

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure einen, dem Fluoresceïn ähnlichen Körper liefert. Derselbe ist schwefelfrei und bildet, aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ein rothbraunes Pulver, dessen Alkalilösung tief roth ist und im verdünnten Zustande eine schöne Rosafarbe mit intensiv grüner Fluorescenz besitzt. Ich glaubte daher anfangs, in diesem Körper das Phtaleïn des Mesorcins in Händen zu haben. Dies war indessen nicht der Fall, denn bald fand ich, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Mesorcin allein, ohne Zusatz von Phtalsäure, mit Schwefelsäure erwärmt. In Folge dieser grossen Neigung der Mesorcine molecule, sich mit einander zu Condensationsprodukten zu vereinigen, ist es mir bisher überhaupt nicht gelungen, das Mesorcin in ein Phtaleïn überzuführen, und ich muss daher die Frage, ob das Mesorcin, gemäss meiner Annahme, zu den Fluoresceïn-bildenden Phenolen gehöre, vorläufig unentschieden lassen. Immerhin kann ich, nach dem eben Gesagten, wenigstens seine Tendenz zur Bildung stark fluorescirender Condensationsprodukte constatiren.

Ueber das weitere Verhalten des Mesorcins, sowie über einige Derivate desselben, hoffe ich in Kurzem zu berichten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

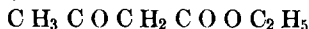
### 273. C. Duisberg: Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium von Jena.]

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als E. Lippmann <sup>1)</sup> im Jahre 1868 auf Acetessigester Brom einwirken liess, erhielt er eine Verbindung  $C_6H_{10}Br_2O_3$  »Dibromacetonkohlensaures Aethyl«, in welcher sich 2 Atome Brom einfach an 1 Molekül Acetessigester angelagert haben. Bei dem Zusammenbringen von überschüssigem Brom mit derselben Substanz fand dann C. Conrad <sup>2)</sup> im Jahre 1877 einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_8Br_4O_3$ , der sich von dem Lippmann'schen Dibromacetonkohlensauren Aethyl nur dadurch unterscheidet, dass in demselben noch 2 Wasserstoffatome durch Brom substituirt sind.

Da nun sowohl die Lippmann'sche als auch die Conrad'sche Verbindung nach der fast allgemein als richtig anerkannten Frankland-Duppa'schen <sup>3)</sup> Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Wiener Acad. Ber. f. Naturw. 1868, Bd. LVIII, II, p. 310.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 232.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 211 und 343.

keine genügende Erklärung finden, so setzte ich Zweifel in die Richtigkeit dieser Formel. Ich führte eine Reihe von Versuchen aus, die ich in Folgendem kurz mittheile; eine ausführlichere Behandlung werden dieselben demnächst in den »J. Liebig'schen Annalen der Chemie« finden. Zuerst versuchte ich die Darstellung der obigen Verbindungen genau nach Angabe zu wiederholen.

## I. Einwirkung von Brom auf Acetessigester.

### 1. Monoacetessigester.

Zu 1 Mgt. (20 g) bei 177—180° C. siedenden Acetessigester, der mit der 2fachen Menge absoluten Aethers verdünnt war, liess ich unter fortwährender Kühlung mit Eiswasser 2 Mgte. (25 g) wasserfreies Brom zutropfen. Unter schwacher Gelbfärbung löste sich alles Brom in der Flüssigkeit auf und nur geringe Bromwasserstoffentwicklung war bemerkbar. Als jedoch das Einwirkungsprodukt, behufs Entfernung des Aethers bei Vermeidung jeglicher Erwärmung 14 Tage lang über gebranntem Kalk stehen gelassen wurde, entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und es blieb eine ölige Flüssigkeit zurück. Eine Analyse derselben ergab folgende Resultate.

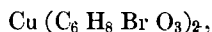
- 1) 0.271 g Substanz lieferten 0.1035 g H<sub>2</sub>O und 0.344 g CO<sub>2</sub>.
- 2) 0.329 g Substanz ergaben 0.318 g Ag Br.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>3</sub>
C	24.8	33.8	34.4 pCt.
H	3.4	4.2	4.3 »
Br	55.2	41.2	38.3 »

Demnach ist nicht »Acetessigesterdibromid« C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sondern Monobromacetessigester C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub> gebildet worden.

Der Versuch wurde mehrere Male mit geringen Abänderungen wiederholt, aber stets dasselbe Resultat erhalten.

Der Monobromacetessigester stellt eine dunkelbraungefärbte Flüssigkeit von stark die Augen angreifendem Geruch dar, deren specifisches Gewicht bei 22° C. 1.511 beträgt. Sowohl beim schwachen Erwärmen als auch bei längerem Stehen zersetzt er sich unter Bromwasserstoffentwicklung. In Wasser ist er nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Mit verdünntem Eisenchlorid färbt sich die wässrige sowohl wie vor allem die alkoholische Lösung intensiv kirschroth, mit neutralem Kupferacetat entsteht ein saftgrüner, krystallinischer Niederschlag von Kupfermonobromacetessigester



der in Wasser nur schwer, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether dagegen äusserst leicht löslich ist, und aus deren concentrirten Lösungen kleine, hellgrüne Nadeln auskrystallisiren. Beim Erhitzen des

trockenen Kupfermonobromacetessigesters, oder auch beim Kochen desselben mit Wasser oder Alkohol, zerlegt sich derselbe in Cuprobromid, Alkohol und eine über 100° C. siedende Flüssigkeit, die wahrscheinlich Monobromaceton ist. •

### 2. Dibromacetessigester.

Lässt man auf 1 Mgt. (10 g) mit absolutem Aether verdünnten Acetessigester 4 Mgte. (24.6 g) Brom einwirken, so bildet sich unter grosser Bromwasserstoffentwicklung eine ölige, bräunlichgelbgefärbte, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.884 bei 25° C., die ihrer Analyse gemäss dibromsubstituierter Acetessigester ist. Wird die wässrige oder alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Barytwasser versetzt, so bildet sich eine bordeauxweinrothe Färbung; in der ersteren Flüssigkeit auch noch ein erst nach einiger Zeit entstehender, weisser Niederschlag. Mit Kupferacetat entsteht ein saftgrüner, krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, beim Kochen der alkoholischen Lösung aber unter Abscheidung von Cuprobromid zersetzt wird.

### 3. Tribromacetessigester.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf ein Gemisch von Acetessigester und Chloroform wollte M. Conrad eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_3Br_4O_3$  erhalten haben, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch Brom substituirt, und an welche 2 Atome Brom angelagert sind. Da es mir nun nicht möglich war die Resultate der Lippmann'schen Untersuchung zu bestätigen, so setzte ich auch grosse Zweifel in die Richtigkeit der Conrad'schen Arbeit. Ich wiederholte daher den Versuch und liess zu 1 Mgt. mit der doppelten Menge Chloroform verdünntem Acetessigester 6 Mgte. Brom zutropfen. Dabei erhielt ich nach dem Abdestilliren des Chloroforms eine hellgelbgefärbte, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die der Analyse unterworfen, folgende Zahlen ergab:

1) 0.550 g lieferten 0.098 g  $H_2O$  und 0.389 g  $CO_2$ .

2) 0.6614 g gaben 1.002 g AgBr.

	Ber. für $C_6H_3Br_4O_3$	Gefunden	Ber. für $C_6H_7Br_3O_3$
C	16.1	19.4	19.6 pCt.
H	1.8	2.0	1.9 »
Br	71.4	64.6	65.4 »

Hiernach bildet sich nicht, wie Conrad behauptet, »Dibromacetessigesterdibromid«, sondern

Tribromacetessigester,  $C_6H_7Br_3O_3$ . Derselbe besitzt bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 2.144, zersetzt sich beim Erhitzen

unter Bromwasserstoffentwicklung und liefert in alkoholischer Lösung eine bordeauxrothe Färbung, in wässriger Lösung einen hellrothen Niederschlag. Auch hier bildet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Kupferacetat eine blassgrüne Kupferverbindung, die jedoch sehr leicht zersetzlich ist.

#### 4. Tetrabromacetessigester.

Behufs Darstellung eines Tetrabromacetessigesters liess ich 1 Mgt. (10 g) unverdünnten Tribromacetessigester mit 2 Mgten. (3.4 g) Brom bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammenstehen, bis alles Brom verschwunden war. Ich erhielt eine röthlichgelbgefärbte, in Wasser ganz unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.401 bei 17° C., deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Kupferacetat eine hellgrüne in Aether lösliche Kupferverbindung hervorruft.

#### 5. Pentabromacetessigester.

Wird Tribromacetessigester mit überschüssigem Brom im direkten Sonnenlicht auf 60° C. erhitzt, so bildet sich eine bräunlichgelbgefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

- 1) 0.7465 g lieferten 0.070 g H<sub>2</sub>O und 0.374 g CO<sub>2</sub>.
- 2) 0.682 g gaben 1.224 g AgBr.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 13.7	13.7 pCt.
H 0.9	1.1 »
Br 76.2	76.3 »

Es sind somit in dem Tribromacetessigester noch weitere 2 Wasserstoffatome durch Brom substituirt worden, und es hat sich Pentabromacetessigester gebildet.

Lässt man auf den Pentabromacetessigester Brom in einem zugeschmolzenen Rohre bei 140° C. einwirken, so tritt wahrscheinlich weitere Substitution ein und es bilden sich kleine, weisse Krystallnadeln, die jedoch ihrer geringen Menge wegen keine Analyse gestatteten. Die Mutterlange erwies sich als unveränderte Substanz.

Bei der Einwirkung von Brom auf Acetessigester habe ich also gefunden:

- 1) dass weder das von Lippmann behauptete »Dibromacetonkohlen-saure Aethyl«, noch das von Conrad dargestellte »Dibromacetessigesterdibromid« existirt;

2) dass der Acetessigester im Stande ist mit Leichtigkeit 5 Atome Wasserstoff der Reihe nach unter Bildung von 5 verschiedenen Substitutionsprodukten durch Brom zu ersetzen;

3) dass aber die Substitution der übrigen Wasserstoffatome schwierig und wahrscheinlich nur bei höherer Temperatur möglich ist.

## II. Oxytetrolsäureäthyläther.

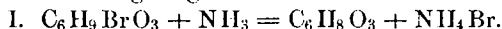
### 1. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monobromacetessigester.

5 g (1 Mgt.) Monobromacetessigester wurden mit (2 Mgt.) circa 15 ccm alkoholischem Ammoniak von 58.36 pCt. Ammoniakgehalt zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich unter lebhafter Erwärmung braun und es schieden sich kleine, filzige Krystalle ab, die nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten wurden. Als sich dieselben bei der Analyse als Stickstoff und bromfrei erwiesen, führte ich eine Verbrennung mit Kupferoxyd aus.

0.1764 g Substanz lieferten 0.1008 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.3632 g  $\text{CO}_2$ .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	Gefunden
C	56.25	56.14 pCt.
H	6.25	6.35 »

Demnach ist bei dieser Reaktion eine Verbindung entstanden von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ , deren Bildung in der Weise verlaufen sein kann, dass auf 1 Mgt. Monobromacetessigester 1 Mgt. Ammoniak nach folgender Gleichung eingewirkt hat:



Da nun die so entstandene Verbindung, wie ich später zeigen werde, der Äthyläther einer Säure ist von derselben Zusammensetzung,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ , wie die noch nicht bekannte Oxytetrolsäure, so belege ich dieselbe vorläufig mit dem Namen Oxytetrolsäureäthyläther.

Behufs Untersuchung des Filtrats der Oxytetrolsäureätherkrystalle wurde der Alkohol von demselben abdestillirt, der Rückstand mit Aether versetzt und ein weisser, aus Bromammonium bestehender Niederschlag erhalten. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine grosse Menge eines braunen, schmierigen Produktes, aus dem weder eine krystallinische, noch eine amorphe einheitliche Substanz erhalten werden konnte.

Die obige Reaktion war also nicht ohne grosse Zersetzung verlaufen. Aus 10 g Monobromacetessigester wurden nicht, wie es die Gleichung verlangt, 6 g der neuen Verbindung erhalten, sondern nur der zehnte Theil 0.65 g. Trotz zahlreicher Versuche war es mir nicht möglich, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen. Als das beste

Resultat erhielt ich auf diese Weise aus 100 g der Bromverbindung in Portionen à 5 g verarbeitet, 6.6 g reinen Oxytetroisäureäther, also 11 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Was die Eigenschaften des Oxytetroisäureäthyläthers betrifft, so bildet derselbe kleine, schief prismatische, schwefelgelbe, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 127—127.5 liegt. Er ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, schwer löslich dagegen in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Sowohl die alkoholische, als auch die ätherische Lösung vor allem zeigen starke Fluorescenz, indem sie bei durchgehendem Licht gelblich bis farblos, bei auffallendem schön blau erscheinen. Auch die Krystalle zeigen bläulichgrüne Fluorescenz. Werden dieselben mit verdünnter Natronlauge übergossen, so färben sie sich orangeroth. Mit verdünntem Eisenchlorid giebt ihre alkoholische Lösung eine himbeerrothe Färbung.

## 2. Einwirkung von Natrium auf Monobromacetessigester.

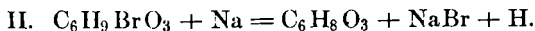
Lässt man auf Monobromacetessigester in wasserfreier ätherischer Lösung Natriumschnitzel einwirken, so löst sich das Natrium unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung eines braunen Niederschlages auf. Nachdem man so lange Natrium eingetragen hat, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wird die ätherische Lösung vom Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein gelber, krystallinischer Rückstand, der in heissem Alkohol leicht, in Wasser dagegen unlöslich ist und aus dessen heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten lange, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° C. auskrystallisiren.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von 0.196 g der mehrfach umkrystallisirten Substanz ergab 0.111 g Wasser und 0.405 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C	56.25	56.3 pCt.
H	6.25	6.3 »

Somit hat die auf diese Weise erhaltene Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie der Oxytetroisäureäther ( $C_6H_8O_3$ ). Sie ist daher, da auch die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Farbe, Löslichkeit u. s. w. vollkommen übereinstimmen, mit ihm identisch.

Die Reaktion kann nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Da nun hierbei eine doppelt so grosse Menge, 20 pCt., Oxytetroisäureäther entsteht, als bei der Anwendung von alkoholischem Ammoniak (11 pCt.), so ist natürlich dieser Weg zur Darstellung mehr geeignet als der früher erwähnte.

### 3. Einwirkung von Natronlauge auf Oxytetrolsäure-äthyläther.

Bringt man eine geringe Menge (0.5 g) oxytetrolsaures Aethyl in einem Cylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit verdünnter Natronlauge zusammen (1 NaOH auf 15 . H<sub>2</sub>O), so lösen sich alle Krystalle zu einer orangerothgefärbten Flüssigkeit auf; dieselbe nimmt nach einiger Zeit eine hellere Farbe an und erscheint dann schwach gelblich oder farblos. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, (etwa nach 3 bis 4stündigem ruhigem Stehen) wird die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. Es scheidet sich ein weisser, klein nadelförmiger Körper ab, der auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser anfang sich zu trüben. Diese weisse Substanz wurde sowohl beim Liegen über Schwefelsäure als auch beim Erwärmen auf 100° C. unter Wasserverlust intensiv gelb und sublimirte oberhalb 300° C. ohne Schmelzung.

Es wurde eine Wasserbestimmung und eine Elementaranalyse ausgeführt:

1) 0.412 g lufttrockne Substanz verloren beim Liegen über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 120° C. 0.0625 g H<sub>2</sub>O.

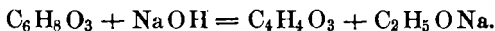
2) 0.1444 g wasserfreie Substanz lieferten 0.0485 g H<sub>2</sub>O und 0.255 g CO<sub>2</sub>.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	48.0	48.3 pCt.
H	4.0	3.8 »

Die Verbindung C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt an Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
	15.2	15.2 pCt.

Durch die Einwirkung der Natronlauge ist die »Oxytetrolsäureäthyläther« genannte Verbindung also wirklich in eine Säure von der Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> und Aethylalkohol zerlegt worden nach der Gleichung:

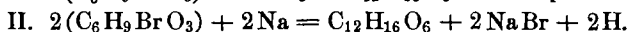
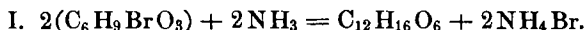


Da nun die erhaltene Säure ihrer Zusammensetzung nach als eine Oxyssäure anzusehen ist und zwar als diejenige der von Geuther zuerst dargestellten Tetrolsäure C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, so gebe ich derselben vorläufig den Namen Oxytetrolsäure, ohne Rücksicht darauf, ob sie wirklich eine Hydroxyltetrolsäure ist. Die Feststellung ihrer Constitution muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Oxytetrolsäure ist sowohl in Alkohol als auch in Aether äusserst leicht löslich; in heissem Wasser dagegen löst sie sich nur sehr schwer mit gelbgrüner Farbe und schwach saurer Reaktion auf. Wird ihre wässrige Lösung mit verdünntem Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich charakteristisch tief kupferammoniakblau.

Da mir nur eine sehr geringe Menge dieser Säure zur Verfügung stand, so musste ich auf die Darstellung einer grossen Zahl von Salzen verzichten. Ich stellte das mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisierende Baryumsalz, das wasserfreie Bleisalz und das Ammoniumsalz her, konnte jedoch ein Kupfer- und ein Silbersalz nicht erhalten, da Reduktion eintrat.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit Ende des vorigen Jahres erschien Ende März dieses Jahres in dem 3. Hefte des 211. Bandes der »J. Liebig'schen Annalen der Chemie« eine Abhandlung von Dr. F. Herrmann »über das Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäureester«, in welcher unter dem Namen »Succinylobernsteinsäureester« und »Chinhydrondicarbonsäure« zwei Substanzen beschrieben sind, die dieselbe Zusammensetzung und eine grosse Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften mit den von mir »Oxytetrolsäureäthylester« und »Oxytetrolsäure« benannten Verbindungen zeigen. Wären dieselben identisch, so müsste der Oxytetrolsäure, mithin auch dem Oxytetrolsäureäther die doppelte Formel zugeschrieben werden, da die Succinylobernsteinsäure und Chinhydrondicarbonsäure zweibasische Säuren nach Herrmann sind. Es verlief demnach die von mir erwähnte Reaktion in der Weise, dass auf 2 Mgte. Monobromacetessigester 2 Mgte. Ammoniak oder Natrium einwirken:



Ich bin augenblicklich mit der Vergleichung der erwähnten Verbindungen beschäftigt und hoffe demnächst Mittheilung darüber machen zu können.

### III. Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester.

Da es Precht<sup>1)</sup> nicht möglich war, durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Acetessigester eine reine Verbindung zu isoliren, so wiederholte ich den Versuch.

In einem Cylinder mit eingeschliffenem Stöpsel liess ich Acetessigester mit der doppelten Menge concentrirten wässrigen Ammoniaks unter häufigem Durchschütteln stehen. Es schied sich eine stark lichtbrechende Flüssigkeit ab, die nach der Entfernung des überschüssigen Ammoniaks und nach dem Waschen mit Wasser, über Schwefelsäure getrocknet, bei 0° C. vollkommen zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrte. Durch häufiges Umkrystallisiren wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1193.



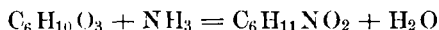
schliesslich ganz reine, farblose, bei 20—21° C. schmelzende Krystalle erhalten, die der Analyse unterworfen folgende Zahlen ergaben:

1) 0.149 g Substanz lieferten 0.116 g Wasser und 0.3047 g Kohlensäure.

2) 0.250 g Substanz gaben nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100—120° C. 0.0277 g Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{11}NO_2$	Gefunden
C	55.8	55.8 pCt.
H	8.5	8.6 »
N	10.9	11.1 »

Unter Wasseraustritt hat sich also aus dem Acetessigester nach folgender Gleichung:



eine Verbindung gebildet, welche isomer ist mit dem von Genth<sup>1)</sup> aus dem »Aethylacetsäureäthyläther« (Aethylacetessigester) durch Zutritt von Ammoniak und Austritt von Aethylalkohol dargestellten Amidoacetessigester  $C_6H_{11}NO_2$ . Ich bezeichne dieselbe mit dem Namen

#### Paramidoacetessigester.

Er stellt bei niederer Temperatur (unter 15° C.) kleine farblose, stark lichtbrechende, monokline Krystalltafeln dar, welche bei 20 bis 21° C. zu einer in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen unlöslichen, öligen und bei 212—214° C. siedenden Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.014 (bei 30° C.) schmelzen. Mit überschüssiger Salzsäure und mit Natronlauge zerlegt sich der Paramidoacetessigester in Kohlensäure, Aceton, Alkohol und Ammoniak. Mit einer äquivalenten Menge Salzsäure dagegen wird Acetessigester zurückgebildet. In derselben Weise wie Natronlauge und überschüssige Salzsäure wirkt Wasser auf das Amid in einem zugeschmolzenen Rohre bei 150° C. ein.

Sowohl mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorsäureanhydrid und Harnstoff als auch mit Stickstofftrioxyd konnten keine Abkömmlinge dieser Verbindung erhalten werden. Trocknes Salzsäuregas dagegen scheint unter Bildung eines Imides aus 2 Mgt. Paramidoacetessigester 1 Mgt. Ammoniak fortzunehmen. Wird das Amid mit überschüssigem concentrirtem wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so löst es sich in 80 Gewichtstheilen unter Veränderung auf, und es bleibt nach dem Verdampfen des Wassers und überschüssigen Ammoniaks ein braungefärbtes, schmieriges Produkt, aus dem bisher keine einheitliche Substanz isolirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift II, 4, pag. 404 (1865).

Lässt man an Stelle des wässrigen Ammoniaks alkoholisches Ammoniak auf Acetessigester einwirken, so erhält man ebenfalls **Para-**amidoacetessigester.

Eine Vergleichung dieses Amides mit dem von H. Precht<sup>1)</sup> aus trockenem Ammoniakgas und Acetessigester dargestellten ergibt die vollkommene Identität beider Verbindungen.

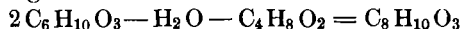
#### IV. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Acetessigester.

In mit einer Kältemischung gekühlten Acetessigester leitete ich trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und liess das erhaltene Einwirkungsprodukt in einem, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Cylinder 4 Wochen lang bei constanter Temperatur (+ 8° C.) stehen. Es entwich eine grosse Menge Kohlensäure. Bei der Destillation erhielt ich 2 Produkte, von denen das eine unter 100° C. siedete und aus Essigäther, Aceton, Alkohol und Wasser bestand, während das andere zum grössten Theil bei 285—295° C. überging. Da bei dem hochsiedenden Produkt kein constanter Siedepunkt erhalten werden konnte, so wurde dasselbe in 2 Flüssigkeiten zerlegt, von denen die eine bei 285—290° C., die andere von 290—295° C. destillirte, und dann beide analysirt.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		Sdp. 285—290°	Sdp. 290—295°
C	62.3	63.7	62.5 pCt.
H	6.6	7.0	6.5 »

Hiernach scheint das in der grössten Menge erhaltene, zwischen 290—295° C. siedende Produkt das relativ reinste zu sein.

Durch die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Acetessigester scheint also eine Substanz von der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> entstanden zu sein, welche 2 Kohlenstoffatome mehr als der Acetessigester enthält und welche ich daher mit dem Namen **Carbacetessigester** belegen möchte. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich in der Weise, dass aus 2 Mgt. Acetessigester nach folgender Gleichung:



1 Mgt. Wasser und 1 Mgt. Essigsäureäthyläther ausgetreten sind.

Der Carbacetessigester bildet eine dickliche, bei 290—295° C. siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 27° C. 1.136 beträgt. Während der Acetessigester mit Eisenchloridlösung die bekannte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1193.

kirschrothe Färbung liefert, bleibt eine alkoholische Lösung des Carb-acetessigesters mit derselben unverändert.

Vorliegende Untersuchung wurde im chemischen Universitätslaboratorium in Jena ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimen Hofrath Professor Dr. A. Geuther, den verbindlichsten Dank für die freundliche Unterstützung auszusprechen, die mir derselbe bei dieser Arbeit gewährt hat.

Jena, im Juni 1882.

#### 274. Hugo Schulz: Zur Theorie der Arsenwirkungen.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die bereits früher<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchungen über das Verhalten der arsenigen Säure und der Arsensäure gegenüber organischem Gewebe habe ich eine Reihe von quantitativen Bestimmungen vorgenommen, um die verschiedene Energie festzustellen, mit welcher die beiden genannten Arsenverbindungen durch bestimmte Bestandtheile des Thierkörpers in einander übergeführt werden. Die zu diesen Versuchen benutzte Methode, welche besonders den Punkt im Auge hatte, gleichzeitig und unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen von demselben Organ sowohl den Oxydations- wie auch den Reduktionsprocess ausführen zu lassen, findet sich ausführlich beschrieben in Bd. XV, S. 322—336 des Archivs für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Ich theile desshalb hier nur das erhaltene Gesamtergebniss mit.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlen angegeben, welche dem Verhältniss der Intensität in der Sauerstoffbewegung entsprechen, wie es jeder einzelne Versuch gezeigt hat. Sie wurden erhalten in der mit + O bezeichneten Colonne durch Division der bei den Reduktionsversuchen gewonnenen absoluten Werthe für As in die entsprechenden Werthe bei den Oxydationsversuchen, in der mit — O bezeichneten Colonne durch das umgekehrte Rechnungsverfahren. Um die Uebersicht zu erleichtern, sind dann noch aus jedem Doppelversuche die Mittelwerthe berechnet, die letzte Colonne giebt den Quotienten aus den mittleren Oxydationswerthen durch die entsprechenden Reduktionswerthe. Die einzelnen Versuchsobjekte entstammten Schweinen und Kälbern, sie wurden lebendwarm mit den Arsenoxyden in Berührung gebracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2199; XIV, 2400; und Archiv f. exp. Pathologie und Pharmakologie XI, 200; XIII, 256; XIV, 345.