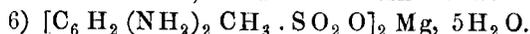
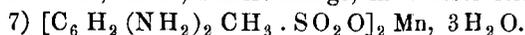


Farblose, durchsichtige, schiefe, derbe Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.



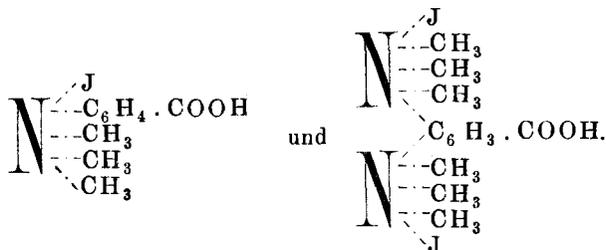
Farblose, derbe, schiefwinklige, in Wasser leicht lösliche Tafeln.



Hellrothe, schiefe, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen.

8) Das Kupfersalz bildet dunkle Nadeln in der Form der Wetzsteine.

Griess hat wichtige Versuche (diese Ber. VI, 586 und VII, 39) veröffentlicht, welche zu zeigen scheinen, dass der Stickstoff der Amidogruppen in der Amido- und Diamidobenzoësäure, wie z. B. der Stickstoff in den Tetraäthylammonverbindungen, sich mit vier Kohlenstoffwerthigkeiten und einem Jodatome oder einer Hydroxylgruppe oder anderen einwerthigen Bestandtheilen verbinden kann; daher:



Dieselbe Eigenschaft scheint auch dem Stickstoff im Diamidotoluol zuzukommen. Es konnten aus diesem Diamid mit Jodäthyl und Kali lange, fast schwarze, metallglänzende Nadeln erhalten werden, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser vertheiltes Diamidosulfitoluol entsteht eine rothbraune, krystallinische Verbindung, die in Wasser unlöslich ist.

### 137. G. A. Barbaglia: Beiträge zur Kenntniss der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVI.)

Es ist bekannt, dass Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit grösster Leichtigkeit sich additionell mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff verbinden.

Durch Darstellung des Additionsproduktes der Itacon- resp. Citraconsäure mit Cyanwasserstoff und dann folgende Umwandlung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe hoffte ich eine Synthese der Tri-

carballylsäure und weiter, durch Einführung der Hydroxylgruppe, der Citronensäure zu bewerkstelligen.

Eine Mischung von gleichen Theilen Itaconsäure und wasserfreier Blausäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 140° bis 150° fünfzehn Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit waren im Rohre alle Krystalle verschwunden. Die erhaltene braune Flüssigkeit blieb, in eine Schale gegossen, so lange an der Luft stehen, bis die freie Blausäure abgedunstet war. Die syrupartige Masse wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen. Von 200 bis 220° ging eine ölartige, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit über, die an der Luft nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse der deutliche Rhombenocäeder darstellenden Krystalle, sowie ihr Schmelzpunkt von 88 bis 89°, zeigten, dass Citraconsäure gebildet war:

	Theorie.	Gefunden.
$C_5 = 60$	46.15	45.94
$H_6 = 6$	4.61	4.72
$O_4 = 64$	49.24	—
	<hr/> 130	<hr/> 100.00

Da die oben beschriebene syrupartige Masse mit Natriumhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Ammoniakentwicklung zeigte, so vermuthete ich, dass sie das Additionsprodukt von Itaconsäure und Blausäure ( $C_6 H_7 O_4 N$ ) enthalte, welches durch Carboxy-  
lirung die Tricarballylsäure,  $C_6 H_8 O_6$ , liefern würde.

Zunächst erhitzte ich die Masse mit Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bei 120°. Das entstandene Produkt wurde mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung eingedampft. Es schieden sich rhombische Prismen aus, welche bei der Analyse 45.91 pCt. Kohlenstoff und 4.62 pCt. Wasserstoff lieferten. Da ferner dieser Körper bei 160° bis 161° schmilzt, so ist er als Itaconsäure anzusprechen.

Weiter wurde der Syrup mit concentrirter Aetzkalklösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht. Die Entwicklung des Ammoniaks dauerte fast eine Woche lang. Nach Aufhören der Ammoniakentwicklung wurde mit Salzsäure angesäuert und wie vorhin mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirten glänzende, sublimirbare Prismen, deren Schmelzpunkt bei 202° lag. Die Analyse ergab: 45.99 pCt. Kohlenstoff und 4.72 pCt. Wasserstoff. Daraus folgt, dass Mesaconsäure entstanden war.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Säure  $C_6 H_7 N O_4$  (wegen ihrer Unbeständigkeit) in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Ihre Bildung scheint mir jedoch auf Grund folgender Thatsache wahrscheinlich zu sein.

Wenn die braune syrupartige Masse, nachdem sie während eines

Monats unter der Luftpumpe gestanden und dadurch geruchlos geworden war, erwärmt oder mit Aetznatronlösung behandelt wird, so entwickelt sich im ersten Falle eine grosse Menge Blausäure und im zweiten Falle lebhaft Ammoniak.

### 138. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Aceton.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVII.)

Wenn trocknes Chlor in trocknes und abgekühltes Aceton geleitet wird, ohne Letzteres damit zu sättigen, so entsteht, wie bekannt, hauptsächlich Monochloraceton, eine farblose, wasserhelle, schwere, bei 119° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche durch einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch charakterisirt ist und bei Einwirkung von Aetznatron intensiv, aber nur vorübergehend, carminroth wird. Bei Ausführung dieser Operation habe ich neben Monochloraceton auch noch einen festen Körper erhalten.

In 500 Gr. durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlten Acetons<sup>1)</sup> wurde Chlorgas in zerstreutem Sonnenlichte geleitet, bis das Gewicht der Flüssigkeit ungefähr um zwei Drittel zugenommen hatte. Dann wurde das rohe Produkt in kaltes Wasser gegossen und mit einigen Stücken Marmor neutralisirt. Schliesslich wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bildete zwei Schichten. Die untere Schicht wurde über Chlorcalcium entwässert und dann fractionirt. Der von 56 bis 100° übergehende Theil, etwa 150 Grm., welcher grösstentheils aus unangegriffenem Aceton bestand, wurde wieder mit Chlor behandelt. Das Gesamtprodukt wurde dann durch sechsmaliges Destilliren in folgende Fractionen geschieden:

bis 100 = 90 Gramme	121 bis 130 = 60 Gramme
100 - 117 = 40 -	130 - 140 = 20 -
117 - 121 = 280 -	140 - 170 = 90 -

Von dem von 117—121 gesammelten Theil wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche die Zahl 38.77 (Theorie für  $C^3H^5ClO = 38.27$ ) lieferte. Danach glaube ich ihn als fast chemisch reines Monochloraceton auffassen zu können. — Dies stimmt mit den Angaben von Kriwaksin<sup>2)</sup> und Bischoff<sup>3)</sup> überein. Dagegen

<sup>1)</sup> Dasselbe war aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Ich benutzte den zwischen 57 und 61° siedenden Theil.

<sup>2)</sup> Kriwaksin, diese Berichte IV, 563. Zeitschrift d. Ch. (2) VII, 266.

<sup>3)</sup> Bischoff, diese Ber. Bd. V, 863.