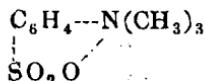


Siedehitze nur spurenweise aufgenommen und in Aether ist sie ganz unlöslich. Sie schmeckt nur äusserst schwach bitter und verhält sich vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben. Ihre Analyse führte, wie zu erwarten stand, zur empirischen Formel der trimethylirten Sulfanilsäure,  $C_6H_4N(CH_3)_3SO_3$ . Die rationelle Constitution derselben findet höchst wahrscheinlich in der Formel



ihren richtigen Ausdruck.

Die trimethylirte Sulfanilsäure ist eine viel schwächere Base als die ihr entsprechend constituirte, trimethylirte Amidobenzoësäure, (Trimethylbenzbetain), was sich daraus ergiebt, dass sie nicht wie diese fähig ist mit Säuren einfache Salze zu bilden. Mit Platinchlorid und Goldchlorid dagegen verbindet sie sich zu gut charakterisierten Doppelverbindungen.

**Platindoppelsalz,  $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3SO_3, HCl]_2, PtCl_4 + 8H_2O$ .**

Es krystallisiert in gelbrothen, sechsseitigen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen, dünnen Tafeln.

Ich habe gezeigt, dass die trimethylirte Amidobenzoësäure beim Schmelzen in den mit ihr isomeren Methyläther der Dimethylamido-benzoësäure übergeht. Würde sich die neue Verbindung in höherer Temperatur in ähnlicher Weise umlagern, so musste daraus der Methyl-äther der Dimethylsulfanilsäure<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot SO_2O \cdot CH_3$ , entstehen, was jedoch nicht stattfindet, sondern sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung einer schweren, öligen Base und mit Hinterlassung von viel Koble.

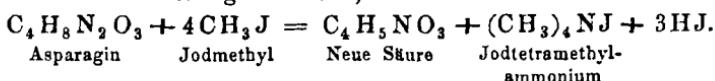
### 530. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin.

(Eingegangen am 10. November.)

Bekanntlich wird das Asparagin, nach Kolbe's Vorgang, als die Aminosäure der Amidobernsteinsäure,  $C_2H_3 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , betrachtet, und es stand deshalb zu erwarten, dass auch in ihm mehrere Wasserstoffatome durch Methyl ersetzbar sein würden. Dieses scheint jedoch, wie sich aus dem im Nachstehenden beschriebenen Versuch ergiebt, nicht der Fall zu sein.

<sup>1)</sup> Der Aethyläther dieser Säure ist ganz kürzlich von Laar dargestellt worden (Journ. f. pr. Chemie N. F. 20, 263). Es ist eine in Wasser unlösliche, neutrale und bei  $85^{\circ}$  schmelzende Substanz.

Wird fein gepulvertes Asparagin in mässig starker, kalter Kalilauge gelöst, die Lösung darauf mit Methylalkohol vermischt und dann eine dem angewandten Asparagin ungefähr gleiche Menge Jodmethyl zugefügt, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Eintreten einer Reaction, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich die Temperatur der Flüssigkeit erhöht und sich aus derselben kleine, weisse, wohlausgebildete Prismen auszuscheiden beginnen. Sobald sich die letzteren nicht mehr vermehren, ist es nothwendig, eine neue Menge Jodmethyl zuzusetzen, und sollte die Flüssigkeit sauer geworden sein, auch wieder etwas Kalilauge, bis zur starken alkalischen Reaction. Fährt man auf diese Weise fort bis ungefähr das Fünffache vom Gewicht des Asparagins an Jodmethyl verbraucht ist, so ist die Einwirkung als beendet anzusehen. Das Resultat dieser Umsetzung sind zwei verschiedene Verbindungen, nämlich: Jodtetramethylammonium und eine neue Säure von der Zusammensetzung  $C_4H_5NO_3$ . Aus dem ersten bestehen die erwähnten, kleinen Prismen, wogegen man die neue Säure erhält, wenn die vom Jodtetramethylammonium abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand darauf mit Salzsäure versetzt wird, welche sie alsbald krystallisch ausscheidet. Zweimaliges Umkristallisiren aus Wasser liefert sie vollständig rein. Sie ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. In kaltem Wasser ist sie nur schwierig löslich, ziemlich reichlich dagegen in kochendem Wasser, aus welchem sie in weissen, vierseitigen Blättchen anschiesst. Weniger leicht als von letzterem wird sie von heissem Alkohol aufgenommen und es haben auch die sich daraus beim Erkalten ausscheidenden Krystalle eine mehr prismatische oder tafelförmige Gestalt. In Aether ist sie fast ganz unlöslich. Sie hat einen stark sauren Geschmack. Beim Erhitzen in einer Probiröhre schmilzt sie zunächst und zersetzt sich darauf unter starker Schwärzung und Entwicklung stechender Dämpfe. Folgende Gleichung versinnlicht die Bildung derselben;



Ich nehme an, dass die rationelle Constitution der neuen Säure  
 $CO \cdot OH$

der Formel  $C_2H_3 \cdot NH$  entspricht. Vergleicht man diese Formel



mit derjenigen der Asparaginsäure,  $C_2H_3 \cdot NH_2$ , so ergiebt sich ein



ähnlicher Unterschied wie zwischen Lactimid und Alanin



Von den Salzen dieser Säure erwähne ich die folgenden:

**Bariumsalz**,  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dasselbe krystallisiert in weissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Mit Silber verbindet sich die neue Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen.

**Neutrales Silbersalz**,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ag}$ .

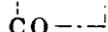
Dieses wird in sehr kleinen Nadeln oder Blättchen erhalten, wenn eine nicht zu sehr verdünnte, neutral reagirende Lösung ihres Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus.

**Basisches Silbersalz**,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3 \cdot \text{Ag}_2$ .

Fügt man zu einer Lösung der Säure in überschüssigem, verdünnten Ammoniak salpetersaures Silber, so scheidet sich dieses Salz als ein amorpher, in Wasser unlöslicher und beim Kochen damit sich unter Schwärzung zersetzer Niederschlag aus. Da die freie Säure nur eine Carboxylgruppe enthält, so muss die Constitution dieses



Salzes durch die Formel  $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{N} \text{Ag}$  ausgedrückt werden.



### 531. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Cyanverbindungen auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 10. November.)

Gelegentlich meiner Versuche über die Einwirkung des Blutlaugensalzes auf Diazobenzol<sup>1)</sup> habe ich auch das Verhalten von anderen Cyanverbindungen gegen diesen Körper geprüft, jedoch habe ich es bis jetzt unterlassen über die dabei gewonnenen Resultate etwas zu veröffentlichen, da es in meiner Absicht lag, dieselben vorher erst noch genauer zu verarbeiten, wozu mir leider aber bisher die Zeit gefehlt hat. Aus einem neulich erschienenen Aufsatz von S. Gabriel<sup>2)</sup> ersehe ich nun, dass sich dieser Chemiker mit demselben Gegenstände

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 132.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst XII, 1637.