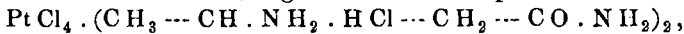


83. L. Balbiano: Amide und Anilide der β -Oxybuttersäure.

(Eingegangen am 16. Februar; verl. in der Sitzung von A. Pinner.)

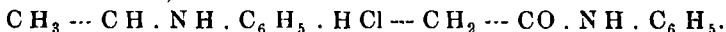
Erhitzt man β -Chlorbuttersäureäther mit dem neunfachen Volum concentrirten weingeistigen Ammoniaks zwei Tage lang im geschlossenen Rohr auf $70-80^{\circ}$, so scheidet sich Salmiak ab. Die hiervon abgossene Flüssigkeit wird durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreit und dann der Alkohol im Wasserbade abgedunstet. Es bleibt eine gelbliche, gelatinöse Masse, welche auch nach längerer Zeit nicht krystallisirt. Wieder in Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ergiebt sie das Chlorplatinat



welches aus Wasser in orangefarbenen Tafeln krystallisirt, nur wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich ist. Die daraus durch die berechnete Menge von Kalihydrat abgeschiedene, freie Base, das β -Amidobuttersäureamid, ist eine syrupöse Flüssigkeit, welche sich reichlich in Wasser und in heissem Alkohol, aber nur sehr wenig in Aether löst. Beim Kochen der wässrigen Lösung entwickelt sich Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat erhält man ein Bleisalz der β -Amidobuttersäure, welches bereits durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Eindunsten der Lösung wird die freie Säure in äusserst zerfliesslichen Blättchen erhalten.

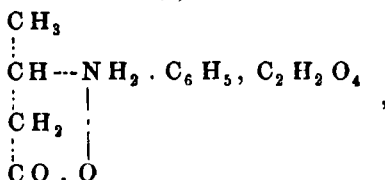
Wird das erwähnte Chlorplatinat durch Salmiak zersetzt, so entsteht das Chlorhydrat des β -Amidobuttersäureamids. Es ist eine un- deutlich krystallisirte, hygroskopische Masse. Die freie Base konnte daraus durch Silberoxyd nicht abgeschieden werden, weil zugleich das Silber metallisch reducirt wird.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf β -Chlorbuttersäureäther erhält man nur etwa 10—12 pCt. des beschriebenen Amids. Der grösste Theils des Produkts geht in den Waschkohol des Chloroplatinats über und bleibt bei dessen Verdunstung als übelriechende, gelbe Harz- masse, aus welcher durch Salzsäure und Chlorplatin keine zur Analyse geeignete Verbindung abgeschieden werden konnte, zurück. Lässt man β -Chlorbuttersäureäther mit 3—4 Mol. Anilin 6—8 Stunden lang am Rückflusskühler kochen, so erhält man eine beim Erkalten krystall- sirende, theilweise in Aether lösliche Masse. Der Aether hinterlässt eine zum grössten Theil aus Anilinchlorhydrat bestehende Salzmasse, welche beim Behandeln mit Wasser einen darin kaum löslichen Rück- stand ergiebt. Wird dieser Rückstand mehrmals aus Alkohol umkry- stallisirt, so erhält man schliesslich glänzende, farblose, fettig anzu- fühlende Blättchen. Dieselben sind das Chlorhydrat des β -Amido- buttersäureanilids,



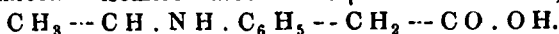
Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 206—207°. Die freie Base konnte wegen Mangel an Material nicht untersucht werden.

Der mit Aether ausgezogene Antheil bildet eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erhitzen bis gegen 190° noch Chlorbuttersäureäther und Anilin abgab. Der Rückstand wurde mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser gewaschen und dann mit einer warm concentrirten, wässrigen Lösung von Oxalsäure behandelt. Es bleibt hierbei eine pechartige Masse ungelöst, welche selbst von rauchender Salzsäure nicht angegriffen wird. Die wässrige Lösung lässt beim Verdunsten grosse Krystallwarzen eines in der Wärme in Wasser und Alkohol ziemlich löslichen Oxalats zurück. Mehrmals umkrystallisirt, zeigt die Verbindung stark saure Reaction, schmilzt bei 137—139° und ergiebt bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot C_2H_2O_4$. Die Verbindung kann als Oxalat eines β -Butyranilbetaïns,



aufgefasst werden. Wird die Oxalsäure durch Barythydrat in der Kälte abgeschieden und die Masse mit Aether ausgezogen, so kann die freie Base als undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse erhalten werden. Sie wurde in das Chlorhydrat und dann in das Chloroplatinat verwandelt und letzteres ergab bei der Analyse die der Formel $PtCl_4, 2(C_{10}H_{13}NO_2, HCl)$ entsprechenden Werthe. Lässt man die Base $C_{10}H_{13}NO_2$ 5—6 Stunden lang mit einer concentrirten Barytlösung kochen, so entsteht Bariumacetat neben nicht näher untersuchten, harzigen Substanzen.

Bei der Zersetzung des Oxalats durch Barythydrat entsteht aber noch ein krystallisirbares Barytsalz, welches in der Lösung verbleibt und daraus in kleinen, glänzenden Schuppen anschießt. Bei 100° getrocknet ergab es sich als das Bariumsalz einer mit der eben erwähnten Base isomeren Säure $C_{10}H_{13}NO_2$. Die freie Säure krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich sind. Sehr löslich sind sie in Alkohol und in Aether; sie zeigen den Schmelzpunkt 127—128°. Diese mit dem β -Butyranilbetaïin isomere Säure ist die β -Anilobuttersäure,



Ihr Bariumsalz entsteht ohne Zweifel durch theilweise Verseifung des β -Butyranilbetaïns.

Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Chlorbuttersäureäther entstehen gleichfalls viele harzige Produkte, woraus nichts zur Analyse Geeignetes abgeschieden werden konnte. Wurde diese Harzmasse längere Zeit mit concentrirtem Barytwasser gekocht, so entstand noch eine kleine Menge von Bariumacetat.

Ausführlichere Angaben, nebst den analytischen Belegen, werden in der Gazzetta chimica mitgetheilt werden. — Vorstehende Untersuchung ist in Turin in Prof. Schiff's Laboratorium begonnen und später im Laboratorinm des technischen Instituts zu Alexandrien beendet worden.

84. Eugen Fischer: Ueber Phenanthrendisulfosäure und einige ihrer Derivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine Disulfosäure des Phenanthrens ist bis jetzt wenig bekannt geworden, nur Grube¹⁾ erwähnt ihr Entstehen gelegentlich der Beschreibung der Monosäure und ihrer Salze.

Trägt man 1 Th. Phenanthren allmählig unter kräftigem Schütteln in 4 Th. Pyroschwefelsäure des Handels ein und lässt schliesslich $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad stehen, so bildet sich unter Entweichen von wenig Schwefligsäureanhydrid beinahe nur Phenanthrendisulfosäure. Zur Reindarstellung wird dieselbe in das Bleisalz verwandelt, vom Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch mehrmaliges Ueberführen in Bleisalz und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, Eindampfen auf dem Wasserbad, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Filtriren und Verjagen des Letzteren, wird dieselbe direct rein erhalten. Eine andere Reinigungsmethode besteht in der Ueberführung in das Bariumsalz, Behandeln mit Knochenkohle, Ausfällen des Filtrats mit basisch essigsauerm Blei, Zersetzen des gewaschenen, unlöslichen, basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Beim starken Einengen ihrer Lösung erhält man die freie Säure als einen braungelben, sehr sauer und bitter schmeckenden Syrup, der wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Das Bariumsalz der Säure, das ich durch Neutralisiren der reinen Säure mit Baryt, Ausfällen eines Ueberschusses von Baryt mit Kohlensäure und Fällen des Filtrats mit viel Alkohol erhielt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 28.96 pCt.	28.46 28.71 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 152, vgl. auch Rebs, diese Berichte X, 1252.