

Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln aus, die, mehrmals aus heissem Wasser krystallisirt, bei 145° schmelzen. Dieselben sind zwar stickstoffhaltig, aber auch nicht das erhoffte Skatolderivat; sie entwickeln nämlich beim Kochen mit alkoholischem Kali Ammoniak und bilden ebenfalls die ursprüngliche, stickstofffreie Methylcumarilsäure zurück. Auch die Stickstoffbestimmung bestätigte die Auffassung dieses Körpers als Methylcumarilamid, $C_8H_4O \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CO \end{matrix} . NH_2$

Ber. für $C_{10}H_9O_2N$	Gefunden
N 8.0	8.4 pCt.

Auch in denjenigen synthetischen Furfuranderivaten, welche das stets zuerst angegriffene Carbäthoxyl nicht mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom nicht durch Imid ersetzt; bei der Leichtigkeit, mit welcher vor allem β -Naphtol in β -Naphtylamin verwandelt wird, hätte ebenso zuerst das Methyl- β -naphtofurfuran durch Einwirkung von Ammoniak in β -Naphtopyrrol übergehen sollen; und trotzdem bleibt auch dieses erstere, wie Hr. J. H. Weber fand, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis auf 300° vollständig unverändert.

Zürich, im August 1886.

503. Natalie Polonowska: Ueber den sogen. Carbacetessigäther.

(Eingegangen am 13. August)

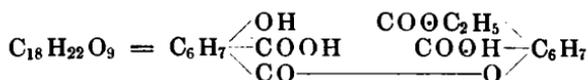
Bei der Condensation des Acetessigäthers durch concentrirte Schwefelsäure entsteht zufolge der Versuche von Hrn. Prof. Hantzsch zunächst flüssiger Isodehydracetsäureäther, sodann ein bei 61° schmelzender Körper von der Formel $C_{18}H_{22}O_3$, welcher als eine durch gleichzeitige Aufnahme von Wasser ermöglichte Verbindung dieses Esters mit der Isodehydracetsäure selbst aufzufassen ist¹⁾. Bereits damals (S. 37) wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass der von Duisberg bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Acetessigäther erhaltene, sogen. »Carbacetessigäther«, welchem die Formel $C_8H_{10}O_3$ beigelegt wurde²⁾, mit dem Isodehydracetsäureäther von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ identisch sein könnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 1.

²⁾ Diese Berichte XV, 1387.

Da man von letzterwähnter Seite auf diese Frage nicht zurückgekommen ist und der Carbacetessigäther daher unter anderem auch in der neuen Auflage von Beilstein's Handbuch der Chemie (S. 567) aufgeführt wird, stellte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch einige hierauf bezügliche Versuche an.

Nach den Angaben Duisberg's wurden 30 g Acetessigäther bei -6° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und hierauf etwa 4 Wochen bei niederer Temperatur stehen gelassen, sodann aber nicht ohne weiteres destillirt, sondern in die etwa dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schweres braunes Oel abschied. Aus der von dem Oele getrennten wässrigen Flüssigkeit krystallisirten beim Verdunsten über Schwefelsäure weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$, welche hiernach und durch ihre Spaltung vermittelt alkoholischem Kali in Isodehydracetsäure und deren Aether mit dem durch Schwefelsäure aus Acetessigäther entstehenden Condensationsproducte



identisch sind.

Das in Wasser unlösliche Liquidum hätte jedenfalls den Carbacetessigäther enthalten müssen; da es sauer reagirte, wurde es in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Kaliumalkoholat bis zur eben nachweisbaren alkalischen Reaction versetzt. Das durch Zusatz von etwas Aether vollständig ausfallende Kaliumsalz lieferte, durch Salzsäurezersetzt, wieder Isodehydracetsäure, welches sich durch ihren Schmelzpunkt und ihr charakteristisches Kupfersalz als solche zu erkennen gab. Die zurückbleibende, indifferente Flüssigkeit wurde vom Alkohol befreit; in ätherischer Verdünnung mit wenig Sodalösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Sie verhielt sich hierbei genau wie der sogen. Carbacetessigäther und ging zwischen $270-295^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung einer braunen Masse über.

Das gesammte hellgelbe, ölige Destillat verhielt sich wie Isodehydracetsäureäther, insbesondere auch gegenüber Ammoniak. Da sich derselbe schwierig in analysenreinem Zustande gewinnen lässt, so wurde in die alkoholische Lösung des Oeles Ammoniakgas eingeleitet, wodurch dasselbe, wie bei dem Mesitenlactoncarbonsäureäther beschrieben, in atlasglänzende Blättchen des eigenthümlichen, bei 104° schmelzenden Ammonsalzes von der Formel

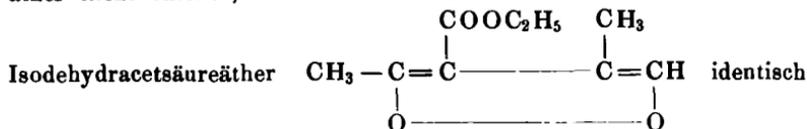


verwandelt wurde.

Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_5$	Gefunden	
	I.	II.
C 48.4	47.8	47.8 pCt.
H 8.1	8.7	8.2 »

Dasselbe Ammonsalz entsteht ebenso gut aus dem ursprünglichen Oele vor der Destillation (Analyse 2).

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass der sogen. Carbacetessigäther nicht existirt, dass die betreffende Substanz vielmehr mit dem



ist, überhaupt, dass Chlorwasserstoffgas in genau derselben Weise auf Acetessigäther einwirkt, wie concentrirte Schwefelsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

504. Adolf Huhn: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Carbodiimide.

(Eingegangen am 13. August.)

Weith¹⁾ hat gezeigt, dass der Uebergang des Sulfocarbanilids durch Metalloxyde in Diphenylharnstoff an die Gegenwart von Wasser geknüpft ist, andernfalls entsteht ein sauerstofffreier Körper, das Carbodiphenylimid (Diphenylcarbimid), $C(NC_6H_5)_2$, welches durch Wasseraufnahme allerdings leicht in jenen Harnstoff übergeht.

Ganz ebenso wie das Carbodiphenylimid sind das Carbodi-*o*- und Carbodi-*p*-tolylimid, das Carbodi-*p*-phenisopropyl- und Carbodi-*p*-phenisobutylimid, das Carboäthylphenylimid und noch andere Diimide aus den ihnen zustehenden Sulfoharnstoffen dargestellt worden.

Will²⁾ hat überdies mitgetheilt, dass sich die Carbodiimide auch noch auf anderen Wegen, so insbesondere aus den Carbonylschwefel-

harnstoffen $\begin{array}{c} \text{N}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{R} \end{array}$ CO , und zwar neben Kohlenoxysulfid, einfach durch Erhitzen erhalten lassen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 10.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1485.