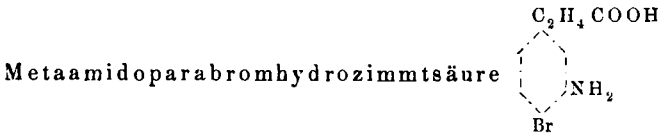


Aus den Mutterlaugen des Barytsalzes der Parabromorthonitrosäure lassen sich durch Einengen grössere Mengen eines zweiten, in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Barytsalzes gewinnen. Durch fraktionirte Krystallisation erhielt man Salze, aus denen sich Säuren vom Schmelzpunkte 80 bis zu 93° abscheiden liessen; sie wurden in das schwerlösliche, in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Kalksalz übergeführt und durch mehrfache Krystallisation gereinigt. Die daraus isolirte Säure zeigte den Schmelzpunkt von 90 bis 95°; sie besteht hauptsächlich aus der zweiten, beim Nitriren von Parabromhydrozimmtsäure möglichen Säure, d. h. aus Metanitroparabromhydrozimmtsäure, enthält aber noch geringe Mengen der Parabromorthonitrosäure, denn sie giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine kleine Quantität des beschriebenen Parabromhydrocarbostyrils, während als Hauptprodukt eine Amidosäure, also



erhalten wird, deren Chlorhydrat nach dem Einengen der entzintten Lösung in leicht löslichen, seidenglänzenden Nadeln sich abscheidet; auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erhielt man die freie Amidosäure in langen Prismen, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt bei 117—119° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das Baryumsalz der Säure [berechnet aus der Menge Baryts, welche von einer gewogenen Menge der Säure in Berührung mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat gelöst und darnach als Sulfat abgeschieden wurde] enthielt an

Baryum: 21,79 Proc.; berechnet für $C_9H_9BrNO_2$ ba: 21.99 Proc.

Im Anschluss an diese Arbeiten sollen auch andere mehrfach substituirtete Derivate der Hydrozimmtsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

415. S. Gabriel: Ueber eine Base aus Phtalimid.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXV.]

Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen getrieben, so verkohlt der grössere Theil, während sich in der Vorlage geringe Mengen eines blutrothen Oeles ansammeln und nach Pyridinbasen riechende Dämpfe entweichen.

Die Destillate von mehreren Operationen (mit je 5 — 10 g Phtalimid) werden mit Salzsäure einige Zeit gekocht, wobei ihre Färbung in blaugrün umschlägt, die Lösung vom ungelösten Oel abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung suspendirten Harzes mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Schicht isolirt, mit Natronlauge übersättigt und Wasserdampf hindurchgeleitet: es geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich beim Stehen einige weisse Kryställchen absetzen, und auch im Kühlrohr sammeln sich farblose oder schwach gelbe bis röthliche krystallinische Absätze.

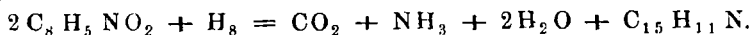
Die Destillate hellen sich auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zu einer schwach bläulich opalisirenden Flüssigkeit auf, auch die Ansammlungen im Kühler lösen sich in Salzsäure; die Lösungen werden eingedampft und lassen auf Zusatz von Platinchlorid ein feinnadliges, bräunlich gelbes Platindoppelsalz fallen, welches in sehr viel kochenden Wassers gelöst werden kann.

Mit Ammoniak versetzt geben die Lösungen des Chlorhydrates eine milchige Trübung, welche je nach der Reinheit des Produkts entweder in Kryställchen, krystallinische Körner oder harzige Flocken übergeht; aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Niederschlag in farblosen, flachen Rhomben, welche bei 99—100° schmelzen, und bei der Analyse die folgenden Werthe lieferten:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	1.	2.
C	87.27	87.26	87.81	87.38
H	5.73	5.99	5.37	5.82.

Die berechneten, sub 1 stehenden Zahlen beziehen sich auf die Formel $C_{15}H_{12}N$ (= 206), die sub 2 auf $C_{15}H_{11}N$ (= 205); diese Molekulargewichte der Base werden gestützt durch die Analyse des in reinem Zustand in Wasser nicht ganz leicht löslichen Chlorhydrats der Base, welches bei einem gefundenen Chlorgehalt von 14.65 pCt. das Molekulargewicht der Base zu 205.7 pCt. berechnen lässt; auch aus dem oben erwähnten Platindoppelsalz ergibt sich bei einem gefundenen Platinegehalt von 23.81 pCt. die Molekulargröße der Base zu 207.7 pCt.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln sowie die Erklärung der Constitution der Base bleibt späteren Versuchen vorbehalten; die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}N$ aus dem Phtalimid, $C_8H_5NO_2$, unter dem Einfluss reducirender Mittel liesse sich in folgender Weise geben:



In der That konnte man das Auftreten von Ammoniak bemerken, dagegen würde der direkte Nachweis der Kohlensäure nicht zu er-

bringen sein, da selbige, wie die Versuche von H. Jahn¹⁾ gezeigt haben, durch erwärmten Zinkstaub quantitativ in Kohlenoxyd übergeht. Uebrigens ist angesichts der complexen Zersetzung, welche die Hauptmenge des Phtalimids erleidet, das Auftreten von Kohlenoxyd und von Ammoniak kein allzusicherer Beweis von der Richtigkeit der aufgestellten Bildungsleichung.

Der Semesterschluss veranlasst mich zu dieser vorläufigen Notiz; an ein genaues Studium der Base ist erst zu denken, wenn die Bedingungen einer besseren Ausbeute, sie beträgt gegenwärtig höchstens $\frac{1}{2}$ pCt., ermittelt sein werden.

416. Aug. Kekulé: Synthese der Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben Grimaux und Adam eine interessante Synthese der Citronensäure veröffentlicht (Bull. soc. chim. 22, 546). Sie geben von dem symmetrischen Dichloraceton aus, führen drei Cyangruppen ein und wandeln diese in Carboxylgruppen um, so dass man sagen kann, die Citronensäure sei als Tricarboxylderivat des Isopropylalkohols dargestellt worden. Schon ehe diese Beobachtungen bekannt gemacht worden waren, hatte ich, unter Mitwirkung meines Assistenten Dr. Anschütz, Versuche begonnen, die, unter Anderem, auch die Synthese der Citronensäure bezwecken. Der von mir eingeschlagene Weg war von dem von Grimaux und Adam befolgten so verschieden, dass mir eine vorläufige Veröffentlichung nicht nöthig schien. Im letzten Heft dieser Berichte hat nun aber G. Andreoni die Mittheilung gemacht, dass auch er mit Versuchen zur Synthese der Citronensäure beschäftigt sei. Er behandelt den Triäthyläther der Aepfelsäure mit Natrium und lässt auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken. Diese Reaction hat mit der von mir angewandten so viel Aehnlichkeit, dass ich es für nöthig halten muss über meine Versuche zu berichten, um mir so das Recht zu wahren auf dem betretenen Wege weiter zu gehen.

Mein Gedankengang war in Kürze folgender: Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in organischen Säuren, resp. deren Aethern, sind, allen Erfahrungen nach, um so leichter durch Natrium vertretbar, je mehr Carboxyl- oder Carbonylgruppen sich in ihrer Nähe befinden. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von Oxy Säuren

¹⁾ Diese Berichte XIII, 985.