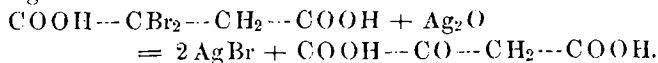
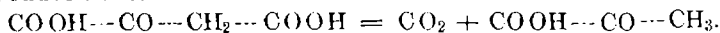


geblich angestellten Versuch, durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure Oxalylessigsäure darzustellen, nach der Gleichung:



Offenbar bildet sich anfangs diese Säure, welche aber, mit dem Verhalten der Acetessigsäuren vollkommen harmonirend, sofort in Brenztraubensäure und Kohlensäure zerfällt:



Auch hier liegt eine Ketonsäure vor, in welcher ein Carboxyl von Carbonyl durch ein Methylen getrennt ist, und auch diese Säure ist unbeständig.

Die aus vorstehenden Versuchen sich ergebenden Resultate sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Acetessigester und dessen Homologen werden von Alkalien in der Kälte verseift.

2. Die so erhaltenen Salze und Säuren zerfallen sehr leicht in die entsprechende Acetone und Kohlensäure, respektive Carbonat.

3. Die Kohlensäureketonspaltung der Acetessigester durch Alkalien zerfällt in 2 Phasen.

4. Mit salpetriger Säure behandelt liefern die Acetessigsäuren und ihre einfach substituirten Homologen Kohlensäure und die entsprechenden Nitrosoacetone.

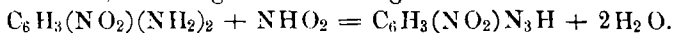
5. Die Zersetzlichkeit der Acetessigsäuren beweist die Regel, dass Ketonsäuren unbeständig sind, wenn bei ihnen Carbonyl und Carboxyl durch ein Methylen oder ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt sind.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

373. Peter Griess: Ueber die Constitution der Azimido- verbindungen.

(Eingegangen am 28. Juli.)

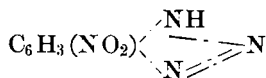
Mit dem Namen Azimidverbindungen bezeichne ich diejenige Körpergruppe, deren einzelne Glieder bis jetzt nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamidverbindungen erhalten worden sind, und von denen das erste schon vor mehr als 20 Jahren von A. W. Hofmann¹⁾ aus Orthodiamidnitrobenzol dargestellt wurde, nach folgender Gleichung:



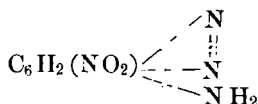
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

Ausser der Hofmann'schen sind, meines Wissens wenigstens, nur noch 5 andere Verbindungen bekannt geworden, welche dieser Körpergruppe zuzurechnen sind, nämlich zwei von mir aufgefundene¹⁾ und nach der Formel $C_7H_5N_3O_2$ zusammengesetzte isomere Säuren, von denen die eine aus β - und die andere aus γ -Diamidobenzoësäure entsteht, ferner zwei Basen: $C_6H_5N_3$ und $C_7H_7N_3$, welche Ladenburg²⁾ aus Orthodiamidobenzol beziehungsweise Orthodiamidotoluol dargestellt hat, und endlich eine von H. Rudolph³⁾ aus Orthoamidophenylurethan gewonnene indifferente Substanz, von der Zusammensetzung $C_9H_9N_3O_2$.

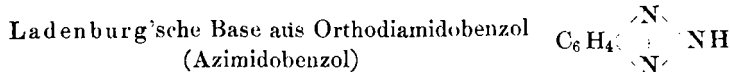
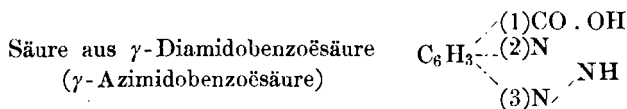
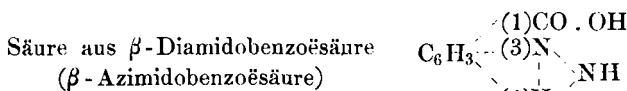
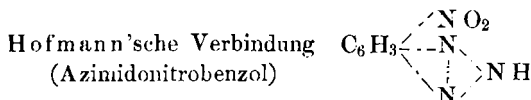
Ueber die Constitution dieser Körper haben sich besonders Kekulé und Ladenburg⁴⁾ ausgesprochen. Während der erstere beispielsweise die Hofmann'sche Verbindung nach der Formel



constituirt betrachtet, hat letzterer die rationelle Formel



dafür in Vorschlag gebracht. Ich glaube beweisen zu können, dass keine dieser beiden Ansichten richtig ist, sondern dass vielmehr die in Rede stehenden Körper in folgender Weise aufzufassen sind:

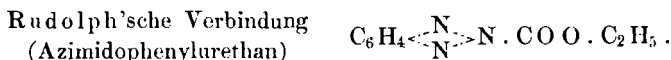
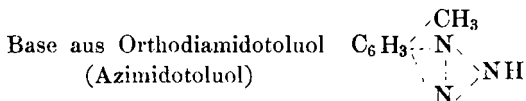


1) Diese Berichte V, 200.

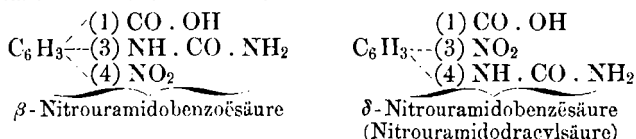
2) Diese Berichte XI, 219.

3) Diese Berichte XII, 1296.

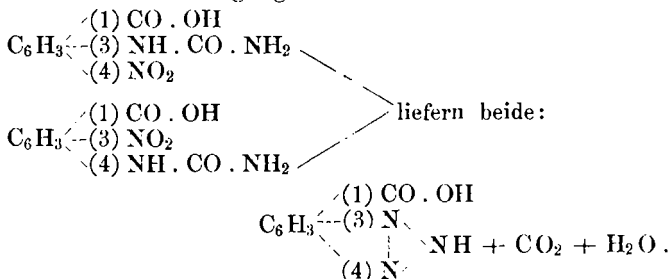
4) Lehrbuch der organischen Chemie II, 739.



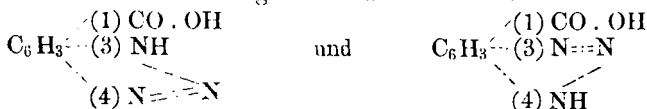
Mein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassungsweise gründet sich auf Folgendes. Unter den 5 isomeren Nitrouramidobenzoë Säuren, welche ich kennen gelehrt habe, sind zwei, deren Constitution unzweifelhaft die nachstehende ist:



Ich habe nun gefunden, dass wenn man diese Säuren eine Zeit lang mit concentrirter Kalilauge zum Kochen erhitzt, sie beide, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, in β -Azimidobenzoë Säure übergeführt werden, welche Thatsache, wie sich aus dem Folgenden ergibt, nur dann erklären lässt, wenn dieser Säure die oben gegebene rationale Constitution beigelegt wird:



»Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass bei dieser Reaction nach der Kekulé'schen Auffassungsweise zwei isomere Säuren

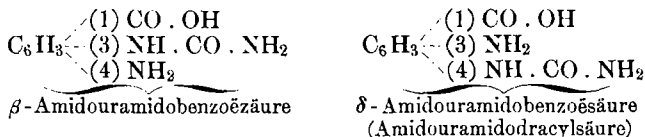


entstehen müssten, und ebenso bedarf es auch keiner weiteren Auseinandersetzung, dass nach derjenigen von Ladenburg das Auftreten einer Azimidobenzoë Säure überhaupt gar nicht möglich erscheint ¹⁾«.

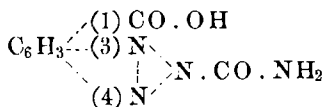
¹⁾ Auch der Umstand, dass, wie ich ermittelt habe, die Azimidverbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure keine Triamidverbindungen liefern, sondern zu Diamidverbindungen und Ammoniak reducirt werden, ist mit der Ladenburg'schen Ansicht nicht in Einklang zu bringen.

Ich kann noch eine weitere Thatsache anführen, durch welche die Richtigkeit meiner eigenen und die Unzulässigkeit der Ansichten von Kekulé und Ladenburg dargethan wird.

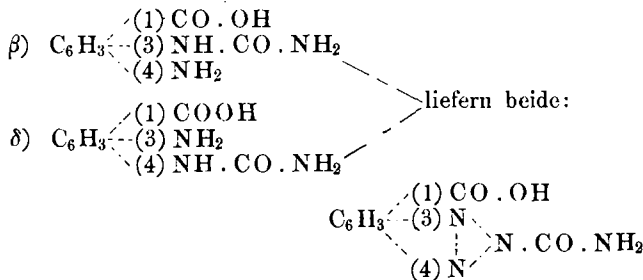
Durch Behandlung mit Zinn und verdünnter Salzsäure werden die zwei oben erwähnten isomeren Nitrouramidobenzoëssäuren¹⁾ zu entsprechenden Diamidosäuren reducirt, deren Constitution natürlich die folgende ist:



Versetzt man diese beiden Amidouramidobenzoëssäuren, in sehr verdünnter salzsaurer Auflösung, mit salpetrigsaurem Kalium, so werden sie beide, indem sie je 3 Atome Wasserstoff gegen 1 Atom Stickstoff austauschen, in ein und dieselbe Azimidouramidobenzoëssäure übergeführt, deren Constitution, ihres zweifachen Ursprungs gemäss, nur durch die Formel:



ausdrückbar ist, wie sich aus dem Nachstehenden sofort ergibt:

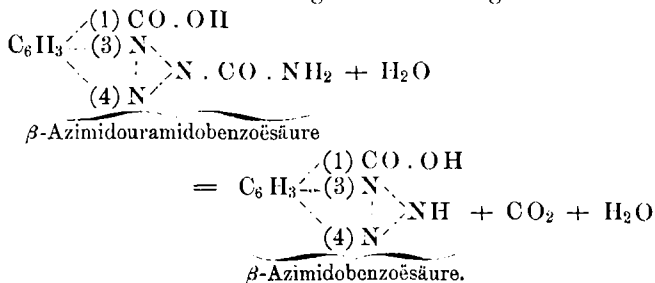


¹⁾ Die Nitrouramidobenzoëssäuren entstehen bekanntlich aus den betreffenden Dinitrouramidobenzoëssäuren beim Kochen mit verdünntem wässrigem Ammoniak. Ueber die Constitution der letzteren habe ich noch niemals eine bestimmte Ansicht geäussert, glaube jedoch nunmehr anführen zu sollen, dass ich geneigt

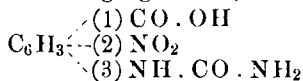
bin, diese durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO . OH} \\ \text{---} \text{(N . NO}_2\text{)} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array} \text{CO . NH}_2$ auszudrücken. Was

die neulich von Städel (diese Berichte XIV, 904) aufgestellte Theorie anbelangt, nach welcher die Dinitrouramidobenzoëssäuren »als salpetersaure Salze eigenthümlich constituirter Mononitroderivate« aufzufassen sind, so ergibt sich deren Unhaltbarkeit einfach schon aus der Thatsache, dass sich dieselben mit Basen zu Salzen vereinigen, aus welchen sie, z. B. durch Schwefelsäure, unverändert wieder abgeschieden werden.

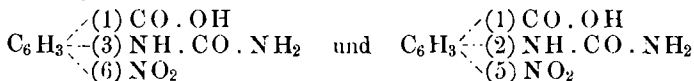
Ueber die so entstehende Azimidouramidobenzoësäure bemerke ich nur, dass man sie in weissen, mikroskopischen Nadelchen erhält, die in kaltem Wasser nahezu vollkommen unlöslich sind, und dass sie durch kochendes Wasser nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Schliesslich möchte ich noch anführen, dass unter den in dieser Mittheilung angegebenen Bedingungen die γ -Nitrouramidobenzoësäure:



in γ -Azimidobenzoësäure und γ -Azimidouramidobenzoësäure übergeführt wird, wogegen die α - und ε -Nitrouramidobenzoësäure,



ganz anders constituirte Umsetzungsprodukte liefern, auf welche ich bei einer nächsten Gelegenheit zurückzukommen gedenke.

374. A. Fehrmann: Darstellung von Bleisuperoxyd.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Gewöhnlich stellt man im Laboratorium Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure oder durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mittelst reinen kohlensauren Natriums und Einleiten von Chlorgas dar.

Man erhält es jedoch am billigsten und reinsten durch Versetzen einer concentrirten Chlorbleilösung (50—60° C.) mit Chlorkalklösung.

Man versetzt so lange mit Chlorkalklösung bis eine filtrirte Probe keine braune Färbung (Ausscheidung von Bleisuperoxyd) mehr erzeugt.

Nun filtrirt man ab und wäscht unter Luftabschluss gut aus.

Das auf diese Art dargestellte Superoxyd ist völlig rein und bildet ein fast schwarzes Pulver, welches sich am besten im feuchten Zustande aufheben lässt.