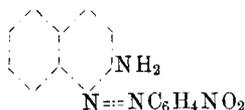
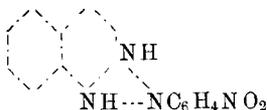


ninen beschrieben, Körper, denen nach der bisherigen Auffassung die Formel



zukam. Diese aber gaben ihm auffallender Weise Nitrosoverbindungen. Er glaubt deshalb in ihnen keine  $\text{NH}_2$ -, sondern  $\text{NH}$ -Gruppen annehmen zu müssen, und schreibt deshalb ihre Formel:



Analog wäre das Benzolazoäthyl- $\beta$ -naphtylamin:



Aethylirt man nun eine Verbindung von dieser Constitution und reducirt dann, so wird man die Base  $\text{C}_{10} \text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$  erhalten, während man nach der früheren Formel die Base  $\text{C}_{10} \text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$  erwarten musste. Auch die hier angedeuteten Versuche sollen demnächst ausgeführt werden.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

**576. E. Froehlich: Ueber Derivate des Benzopseudocumidins; zur Constitution des Pseudocumidins und Benzoanilins; über die Benzoylirung der Phtaltoluide.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXVIII.]

(Eingegangen am 15. November.)

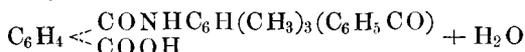
In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich berichtet, dass man bei der Verseifung des Phtalbenzopseudocumids mittelst alkoholischer Kalilauge nicht, wie zu erwarten steht, sogleich das Benzocumidin erhält, sondern dass zunächst eine Phtalbenzopseudocumidsäure erzeugt wird. Diese Säure nun ist im wahren Sinne des Wortes ein intermediäres Product, das schon unter dem Einfluss der schwäch-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1804.

sten Agentien einer weiteren Zersetzung anheimfällt, wesshalb ihre Reindarstellung nur unter Beobachtung einer Vorsichtsmassregel möglich ist. Hat man nämlich die Säure aus der Lösung ihres Kaliumsalzes vermittelt Salz- oder Essigsäure als voluminösen Niederschlag ausgefällt, so ist es durchaus nothwendig, diesen Niederschlag von jeder Spur anhaftender Salz- resp. Essigsäure durch oftmaliges Auswaschen sorgfältig zu befreien. Wenn man diese Massregel verabsäumt, so kann man nie ein reines Präparat erhalten, da die Phtalbenzocumidsäure schon mit ganz verdünnten Säuren erhitzt, theilweise in Phtalsäure und das respective Salz des Benzocumidins zerfällt, theilweise andere nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte liefert. Selbst anhaltendes Kochen der Säure mit reinem Wasser bewirkt diese Umsetzung.

Die in Wasser unlösliche Säure wird ein- bis zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose mikroskopische Nadeln, die unter Wasserabspaltung bei 195<sup>o</sup> schmelzen.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Phtalbenzopseudocumidsäure hat ergeben, dass dieselbe mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, ihre Formel also



geschrieben werden muss.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_5$	Gefunden
C 71.11	71.19 pCt.
H 5.68	6.01 »

Von Derivaten des Benzopseudocumidins wurde ferner dargestellt die Acetverbindung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{CH}_3\text{CO})$ . Dieselbe bildet sich leicht durch Zusammenbringen der berechneten Mengen von Benzocumidin und Acetylchlorid. Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt die Reaction und führt sie zu Ende. Das Acetbenzopseudocumidid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig. Aus heissem Eisessig krystallisirt es in grossen, farblosen, glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 170<sup>o</sup> zeigen.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	Gefunden
C 76.87	76.81 pCt.
H 6.76	6.86 »

Die Verhältnisse zur Bildung des Isonitrils aus dem Benzocumidin konnten nicht ermittelt werden; mehrstündiges Erhitzen der Base mit alkoholischem Kali und Chloroform afficirte dieselbe nicht im Gerिंगsten.

Eine Mischung der Base mit Schwefelkohlenstoff entwickelte beim Erhitzen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff; der entstandene Thioharnstoff blieb jedoch ein Harz, das in den krystallisirten, zur Analyse geeigneten Zustand überzuführen, mir trotz aller Bemühungen nicht gelingen wollte. — Ebenso war es mir unmöglich, das Reactionproduct der Base mit Phosgenas, also den Oxyharnstoff, krystallinisch zu erhalten. Aus den angewandten Lösungsmitteln schied sich derselbe jederzeit wieder harzig ab.

Dagegen gelingt es leicht, das Urethan:  $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3NH \cdot COOC_2H_5$  rein darzustellen. Die Lösung der Base in absolutem Aether wird mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthers versetzt und die Mischung hierauf 24 Stunden lang am Rückflusskühler bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich ein reichlicher Niederschlag von salzsaurem Benzocumidin gebildet, während der Aether das entstandene Urethan gelöst enthält. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz ab und verdunstet den Aether, der das Urethan zunächst ölförmig hinterlässt. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt und stellt alsdann farblose, seidenglänzende, feine Nadeln dar vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ .

Das Benzocumidylurethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{19}H_{21}NO_3$	Gefunden
C	73.31	72.99 pCt.
H	6.75	6.80 »

Das Jodmethylat des Dimethylbenzocumidins:  $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3N(CH_3)_2, CH_3J$  wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molecül Benzocumidin mit 3 Molecülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei  $100^{\circ}$  im geschlossenen Rohr. Nach vollendeter Reaction verdampft man den Methylalkohol und krystallisirt die neue Verbindung einige Male aus heissem Wasser um, aus dem sie in auffallend schönen, farblosen, breiten Prismen anschießt. Im Vacuum getrocknet verlieren dieselben Krystallwasser und zerfallen zu einem weissen undurchsichtigen Pulver. So getrocknet schmilzt die Verbindung unter Zersetzung bei  $187^{\circ}$ , indem sie bei dieser Temperatur jedenfalls in Jodmethyl und Dimethylbenzocumidin zerfällt.

Eine Jodbestimmung nach Carius ergab das erwartete Resultat:

	Ber. für $C_{19}N_2NOJ$	Gefunden
J	31.05	30.65 pCt.

Als ich die Darstellung des Benzocumidins versuchte, schwebte mir der Gedanke vor, mit Hilfe dieser Verbindung die Constitution

des Pseudocumidins, die mir noch nicht hinreichend sichergestellt erschien, aufzuklären und zwar aus folgenden Gründen:

Die Stellung der Methylgruppen im Pseudocumidin ist durch seine Bildungsweise aus dem Pseudocumol nicht zweifelhaft. Die Constitution des Pseudocumols ist von Fittig und Jannasch <sup>1)</sup> klargelegt worden.

Unter Zugrundelegung der bekannten Ringformel nehmen die drei Methylgruppen die Stellung 1:3:4 ein.

Dahingegen liess sich nicht ohne Weiteres entscheiden, welche Stellung der Amidgruppe zukomme. Dass für dieselbe die Stellung 2 ausgeschlossen ist, ergab sich aus der Darstellung einer Anhydrobase (in der bekanntlich die beiden Stickstoffatome stets in der Orthostellung zu einander stehen), die A. W. Hofmann <sup>2)</sup> durch Reduction des Nitroacetamidins erhalten hat.

Aus der Ueberführung des Chinaldins <sup>3)</sup> in Acetorthoamidobenzoësäure lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass die Verankerung des seitlichen Ringes mit dem Benzolkern in der Orthostellung zum Stickstoffatom erfolgt. Da es nun kürzlich Döbner und von Miller <sup>4)</sup> gelungen ist, das Chinaldin des Pseudocumidins darzustellen, so war ein weiterer Beweis dafür geliefert, dass die Stellung 2 für die Amidgruppe im Cumidin nicht möglich ist.

Es blieb sonach nur noch fraglich, ob die Amidgruppe ihren Platz bei 5 oder bei 6 einnimmt. Für die Entscheidung dieser Frage schien mir die Existenz eines Benzocumidins von Wichtigkeit.

Döbner <sup>5)</sup> glaubte aus der Ueberführung des aus dem Benzoanilin dargestellten Benzophenols mittelst schmelzenden Kalis in Paraoxybenzoësäure den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich im Benzoanilin die Amidgruppe zum Radical der Benzoësäure in der Parastellung befindet. Die einzig mögliche Parastellung im Pseudocumidin wäre 2:5. Da sich nun thatsächlich ein Benzocumidin herstellen lässt, so glaubte ich, unter der Voraussetzung, dass Döbner's Ansicht über die Constitution des Benzoanilins die richtige sei, und unter der ferneren Voraussetzung, dass das Pseudocumidin wohl im Allgemeinen ein dem Anilin analoges Verhalten zeige, aus der Existenz des Benzocumidins mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern zu können, dass die Amidgruppe im Pseudocumidin die Stellung 5 einnimmt, da ja im Benzocumidin die einzig freie Parastellung von der Benzoylgruppe be-

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 291.

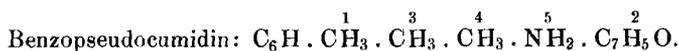
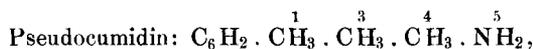
<sup>2)</sup> Privatmittheilung.

<sup>3)</sup> Döbner und von Miller, diese Berichte XV, 3075.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1710.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 266.

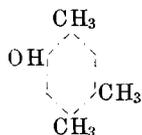
setzt sei. Die Formel des Pseudocumidins und die des Benzopseudocumidins wären nach dieser Ansicht in folgender Weise zu schreiben:



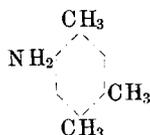
Von diesem Gesichtspunkte aus war die seiner Zeit mitgetheilte Arbeit unternommen; während ich noch mit der Fertigstellung derselben beschäftigt war, kam mir eine Arbeit von A. Reuter<sup>1)</sup> über Pseudocumenol u. s. w. zu Händen, die meine Auffassung über die Constitution des Pseudocumidins wesentlich alterirte.

Reuter stellte aus dem Pseudocumol die Pseudocumolsulfosäure dar und erhielt aus dieser auf bekanntem Wege das Pseudocumenol; durch Schmelzen der Pseudocumolsulfosäure mit Natriumformiat gewann er ferner die Durylsäure. A. W. Hofmann<sup>2)</sup> erhielt dieselben Körper aus dem Pseudocumidin, und eine Vergleichung der Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften derselben ergibt zur Evidenz, dass die bezüglichen Körper identisch sind. Die Ansicht, die Reuter für die Constitution des Pseudocumenols geltend macht, hat also auch Gültigkeit für das Pseudocumidin. Nun erhielt Reuter durch anhaltendes Schmelzen des Pseudocumenols mit Kaliumhydrat eine Oxyxylylsäure, deren Calciumsalz mit überschüssigem Kalk destillirt, das flüssige 1:3:6-Metaxylenol lieferte. Zieht man die bereits bekannte Stellung der Methylgruppen aus dem Pseudocumol in Betracht, so ergibt sich nach Reuter als rationeller Ausdruck für die Constitution der Oxyxylylsäure die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{COOH}} \cdot \overset{6}{\text{OH}}$ .

Dem entsprechend sind die Formeln für das Pseudocumenol und das Pseudocumidin in folgender Weise zu schreiben:



Pseudocumenol.



Pseudocumidin.

O. Jacobsen<sup>3)</sup> hat die Oxyxylylsäure mittelst Salzsäure gespalten und durch diese Operation im Gegentathe zu Reuter das 1:2:4-Orthoxylenol erhalten. Er schreibt also die rationelle Formel der Oxyxylylsäure:  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{OH}}$ . Selbstredend bleiben aber die Folgerungen, welche sich aus dieser Constitution der

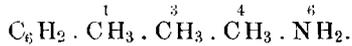
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 29.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 434.

Säure für diejenige des Pseudocumenols u. s. w. ergeben, genau dieselben, zu welchen Reuter von seiner Auffassung aus gelangt ist.

Die rationelle Formel des Pseudocumidins ist also



Somit ist aber auch die vorhin für das Benzocumidin angegebene Formel hinfällig geworden, denn es folgt aus der jetzt angenommenen Constitution des Pseudocumidins mit unzweifelhafter Sicherheit, dass im Benzocumidin das Radical der Benzoësäure zur Amidgruppe nicht in der Parastellung stehen kann.

Wir hätten also, wenn wir Döbner's Ansicht über die Constitution des Benzoanilins gelten lassen, im Benzocumidin und im Benzoanilin die relative Stellung der Benzoylgruppe zur Amidgruppe als verschieden anzunehmen. Das will mir aber bei dem durchaus analogen Verhalten von zwei so eminent verwandten Körpern, wie sie im Anilin und im Pseudocumidin uns vorliegen, nicht recht glaubhaft erscheinen, und ich möchte eher der Vermuthung Raum geben, dass das Benzoanilin nicht, wie es Döbner thut, als Paraamidobenzophenon, sondern vielmehr als Orthoamidobenzophenon anzusprechen sei.

Die Unsicherheit der Kalischmelze als Mittel zur Ortsbestimmung ist hinreichend bekannt, und Döbner hat lediglich aus der Ueberführung des Benzophenols vermittelt schmelzenden Kali's in Paraoxybenzoësäure die Constitution seines Benzoanilins erschlossen. Nun ist es aber klar, dass bei der Temperatur des schmelzenden Kalis primär vorhandene Salicylsäure nothwendig in Paraoxybenzoësäure übergehen muss. Welche von diesen beiden Säuren, ob Salicylsäure, ob Paraoxybenzoësäure, ursprünglich vorhanden war, lässt sich natürlich a posteriori nicht feststellen. Die Existenz des Benzocumidins jedoch, einer Verbindung, die sich von einem ausgesprochenen Parakörper ableitet, lässt die erstere Annahme mehr gerechtfertigt erscheinen.

Unter diesen Umständen lag mir natürlich daran, die entsprechende Einwirkung des Benzoylchlorids auf einige andere Amine zu untersuchen. Ich wählte zu dem Ende die drei Toluidine, resp. deren Phtalverbindungen. Einigermassen als Bestätigung meiner Ansicht ergab sich hierbei die Thatsache, dass nur das Phtalparatoluid im Stande ist, eine krystallisirte Benzoverbindung zu liefern, während bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phtalorthotoluid und Phtalmetatoluid jederzeit unter Salzsäureentwicklung vollständige Verharzung eintritt. Ein analoges Verhalten der homologen Basen vorausgesetzt, hätte nach Döbner gerade das Phtalparatoluid eine Benzoverbindung nicht liefern können.

Der Versuch hat das Gegentheil bewiesen. Gleichwohl scheint sich aber eine ganz allgemein gültige Regel bezüglich der soeben

erörtertenstellungsfrage für die im Kern beuzoylirten aromatischen Amine nicht aufstellen zu lassen, da aus dem Phtalparatoluid nicht nur eine, sondern zwei isomere Benzoverbindungen erhalten werden, von denen mir zur Zeit allerdings erst die höher schmelzende rein darzustellen gelungen ist.

Ueber die zu den Versuchen erforderlich gewesenenen Phtalverbindungen des Ortho- und Metatoluidins habe ich in der Literatur keine Angaben gefunden; ich theile daher im Folgenden Schmelzpunkte und Analysen der genannten Verbindungen mit.

Phtalorthotoluid:  $C_6H_4(CH_3)N:(C_8H_4O_2)$ , erhalten durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Orthotoluidin und Phtalsäureanhydrid, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig, und wird daraus in farblosen unscheinbaren Nadeln gewonnen, die bei  $182^{\circ}$  schmelzen und jenseits des Quecksilbersiedepunktes unzersetzt destilliren. Mit alkoholischem Kali resp. Ammoniak erhitzt geht es in die Phtalorthotoluidsäure über.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C 75.95	76.15 pCt.
H 4.64	4.88 »

Phtalmetatoluid:  $C_6H_4(CH_3)N:(C_8H_4O_2)$ , aus Metatoluidin und Phtalsäureanhydrid, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig. Farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt  $153^{\circ}$ ; destillirbar. Mit alkoholischem Kali oder Ammoniak behandelt liefert es Phtalmetatoluidsäure.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C 75.95	75.82 pCt.
H 4.64	5.06 »

Beide Verbindungen verharzen, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid vollständig. Die Reaction geht unter stürmischer Salzsäureentwicklung binnen wenigen Stunden zu Ende, und man bemüht sich vergebens, aus der Schmelze einen krystallisirbaren Körper abzuschneiden.

Das Phtalparatoluid ist von Michael<sup>1)</sup> dargestellt worden; derselbe giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu  $200^{\circ}$  an; ich habe ihn bei  $204^{\circ}$  liegend gefunden. Mit alkoholischem Ammoniak oder Kali erhitzt, bildet es Phtalparatoluidsäure.

Wird Phtalparatoluid (75 g) mit Benzoylchlorid (45 g) und wenig Zinkchlorid bei  $170-180^{\circ}$  6—8 Stunden lang erhitzt, so entsteht unter Austritt von Chlorwasserstoff:

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 579.

Phtalbenzoparatoluid,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(CH_3)N : (C_8H_4O_2)$ . Das Rohproduct wird einige Male aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man farblose schöne Krystalle von blendender Weisse, denen indess trotz aller äusseren Anzeichen der Reinheit das wichtigste Kennzeichen der chemischen Individualität, der constante Schmelzpunkt, fehlt. Die Krystalle fangen bei  $150^{\circ}$  an zu sintern, schmelzen aber erst über  $190^{\circ}$  völlig durch.

Es liegen also augenscheinlich mindestens zwei Verbindungen vor, von denen ich bis jetzt die am höchsten schmelzende isolirt habe. Zur Reindarstellung dieser Verbindung verfährt man in der Weise, dass man das fragliche Gemenge wiederholt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Quantität siedenden Alkohols behandelt; so erhält man verschiedene Krystallisationen, die ein allmähliges Steigen des Schmelzpunktes deutlich erkennen lassen. Das zuerst vom Alkohol aufgenommene und daraus wieder auskrystallisirte Product schmilzt von  $150-170^{\circ}$ , der zweite Antheil von  $170-185^{\circ}$ , der dritte von  $185-196^{\circ}$ , der vierte von  $196-202^{\circ}$ , der schliessliche Rückstand bei  $202^{\circ}$ . Der letztere Temperaturgrad wird nie überschritten; die Krystalle vom Schmp.  $202^{\circ}$  behalten diesen trotz öfterem Umkrystallisiren bei, sind also als ein chemisches Individuum aufzufassen und auf Grund ihrer Genesis als Phtalbenzoparatoluid anzusprechen.

Die Elementaranalyse bestätigt dies:

	Ber. für $C_{22}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	77.42	76.98 pCt.
H	4.39	4.73 »

Man kann die Isolirung der Verbindung vom Schmelzp.  $202^{\circ}$  auch so bewerkstelligen, dass man das Krystallgemenge in Eisessig löst, zum Theil auskrystallisiren lässt, die noch warme Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen, die einen verhältnissmässig hohen Procentsatz der hochschmelzenden Substanz repräsentiren, abgiesst, letztere von Neuem in Eisessig löst u. s. f. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen schliesslich ebenfalls constant bei  $202^{\circ}$ .

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig; aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Phtalbenzoparatoluid in schön ausgebildeten, derben Krystallen des tetragonalen Systems.

Mit alkoholischem Kali erhitzt bildet es zunächst eine Phtalbenzoparatoluidsäure und geht dann in eine gelbgefärbte Base über. Durch concentrirte Schwefelsäure verseift, liefert es ebenfalls eine gelbe Base, das voraussichtliche Benzotoluidin.

Zur Isolirung der niedrig schmelzenden Substanz habe ich bislang keinen Weg ausfindig machen können; immerhin hat eine Elementaranalyse der um  $40^{\circ}$  niedriger, also bei circa  $160^{\circ}$  schmelzenden Kry-

stalle wünschwerthen Aufschluss darüber gegeben, dass man es lediglich mit einer isomeren Verbindung zu thun hat.

Ber. für $C_{22}H_{15}NO_3$	Gefunden
C 77.42	77.11 pCt.
H 4.39	4.60 »

Die niedrig schmelzende Substanz liefert bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise wie die hochschmelzende Materie eine Base von gelber Farbe.

Jedenfalls laden die gemachten Beobachtungen zu weiteren Untersuchungen ein.

### 577. Alfred Behrmann und A. W. Hofmann: Ueber die Amide der Citronensäure; Umwandlung derselben in Pyridinverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIX.]

(Eingegangen am 10. November.)

Ausgangspunkt der im Folgenden niedergelegten Beobachtungen sind die Versuche über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide gewesen, welche der Eine<sup>1)</sup> von uns während der letzten drei Jahre mehrfach zum Gegenstande von Mittheilungen an die Gesellschaft gemacht hat.

Diese Versuche haben sich bisher ausschliesslich mit den Amidn einbasischer Säuren beschäftigt. Die Umwandlungen, welche dieselben erleiden, mussten den Wunsch erwecken, die Amide auch mehrbasischer Säuren in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. In diesem Sinne sind denn auch die Amide der zugänglicheren zweibasischen Säuren, wie der Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, wiederholt in Angriff genommen worden. Allein die Ergebnisse dieser Versuche haben auch nicht entfernt den gehegten Erwartungen entsprochen; in den meisten Fällen erfolgte auf Zusatz einer alkalischen Bromlösung alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung, und man gelangte schliesslich zu Verbindungen, die keinen Stickstoff mehr enthielten, mithin aus dem Rahmen der beabsichtigten Untersuchung heraustraten.

Ganz ähnlich ist es uns bei dem Versuche ergangen, die Reaction an den Amidn der Citronensäure zu erproben. Bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 756, 762; XVII, 1406.