

Das Auftreten eines unsymmetrisch constituirten Disubstitutionsproductes ist nicht beobachtet worden. Die dargestellten Verbindungen sind theils flüssig, theils krystallisirte Körper, die Aethyl-derivate lassen sich unter verminderten Druck ohne Zersetzung destilliren. Ferner soll hier noch die interessante Erscheinung hervorgehoben werden, dass diejenigen der untersuchten Alkyl-substituirten Acetondicarbonsäureäther, in welchen eine gerade Anzahl von Methylenwasserstoffen vertreten ist, eine viel grössere Beständigkeit besitzen als diejenigen mit einer ungeraden Zahl von Alkylen; auch gelang es, die den ersteren, nicht aber die den letzteren entsprechenden substituirten Acetondicarbonsäuren durch Verseifung darzustellen.

Eine willkommene Bestätigung der jetzt kaum mehr zweifelhaften Constitution der Acetondicarbonsäure erblicken wir endlich darin, dass es gelang, aus letzterer durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifen des entstandenen Nitriles künstlich wieder Citronensäure darzustellen. Durch diese Synthese ist aufs Neue der Beweis geliefert, dass die Bildung von ketonartigen Verbindungen aus α -Oxysäure durch Abspaltung von Ameisensäure nichts anders ist als die Umkehrung der längst bekannten Synthese jener Säuren durch Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone.

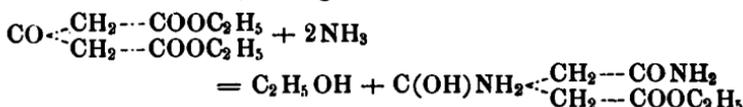
456. H. von Pechmann und H. Stokes: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

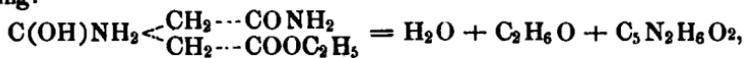
(Eingegangen am 15. August.)

Die zahlreichen in neuerer Zeit ausgeführten Synthesen pyridinartiger Verbindungen aus Ammoniak und stickstofffreien Substanzen haben uns veranlasst, das Verhalten der Acetondicarbonsäure gegen Ammoniak zu untersuchen. Wir theilen die wichtigsten der bis jetzt gewonnenen Resultate mit, um unsere Untersuchung ungestört zu Ende führen zu können.

Während die Acetondicarbonsäure durch Ammoniak unter lebhafter Reaction tief greifende Veränderungen zu erleiden scheint, entstehen aus Acetondicarbonsäureäthyläther und wässerigem Ammoniak je nach Mengenverhältniss und Einwirkungsdauer verschiedene Körper. Der beständigste derselben ist näher untersucht worden und soll als β -Oxyamidoglutaminsäureäther¹⁾ bezeichnet werden. Er entsteht nach der Gleichung:



und bildet farblose bei 86° schmelzende Nadeln. Durch Säuren wird die Verbindung unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt, durch die Einwirkung von Alkalien dagegen geht sie in eine neue Substanz von gleichem Stickstoffgehalt über, für welche wir, ohne über ihre Constitution definitiv zu entscheiden, die Bezeichnung Glutazin vorschlagen; jedoch sprachen bis jetzt viele Anzeichen dafür, dass in dieser Verbindung ein Pyridinderivat von der Zusammensetzung eines Dioxyamidopyridins vorliegt. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



und sie bildet farblose Nadeln, welche sich bei hoher Temperatur zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Das Glutazin besitzt wenig Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, beständiger ist es gegen Alkalien. Von Oxydationsmitteln wird es leicht angegriffen. Eine glatte Spaltung kann durch energische Behandlung mit Bromwasser bewirkt werden, wobei es unter gleichzeitig stattfindender Oxydation und Substitution in Pentabromacetylacetamid $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \text{---CONH}_2$ verwandelt wird, welches sich weiterhin leicht zu Dibrommalonamid und Dibromacetamid abbauen lässt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin verläuft unter gleichzeitiger Bildung vier neuer chlorhaltiger Körper, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln veranschaulicht wird:

1. $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$	Schmelzpunkt 241.5°
2. $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$	» 282°
3. $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	» 157.5°
4. $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	» 212°

Die Untersuchung der bei dieser Reaction vorherrschend entstehenden Verbindungen 2 und 4 hat ergeben, dass die Bindung der

¹⁾ Analog Oxaminsäure, Succinaminsäure; die »Glutaminsäure« von Pitt-hausen ist Amidoglutarsäure.

Chloratome von verschiedener Festigkeit ist, indem ein Chlor der Tetrachlorverbindung — aber scheinbar auch nur eines — glatt durch Aethoxyl substituirt werden kann. Da der so entstehende Aether $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$ (Schmp. 83^0) durch Abspaltung der Aethylgruppe in die Verbindung 2 übergeht, so muss das labile Chloratom der Tetrachlorverbindung einer in jener vorhandenen Hydroxylgruppe entsprechen. Eine totale Elimination des Chlors dürfte sich bei energischer Behandlung mit Jodwasserstoff ausführen lassen, und unsere vorläufigen Versuche scheinen darauf hinzudeuten, dass die Tetrachlorverbindung auf dem angedeuteten Wege in das von Ost entdeckte γ -Oxyppyridin übergeht.

Neben der Einwirkung von Ammoniak haben wir auch das Studium des Verhaltens von Aminbasen gegen Acetondicarbonsäure in Angriff genommen. Nähere experimentelle Daten gedenken wir im Zusammenhange mit den definitiven Resultaten der Untersuchung zu publiciren.

457. Alfred Senier: Beitrag zur Geschichte der Formyl- und Thioformyl-Verbindungen des Anilins und seiner Homologen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DCI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Jahren hat Nicol¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Thioformanilid beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180^0 in einen Körper übergeht, dessen Zusammensetzung dem doppelten Moleküle der Thioverbindung, vermindert um 1 Molekül Schwefelwasserstoff, entspricht; allein die Natur dieser Substanz blieb unermittelt. In der Hoffnung, dass das Studium der Homologen des Thioformanilids zur Aufklärung der Reaction beitragen würde, unternahm ich zunächst die Darstellung der Formyl- und Thioformylderivate des *o*- und *p*-Toluidins und endlich die des Pseudocumidins.

Das erste Glied dieser Reihe, das Thioformanilid, wurde zuerst von Hofmann²⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenyl erhalten. Dasselbe entsteht auch, wie Bernthsen³⁾ ge-

¹⁾ Nicol, diese Berichte XV, 211.

²⁾ Hofmann, diese Berichte X, 1095.

³⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 35.