

rigen Lösung in der Form von krystallinischen Massen ab, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Schön krystallisirt konnte ich es nicht erhalten. Bei der Analyse lieferten:

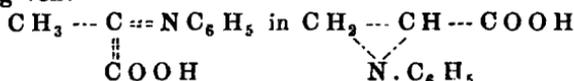
0.4052 Gr. Substanz (getrockn. bei 135°) 0.1978 BaSO<sub>4</sub>, entspr. 28.70 pCt.

Das Salz erleidet weder beim Erhitzen auf höhere Temperatur (160°), noch beim Kochen der mit Barytwasser versetzten Lösung Zersetzung.

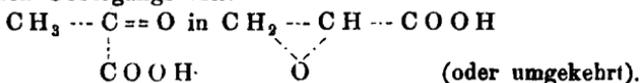
Die Formel (C<sub>9</sub> H<sub>8</sub> N O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ba würde allerdings 29.72 pCt. Ba verlangen. In Anbetracht indessen, dass ich die Substanz in nicht vollkommen reinem Zustand erhalten habe, kann diese Differenz nicht befremden. Bei weniger reinen Salzen habe ich sogar nur 26.00 pCt. und 26.32 pCt. Barium gefunden.

Das Mitgetheilte dürfte hinreichen, um auch dem zuletzt beschriebenen Abkömmling der Brenztraubensäure die empirische Zusammensetzung C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> N O<sub>2</sub> zu sichern.

Es wirft sich demnach die Frage auf, in welcher Weise der Uebergang der einen Substanz in die andere von statten geht. Die Annahme (geometrischer) physikalischer Isomerie kann in diesem Fall nicht als Hilfsmittel zur Erklärung herangezogen werden, sondern es bleibt nur die Wahl, an Polymerie zu denken oder einen etwaigen Uebergang von:



in's Auge zu fassen. In der letzteren Auffassung liegt der Gedanke eines möglichen Uebergangs von:



So wenig vorstehende Arbeit abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zu dieser vorläufigen Mittheilung genöthigt, da ich in der nächsten Zeit mit vielerlei anderen Untersuchungen beschäftigt bin und ich mir doch das Arbeitsfeld reserviren wollte.

Darmstadt, den 23. April 1877.

209. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

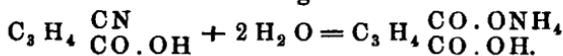
(Eingegangen am 26. April.)

XL. Crotaconsäure: Ein neues Isomeres der Itaconsäure etc.

Die zweibasische Säure, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäureäther neben Tricarallylsäure entsteht, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dunin von Wasowicz einem

eingehenderen Studium unterzogen und wir haben dabei gefunden, dass sie mit keiner der drei bis jetzt bekannten zweibasischen Säuren von der Formel  $C_3H_4(CO.OH)_2$  identisch ist. — Zunächst ist es uns gelungen, die Einwirkung des Cyankaliums auf den Chlorcrotonsäureäther so zu leiten, dass nur Substitution des Chloratoms durch die Cyangruppe ohne gleichzeitige Addition von Blausäure erfolgt. Von der so entstehenden Cyancrotonsäure haben wir das Kalisalz isolirt und durch Umsetzung mit Silbersalpeter in das Silbersalz übergeführt; dieses ergab bei der Analyse 27.012 pCt. C, 2.08 pCt. H und 49.747 pCt. Ag; während die Formel  $Ag C_4H_4(CN)O_2$  27.52 pCt. C, 1.80 pCt. H und 49.541 pCt. Ag verlangt.

Um die Cyancrotonsäure darzustellen wurde das Kalisalz mit Salzsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine sauer reagirende, allmählig krystallinisch werdende Masse, die sich nicht wieder in Aether löst, und leicht als das saure Ammoniaksalz der zweibasischen Säure  $C_3H_4(CO.OH)_2$  erkannt wurde, entstanden aus der Cyancrotonsäure durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:



Hr. Dunin v. Wasowicz fand 40.05 pCt. C, 6.6 pCt. H und 9.67 pCt. N. Die Formel des sauren Salzes verlangt 40.81 pCt. C, 6.1 pCt. H und 9.52 pCt. N.

Aus diesem sauren Ammoniaksalz wird die zweibasische Säure, wir nennen sie, um ihre Entstehung aus der Crotonsäure und ihre Isomerie mit den bekannten — aconsäuren auszudrücken, Crotaconsäure, leicht durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether rein erhalten. Wir haben sie ausserdem direct aus dem cyancrotonsäurem Kali durch Zersetzen theils mit Kali, theils mit Salzsäure dargestellt; doch ist die letztere Methode, durch Kochen mit Salzsäure die Umsetzung der Cyangruppe zu bewirken, nicht empfehlenswerth, da dabei leicht eine chlorhaltige Säure, offenbar ein Additionsprodukt von Crotaconsäure und Salzsäure, erhalten wird.

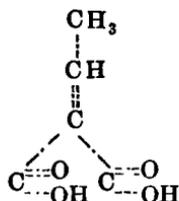
Von den Salzen der Crotaconsäure haben wir keines als besonders charakteristisch gefunden. Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Kalisalz mit Silbersalpeter als weisser Niederschlag erhalten, ergab Hrn. Dunin v. Wasowicz bei den Analysen:

	Gefunden.	Berechnet für $Ag_2.C_3H_4O_4$
C	17.287 pCt.	17.44 pCt.
H	1.254 -	1.16 -
Ag	62.814 -	62.79 -

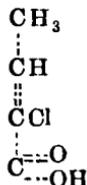
Die Säure selbst ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte bis jetzt nur in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, deren

Schmelzpunkt bei  $119^{\circ}$  C. liegt; (doch geben wir letztere Zahl nur unter Vorbehalt). Beim Erhitzen über  $130^{\circ}$  C. erleidet sie Zersetzung; es entwickelt sich Kohlensäure in beträchtlichen Mengen und zugleich entsteht eine flüchtige Säure, die ein in Wasser lösliches Silbersalz von der Zusammensetzung des crotonsäuren Silbers liefert. Durch diese Reaction ist unsere Säure definitiv als von der Itacon-, Mesacon- und Citraconsäure verschieden characterisirt. — Wir haben auch die Bromwasserstoff-Addition mit der Crotaconsäure ausgeführt und dabei eine Brombrenzweinsäure erhalten, die ebenfalls von den von Fittig (Diese Ber. IX, 1192) aus der Itacon-, Citracon- und Mesacon-Säure erhaltenen Brombrenzweinsäuren verschieden ist. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung leicht in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei  $141^{\circ}$  C. schmelzen. Ihre Analyse ergab Hrn. v. Wasowicz 28.27 pCt. C, 3.65 pCt. H, 38.4 pCt. Br. Die Formel  $C_5 H_7 Br O_4$  verlangt 28.43 pCt. C, 3.31 pCt. H, 37.9 pCt. Br.

Unsere nächste Aufgabe wird es sein, diese Brombrenzweinsäure in die ihr entsprechende Brenzweinsäure überzuführen. Wird dabei, wie nach der leichten Spaltbarkeit unserer Crotaconsäure in Kohlensäure und Crotonsäure zu erwarten steht, die von Wislicenus als Aethylmalonsäure bezeichnete Modification der Brenzweinsäure, die ja auch so leicht in Kohlensäure und Buttersäure zerfällt, erhalten, so ist damit für die Crotaconsäure die Struktur:

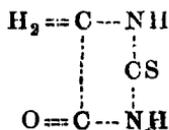


und für die Chlorcrotonsäure nachgewiesen, dass in ihr das Chloratom und die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom angelagert sind, entsprechend der Formel:



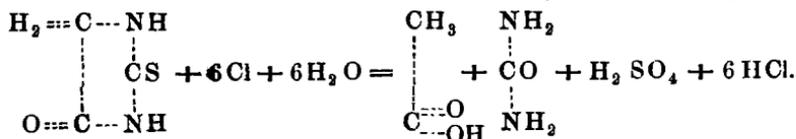
#### XLI. Zur Kenntniss des Sulphydantoins.

Wenn man, wie das jetzt ja wohl allgemein angenommen wird, das Sulphydantoïn als ein einfaches Substitutionsprodukt des Sulfoharnstoffs betrachtet, entsprechend der Formel:



so legt sich die Frage nahe, ob und in wie weit durch den Eintritt der Gruppe  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  für zwei Wasserstoffatome eine Aenderung in der Reactionsfähigkeit des Moleküls bedingt wird. — In erster Linie schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob das Sulphydantoïn noch in gleicher Weise, wie ich es früher für den Sulfoharnstoff nachgewiesen habe, fähig ist, Halogene und Halogenverbindungen zu addiren. — Die Versuche, die ich darüber in Gemeinschaft mit Hrn. Neuhöffer ausgeführt habe, haben zu dem unerwarteten Resultate geführt, dass es nicht der Fall ist.

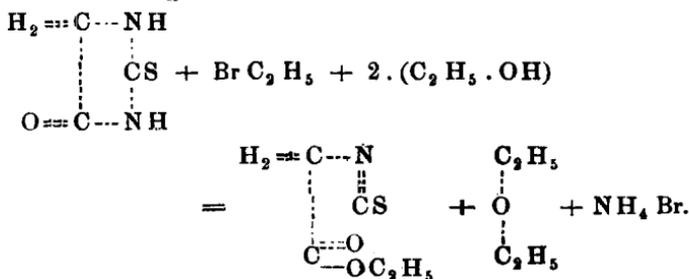
Wir haben, um das Chloradditionsprodukt zu erhalten, genau die früher von mir und Rimbach für den Sulfoharnstoff (vergl. Lieb Ann. 179, 144) beschriebene Methode befolgt. Nachdem in ein breiartiges Gemenge von fein vertheiltem Sulphydantoïn und Wasser unter gutem Abkühlen einige Zeit Chlorgas eingeleitet war, waren die Sulphydantoïnkristalle vollständig verschwunden. Allein bei fortgesetztem Einleiten des Gases entstand keine andere Ausscheidung als die von auskrystallisirendem Chlorhydrat; nach dem Entfernen aus der Kältemischung wurde die Flüssigkeit bald vollkommen klar, und nachdem sie durch Stehen über Kalk in niederer Temperatur vom freien Chlor befreit war, enthielt sie Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und Harnstoff, während alles Sulphydantoïn zersetzt war. Es geht also daraus hervor, dass dieses unter Umständen, unter denen der Sulfoharnstoff ein krystallisirtes Chloradditionsprodukt bildet, schon vollständig zersetzt wird, wie es scheint, im Sinne der folgenden Gleichung:



Oxalsäure war unter diesen Umständen nicht gebildet.

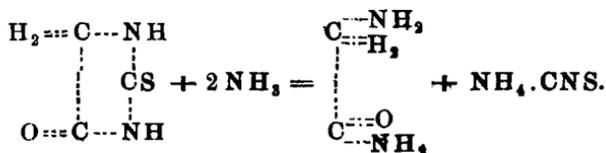
Da das Studium über die Einwirkung von Brom auf Sulphydantoïn schon von anderer Seite in Angriff genommen ist, beschränken wir uns darauf zu erwähnen, dass wir auch mit ihm kein Additionsprodukt erhalten konnten. Die Zersetzung scheint ähnlich, wie oben für Chlor angegeben, zu verlaufen, nur war kein Harnstoff nachzuweisen, der wohl deshalb weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen war, weil wir nicht bei so niederer Temperatur arbeiteten, sondern das Brom, unter einer Glocke verdunstend, allmählig zur Einwirkung brachten.

Bromaethyl wirkt in der Kälte auf Sulphydantoïn nicht ein. Wir sind daher wie für die Darstellung des Bromäethyl - Sulfoharnstoffs (vergl. Lieb. Ann. 179, 145) verfahren. Schmilzt man Sulphydantoïn und Bromäethyl (zu gleichen Mol.) mit der 5—6fachen Menge Alkohol in Röhren ein, so ist, um Umsetzung zu bewirken, eine Temperatur von 130—140° C. zu geben nöthig; dann erhält man aber kein Additionsprodukt, sondern beim Erkalten des Röhreninhaltes scheidet sich Bromammonium ab und als weiteres Hauptprodukt der Reaction ist Senfölessigsäureäther entstanden. Da wir durch fractionirte Destillation der alkoholischen Lösung Aethyläther ( $C_2H_5\text{---}O\text{---}C_2H_5$ ) darstellen konnten, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich der Alkohol bei der Umsetzung betheiligt, und dass dieselbe nach folgender Gleichung verläuft:



Ganz glatt verläuft die Reaction nie, sondern beim Oeffnen der Röhren ist stets der penetrante Geruch von Mercaptan wahrzunehmen. Allein dieser Körper, der übrigens meist nur in geringer Menge auftritt, rührt von einer secundären Zersetzung der Senfölessigsäure her, die nach dem Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr stets denselben Geruch entwickelt.

Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Neuhöffer auch die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Sulphydantoïn studirt. Dieselbe verläuft in der gewünschten Weise nach der Gleichung:



Allein es gelingt nicht, sie glatt auszuführen derart, dass die berechneten Mengen von Amidoessigsäureamid erhalten werden; und das rührt wohl daher, dass die Reaction erst bei etwa 130° C. erfolgt, dass aber bei einer geringen Steigerung der Temperatur weitergehende oder eine andere Zersetzung eintritt, in Folge deren dann grössere Mengen von kohlen saurem Ammoniak gebildet werden.

Vom Glycocollamid haben wir das salzsaure Salz und ebenso eine schön krystallisierende Platinchlorid-Verbindung dargestellt und untersucht, über die ich ausführlicher a. a. O. in Bälde berichten werde.

Freiburg, den 24. April 1877.

210. O. Neubauer: Quantitative Bestimmung der Dextrose neben der Levulose auf indirectem Wege.

(Eingegangen am 25. April.)

Bekanntlich findet man den Gehalt an Zucker in einem Liter Flüssigkeit auf optischem Wege nach der Formel

$$C = A \frac{\alpha}{L}$$

worin A die Drehungsconstante des fraglichen Zuckers,  $\alpha$  den beobachteten Ablenkungswinkel und L die Länge der Beobachtungsröhren bedeutet.

Setzen wir in dieser Formel  $C = 10$ , so erlaubt dieselbe auch den Drehungswinkel  $\alpha$  für eine Lösung zu berechnen, die im Liter 10 Gr. Zucker, also 1 pCt. enthält. Für die Levulose, deren spezifische Drehung gewöhnlich bei 15° C. zu 106 und deren Drehungsconstante zu 943.4 angenommen wird, ergibt sich mithin der Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung, wenn man in einer 100 Mm. langen Röhre beobachtet, nach der folgenden Rechnung:

$$10 = 943.4 \frac{\alpha}{100}$$

$$\alpha = \frac{10}{9.434}$$

zu  $\angle 1.06$ .

Eine einprocentige Lösung von Levulose bewirkt also eine Drehung von  $-1.06^\circ$ , wenn in 100 Mm. langer Röhre bei gelbem Licht beobachtet wird, woraus sich leicht die Drehungswinkel für jede beliebige Concentration berechnen lassen. In derselben Weise findet man den entsprechenden Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung von Dextrose nach der Formel:

$$10 = 1773 \frac{\alpha}{100}$$

$$\alpha = \frac{10}{17.73}$$

zu  $0.564^\circ$ , wenn in 100 Mm. langer Röhre beobachtet wird und wenn die spezifische Drehung der Dextrose zu 56.4 und die Drehungsconstante derselben zu 0.773 nach Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> für gelbes Licht annimmt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift analyt. Chemie, Bd. 14, p. 303.