

bei Anwendung dessen in grossem Ueberschuss, 5faches der nöthigen Menge —, nach den Gesetzen der Massenwirkung erklären lasse, folgerte ich, dass bei Anwendung von für die vollständige Reduktion gerade genügender Invertzuckermenge der Reduktionsbetrag der zu Anfang jeder Zeiteinheit je vorhandenen Cuprid- und Invertzuckermenge einfach proportional sein werde. Eine Versuchsserie mit diesem Mischungsverhältniss ergab aber bis etwa die Hälfte des Cupridsalzes, reducirt war dieselbe Gesetzmässigkeit wie obige Serie mit 5facher Invertzuckermenge, nur in etwa 6mal langsamerem Tempo, von da an nahm q merklich ab, nach Reduktion von etwa $\frac{2}{3}$ des Gesamtcupridsalzes wird die Reaktion sehr langsam bei angegebener Temperatur und bleibt unvollständig.

Versuchsserie

mit je 50 ccm Mischung (entspr. 0.4793 g Cu_2O) bei 13° . $J = 1$ Stunde.

n . J	P	$\frac{P}{n . J}$
8 \times 1	0.086	0.0107
16 \times 1	0.177	0.011
24 \times 1	0.230	0.0096
32 \times 1	0.277	0.0086
40 \times 1	0.305	0.0076

Auf noch andere Mischungsverhältnisse ausgedehnte Bestimmungen habe ich bereits zum Zweck des Studiums dieser chemischen Mechanik in Gang gesetzt.

Stuttgart, 14. Nov. 1882. Lab. d. techn. Hochschule.

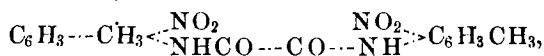
499. O. Hinsberg: Ueber Oxalsäurederivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins und des *m-p*-Diamidotoluols.

(Eingegangen am 15. November.)

Vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation des Verfassers, welche in Göttingen unter Leitung von Prof. Dr. Hübner angefertigt wurde.

Beim Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit *m*-Nitro-*p*-toluidin bei 110 — 130° entstehen zwei Verbindungen:

1. Nitrooxalyltoluidid,



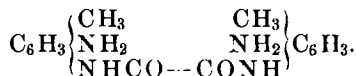
welches schon von Rudolph dargestellt und beschrieben worden ist¹⁾.

2. Nitrooxalyltoluidsäure $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NHCOCOOH} \end{array} \right. + \text{H}_2\text{O}$ Diese

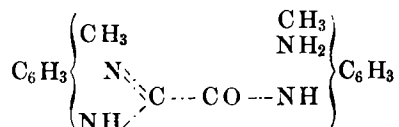
Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Sie verliert dasselbe bei 100° und zersetzt sich bei ungefähr 150° ohne vorher zu schmelzen. Der

Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NHCOCOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ entsteht beim längeren Kochen

der Säure mit Alkohol, am leichtesten bei Gegenwart einer stärkeren Säure. Er schmilzt bei 127—128° und zersetzt sich mit concentrirten Alkalilösungen gekocht in Nitrotoluidin, Oxalsäure und Alkohol. Das Natriumsalz, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ ist leicht löslich, das Baryumsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist schwer löslich in Wasser. Beide krystallisiren in gelben Nadelchen. Bei der Reduktion des Nitrooxalyltoluidids mit Zink und Eisessig entsteht das Oxalyldiamidotoluol



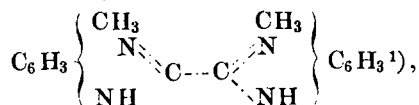
Aus einer Mischung von Alkohol und Petroleumäther krystallisirt dasselbe in kleinen, farblosen Nadelchen. Es ist kaum löslich in Wasser. Bei 130° giebt es Wasser ab und scheint dabei in eine Halbanhydrobase von der Formel:



überzugehen. Erhitzt man stark, ungefähr bis zum Schmelzpunkte der Verbindung, der über 300° liegt, so treten 2 Moleküle Wasser aus und es entsteht die Anhydrobase. Das Sulfat des Oxalyldiamidotoluols, $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadelchen, die wässrige Lösung fluorescirt mit blauer Farbe. Das Chlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, 2\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$, ebenfalls farblose Nadelchen bildend, giebt mit Wasser in Berührung und bei 100° alle Säure ab. Das Platindoppelsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist ein hellgelber, amorph aussehender Niederschlag.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209.

Das Anhydrooxalyldiamidotoluol,

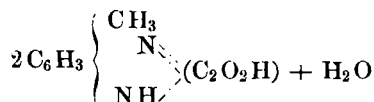


dessen Entstehung schon oben erwähnt wurde, ist der Diamidoverbindung in allen Eigenschaften sehr ähnlich. Das Sulfat, $2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, H_2SO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$, wurde in gelblichen Nadelchen erhalten.

Das Chlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, 2HCl , verhält sich wie das Chlorid der Diamidoverbindung, d. h. es giebt in der Wärme und in Berührung mit Wasser seine Salzsäure ab. Analog verhält sich das Acetat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, $2\text{CH}_3\text{COOH}$, welches durch Auflösen der Base in Eisessig erhalten wurde und in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei der Reduktion der Nitrooxalyltoluidsäure, resp. eines Salzes derselben mit Zink und Eisessig, entsteht sofort eine wasserärmere Verbindung, und zwar tritt aus einem Molekül Amidoverbindung ein halbes Molekül Wasser sogleich, das zweite halbe Molekül bei 140° aus und wird beim Auflösen in Wasser wieder aufgenommen.

Die Anhydroamidooxalyltoluidsäure, deren Verhalten also durch die Formel



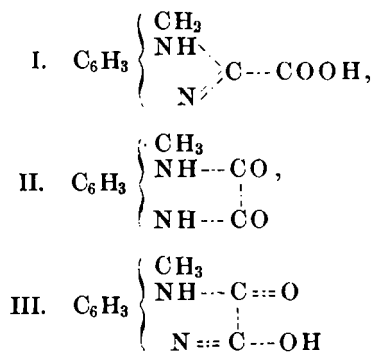
ausgedrückt werden kann, krystallisirt aus Wasser in farblosen, ziemlich langen Nadelchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Sie schmilzt über 300° unter geringer Zersetzung. Ihre sauren Eigenschaften sind sehr schwach, denn die Salze werden durch kohlenensäurehaltiges, vielleicht auch schon durch reines Wasser zerlegt. Das Natriumsalz, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$, bildet kleine, farblose Nadelchen und ist in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz erhält man als einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, wenn man eine Lösung der Säure mit Ammoniak und Chlorbaryum versetzt. Auch mit Essigsäure geht die Anhydrosäure eine Verbindung von der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, CH_3COOH ein, welche durch Wasser und in der Wärme zerlegt wird.

Die Constitution der Anhydroverbindung ist noch nicht ganz klargelegt. Auf den ersten Blick erscheint es wahrscheinlich, dass sich zwei Moleküle der bei der Reduktion zunächst entstehenden Amidoverbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zusammengelagert haben. (Das zweite Molekül träte unter nochmaliger Bedingung von Kohlenstoff und Stickstoff

¹⁾ Siehe auch Hübner, Ann. Chem. Pharm. 209.

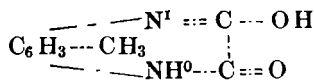
bei 140° aus.) Die Salze würden sich dann von der wasserhaltigen Verbindung, die mindestens noch eine Carboxylgruppe enthalten müsste, ableiten.

Die Salze einer solchen Verbindung müssten aber wegen des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe beständig sein, während sie in der That sehr unbeständig sind. Dieser Umstand macht das Vorhandensein einer Carboxylgruppe unwahrscheinlich und daraus folgt, dass das zweite Molekül Wasser nicht als Constitutionswasser sondern als Krystallwasser vorhanden ist, dass also ein Molekül Amidoverbindung ein Molekül Wasser abgibt und dass dann zwei Moleküle der entstehenden Anhydroverbindung unter Aufnahme von einem Molekül Krystallwasser krystallisiren. Dieser Wasseraustritt kann nun auf drei verschiedene Weisen erfolgen, welche sich durch die Formeln



darstellen lassen.

Eine Verbindung von der Formel I. müsste eine starke Säure sein; ein nach Formel II. constituirter Körper dürfte wohl kaum saure Eigenschaften haben und dürfte auch kein Krystallwasser enthalten. Dagegen stellt Formel III. eine schwache Säure dar, weil die Hydroxylgruppe in phenolartiger Bindung auftritt. Die Anhydroverbindung ist aber eine schwache Säure, demnach wäre ihre Constitution am wahrscheinlichsten durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formel wurde aufgestellt, ehe die neueste Arbeit von Baeyer¹⁾ über das Isatin erschienen war; es ist von Interesse, dass Baeyer in derselben dem Isatin eine ganz analoge Constitution zuschreibt. Ich beabsichtige die Anhydroamidooxalytoluidsäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um festzustellen, ob die-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2093.

selbe in der That zu der von Baeyer aufgestellten Gruppe der Lactine gehört; insbesondere soll versucht werden, durch Reduktion derselben und Wasserentziehung einen dem Chinolin homologen Körper darzustellen.

Freiburg, Universitätslaboratorium.

500. E. Baudrowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonensäure.

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die wasserfreie Acetylendicarbonensäure — wie selbe aus der wasserhaltigen durch Trocknen über Schwefelsäure dargestellt wird — wurde aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, prächtig glänzenden Krystallen erhalten. Dieselben bilden dicke, spröde, viereckige Tafeln; schmelzen bei 175° unter gleichzeitiger Zersetzung. Ueberhaupt ist die wasserfreie Säure viel resistenter und weniger löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, als die wasserhaltige.

	Gefunden	$C_4H_2O_4$ verlangt
C	41.87	42.10 pCt.
H	2.24	1.75 »

Methylester der Acetylendicarbonensäure, $C_4O_4(CH_3)_2$, durch Erwärmen des sauren Kalisalzes C_4KHO_4 mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Methylalkohol auf übliche Weise erhalten, stellt eine farblose, aromatisch, dabei stechend riechende Flüssigkeit dar, welche selbst bei 0° nicht erstarrt und bei 195—198° unter geringer Zersetzung siedet. Entfärbt sich mit Brom.

	Gefunden		$C_4O_4(CH_3)_2$ verlangt
C	50.45	50.09	50.70 pCt.
H	4.31	4.01	4.22 »

Acetylendicarbonensäure verbindet sich überaus leicht mit Haloïdsäuren, wobei quantitativ Säuren von der allgemeinen Formel $C_4H_3RO_4$ ($R = Cl, Br, J$) gebildet werden. — Die Reaktion verläuft in allen drei Fällen unter gleichen Bedingungen, woher geschlossen werden darf, dass die drei entstehenden Säuren $C_4H_3RO_4$ dieselbe Constitution besitzen. Da weiter aus Bromwasserstoff und Acetylendicarbonensäure Bromfumarsäure vom Schmelzpunkt 177—178°¹⁾ entsteht, so bin ich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 63.