter, rauchender Salzsäure verwandelt sich das Cyanid in eine kompakte, krystallinische Masse, ein Gemisch des Ketonsäureamids, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)m . CO . CO . NH<sub>2</sub>, mit etwas Nitrobenzoësäure. Die Trennung von letzterem gelingt leicht durch Behandeln des Reactionsproduktes mit kalter, verdünnter Kalilauge und Sättigen der gelblichen, alkalischen Lösung mit Kohlensäure, wobei sich alles Amid als weisser oder schwachröthlicher Niederschlag abscheidet. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt, aus welchem sich das Amid beim Erkalten in hübschen, flachen Prismen abscheidet. Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergaben folgende, mit der Formel C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> übereinstimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	49.48	49.46
H <sub>6</sub>	6	3.09	3.20
N <sub>2</sub>	28	14.44	14.54
O <sub>4</sub>	64	32.99	—
	194	100.00.	

Auf erwähnte Weise gereinigt, bildet das Amid weisse oder schwach gelbliche Prismen, die bei 151—152° schmelzen, in kaltem Wasser kaum, in Aether nur mässig, in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser leichter löslich sind. Von Kalilauge, selbst stark verdünnter, wird es mit Leichtigkeit gelöst und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren und selbst durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

## Zur Darstellung der Nitrosäure



erwärmt man die ziemlich verdünnte, alkalische Lösung des Amids auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs, lässt erkalten, versetzt mit Salzsäure und schütteln die theils gelöste, theils als Oel abgeschiedene Säure mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als gelblicher, ganz zähflüssiger Syrup, der nach langem Stehen im Exsiccator allmählig zu einer krystallinischen, aus kleinen, kurzen Prismen bestehenden Masse erstarrt. Nach Beseitigung anhaftenden Oeles durch Absaugen auf porösen Platten ist die Säure fast rein:

		Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	96	49.23	49.34
H <sub>5</sub>	5	2.56	3.03
N	14	7.18	—
O <sub>5</sub>	80	41.03	—
	195	100.00.	

In ihren Eigenschaften<sup>1)</sup> schliesst sie sich ganz an die Phenylglyoxylsäure an. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt nach vorhergehendem Erweichen (von etwa 65° ab), bei 77—78° und erzeugt, mit Benzol und Schwefelsäure versetzt, dieselbe charakteristische und intensive, anfangs carmoisin-, später violettrothe Färbung wie die Phenylglyoxylsäure.<sup>2)</sup> Ihr eigenthümlich ist ein stark bitterer, auch ihren Salzen zukommender Geschmack.

Die meist gut charakterisirten Salze gleichen im Allgemeinen denen der Phenylglyoxylsäure, besitzen ziemlich dieselben Löslichkeitsverhältnisse und werden, wie jene, durch Essigsäure nicht zerlegt.

Das Kalisalz, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine, flache Prismen.

Das Bariumsalz, leicht aus dem Amid durch Erwärmen mit Barytwasser zu erhalten, ist schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in warzig gruppirten Prismen ab. Das lufttrockene Salz, (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + H<sub>2</sub>O,

<sup>1)</sup> Zum Vergleich und zur Ergänzung früherer Angaben seien hier auch noch die Eigenschaften der von Shadwell nachträglich dargestellten Orthonitrophenylglyoxylsäure mitgetheilt. Aus dem in analoger Weise dargestellten Kalisalz scheidet sie sich auf Salzsäurezusatz als schwachgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus; mässig warmes Wasser löst sie, wie es scheint, in jedem Verhältnisse und scheidet sie, oft erst nach längerem Stehen, in langen, haarfeinen, starkglänzenden Prismen wieder aus. Die gefällte oder aus Wasser umkrystallisirte Säure enthält Krystallwasser, schmilzt bei 46—47° und geht bei längerem Verweilen im Exsiccator in die wasserfreie, unter Zersetzung bei 122—123° schmelzende Säure über.

<sup>2)</sup> Die gleiche Reaction kommt dem Cyanid, nicht aber dem Amid zu, welches auch nach längerem Stehen nur eine undeutliche, schmutzigebraune Färbung annimmt.

verliert sein Wasser langsam schon über Schwefelsäure, rascher bei 100°; bei 150° erleidet das trockene Salz noch keine Zersetzung, höher erhitzt verpufft es.

Das Silbersalz,  $C_8H_4NO_5 \cdot Ag$ , aus dem Kalisalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, weissen Warzen. (Gefunden und berechnet: 35.76 pCt. Ag).

In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Eisenchlorid einen gelbrothen, Mercuronitrat einen weissen, neutrales Bleiacetat gleichfalls einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag; Quecksilberchlorid, Ferro- und Kupfersulfat erzeugen keine Fällung.

Den Aethyläther,  $C_8H_4NO_5 \cdot C_2H_5$ ,

erhält man, gemengt mit beträchtlichen Quantitäten Amid, durch Sättigen einer stark abgekühlten, alkoholischen Lösung des Cyanids mit Salzsäuregas, längeres Stehen und endliches Eintragen des krystallinischen Reactionsproductes in Wasser. Zur Entfernung des Amids wird das Produkt mit verdünnter Kalilauge digerirt, der Rückstand mit etwas Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet, wobei der Säureäther als dickölige, im Exsiccator allmählig erstarrende Masse zurückbleibt. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
$C_{10}$	120	53.81	54.04
$H_9$	9	4.03	3.91
$N$	14	6.28	—
$O_5$	80	35.88	—
	223	100.00.	

Zur Umwandlung der Nitro- in die Amidosäure,



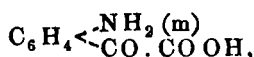
diente uns mit geringen Abänderungen die nämliche, so überaus bequeme Methode, wie wir sie zur Darstellung des Isatins aus der Orthonitroketonsäure angewandt: Reduction der alkalischen Säurelösung mit Eisenvitriol. Man erwärmt das in viel Wasser suspendirte Amid der Nitrosäure einige Zeit bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit annähernd der berechneten, zur Bildung des Bariumsalzes nöthigen Menge Barythydrat, fügt hierauf zu der noch warmen Flüssigkeit die berechnete Menge Eisenvitriollösung, endlich Barytwasser bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaction und erwärmt nun das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag die braunrothe Farbe des Eisenoxyds angenommen. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird darauf abfiltrirt, etwa vorhandenes

Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amidosäure enthält, eingedampft. Aus der eingedampften, noch heissen Lösung dieses Salzes scheidet man die Säure durch Zusatz von Salzsäure ab, einen Ueberschuss der letzteren möglichst vermeidend, da diese die Säure, unter Bildung salzsauren Salzes, gleich wieder löst; zweckmässig fügt man daher die Salzsäure in kleinen Portionen allmählig hinzu, lässt nach jedem Zusatze erkalten, filtrirt von dem oft erst nach längerem Stehen erscheinenden, krystallinischen Niederschlage ab und fährt in dieser Weise fort, bis auch nach längerem Stehen nichts mehr auskrystallisirt. Die gewöhnliche Methode zur Abscheidung der Amidosäuren, Zusatz von Essigsäure, ist hier nicht anwendbar, da die Salze der Metaisatinsäure dadurch ebenso wenig zerlegt werden wie die der Nitrosäure.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, lieferte sie bei der Analyse nach längerem Trocknen im Exsiccator folgende Zahlen:

C <sub>8</sub>	96	58.18	57.95
H <sub>7</sub>	7	4.24	4.27
N	14	8.48	8.23
O <sub>3</sub>	48	29.10	—
	165	100.00.	

Die Säure, somit in der That die erwartete Amidoketonsäure (Metaisatinsäure),



besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen, starkglänzenden, farblosen Prismen und Nadeln ab; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich von etwa 160° ab gelblich, wird dann immer bräunlicher, schmilzt — unter Zersetzung — partiell bei 270—280°, ist aber selbst bei 300° noch nicht ganz verflüssigt. Sie ist eine starke Säure, bläut Lackmus und löst sich schon in der Kälte unter Aufbrausen in Natriumcarbonat. Ihr Bariumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem in jedem Verhältniss löslich. Das Silbersalz fällt als schwachgelblicher, in Wasser schwer löslicher, anfangs käsiger Niederschlag, der sich nach kurzem Stehen unter der Flüssigkeit in ein dichtes, krystallinisches Pulver verwandelt; eine Silberbestimmung ergab folgenden Werth:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	164	60.29	—
Ag	108	39.71	39.75
	272	100.00.	

Das Chlorhydrat,  $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot COOH, HCl$ , bildet leicht lösliche, concentrisch gruppirte, flache Prismen; aus seinen mit Platinchlorid versetzten Lösung schießt beim Verdunsten ein Platindoppelsalz in prismatisch zusammengesetzten, gelbbrannen Warzen an.

Mit Benzol und Schwefelsäure vermischt, zeigt auch Metaisatin-säure das für die Derivate der Phenylglyoxylsäure so äussert charakteristische Verhalten, sich nach kurzem Schütteln und Stehen intensiv dunkelroth, nachher blaviolett zu färben.

**490. W. Demel: Bemerkung zu der Mittheilung des Hrn. O. Pawel: „Ueber das Roussin'sche Salz“.**

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezug auf dieses Salz theilt Hr. O. Pawel auf Seite 1410 dieser Berichte mit, dass „Roussin, Rosenberg und Hr. Demel, welche ein aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelammonium dargestelltes Salz zur Analyse verwendeten, ein unreines und zersetztes Gemenge von Kalium- und Ammoniumsalz in der Hand hatten“.

Die von mir auf Seite 461 dieser Berichte gegebene Mittheilung ist (was übrigens daselbst bemerkt ist) nur ein Auszug aus meiner ursprünglichen Abhandlung: „Ueber Roussin's Binitrosulfuret des Eisens“ (Ber. d. Wiener Akad. 78, 2. Abth. Octoberheft 1878), und es ist sehr zu bedauern, dass Hr. O. Pawel, bevor er die oben citirten Zeilen geschrieben, nicht diese eben angeführte Abhandlung gelesen hat.

In der genannten Abhandlung nämlich bringe ich Zahlen von Analysen, welche so übereinstimmen, dass der Gedanke an ein „unreines und zersetztes Gemenge“ wohl ausgeschlossen sein dürfte. Ich lasse diese Zahlen hier folgen und bemerke überdies, dass dies Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen sind.

Fe	37.138	37.114 pCt.
S	21.417	21.345 -
N	18.555	18.503 -
H	1.491	1.479 - .

Was das Kalium betrifft, so kann ich mittheilen, dass sich dieses in dem von mir dargestellten Salze nicht befindet, wie dies zahlreiche versuchte Bestimmungen erwiesen haben. Ob nun aber das mittelst Schwefelammonium dargestellte Salz wirklich ein Ammoniumsalz ist oder nicht, darüber kann wohl Hr. O. Pawel, seinen Erfahrungen nach, nicht urtheilen, da er eine mittelst Schwefelalkali dargestellte Substanz untersuchte.

Zum Schlusse bemerke ich, dass es mir gegenwärtig leider nicht möglich ist, diese Untersuchung fortzusetzen.