

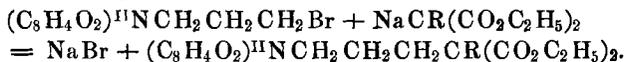
606. Wolter Aschan: Ueber einige Derivate der Homopiperidinsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCIII.]

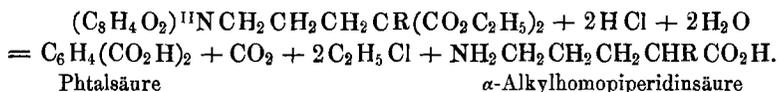
(Eingegangen am 17. Dezember.)

Anknüpfend an die von Hrn. Prof. S. Gabriel ¹⁾ ausgeführte Synthese der Homopiperidinsäure habe ich mich mit der Darstellung einiger ihrer Substitutionsproducte beschäftigt und theile im Folgenden die bis jetzt gemachten Beobachtungen mit.

Bringt man γ -Brompropylphtalimid, $C_8H_4O_2 : NCH_2CH_2CH_2Br$, mit einem alkylirten Natriummalonester zusammen, so erfolgt unter geeigneten Bedingungen eine Umsetzung nach der Gleichung:



Der neue Ester zerfällt bei der Einwirkung von Säuren in folgender Weise:



Durch Abspaltung von Wasser gehen die α -Alkylhomopiperidinsäuren in Imidoverbindungen über, welche als α -alkylirte Oxypiperidine ²⁾ oder Piperidone ³⁾ anzusprechen sind.

I. γ -Brompropylphtalimid und Natriumäthylmalonester.

1.2 g (gegen 0.95 g theor. Menge) Natrium wird in 12 ccm absolutem Alkohol in einem Kölbchen gelöst. Zu dem entstandenen Brei fügt man 11 g (gegen 7.72 g theor. Menge) Aethylmalonester ⁴⁾, wobei unter erheblicher Erwärmung eine völlig klare Lösung entsteht. Zu dieser werden 11 g (1 Mol.) gepulvertes γ -Brompropylphtalimid ⁵⁾ gegeben. Die anfangs klare Flüssigkeit beginnt während des Erhitzens sich zu trüben unter Abscheidung von Bromnatrium. Nach siebenstündigem Kochen am Rückflusskühler erweist sich das mit Wasser fällbare Product als halogenfrei. Der Alkohol und der unveränderte Aethylmalonester werden nun mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein dickflüssiges schweres Oel zurückbleibt; letzteres wird mit Aether aufgenommen, welcher beigemengtes Trimethylenphtalimid ⁶⁾ zurückkläst.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1767.

²⁾ C. Schotten, diese Berichte XXI, 2235.

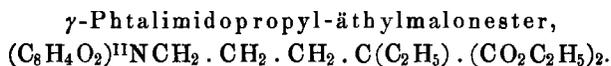
³⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIII, 1770.

⁴⁾ M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

⁵⁾ S. Gabriel und J. Weiner, diese Berichte XXI, 2671.

⁶⁾ S. Gabriel und J. Weiner, diese Berichte XXI, 2669, 2671.

Der nach dem Verjagen des Aethers verbleibende Rückstand erstarrt nach mehrstündigem Stehen zu einer harten krystallinischen Masse. Zur Reinigung wird sie mit ca. 20 Theilen Ligroïn gelöst und die heisse Lösung durch eine Faltenfilter gegossen, worauf sich beim Stehen in der Kälte reichlich Krystalle abscheiden. Sie zeigen nach wiederholtem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt und erwiesen sich bei der Analyse als



Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_6$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	64.00	64.21	64.13	—	pCt.
H	6.67	6.79	6.88	—	»
N	3.73	—	—	3.53	»

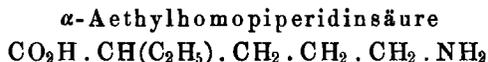
Er tritt in derben, farblosen, glänzenden Prismen auf, welche bei 62° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Spaltung von γ -Phtalimidopropyl-äthylmalonester mit concentrirter Salzsäure. 8 g γ -Phtalimidopropyl-äthylmalonester werden mit 40 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 im Rohre auf 160° 4 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohres entweicht Kohlensäure und Aethylchlorid. Der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird abfiltrirt und die Phtalsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate geben beim Eindampfen ein ziemlich hygroskopisches, krystallinisches Chlorhydrat. Es wird in Wasser aufgelöst, mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss von Chlor befreit, und die vom Chlorsilber befreite Lösung mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Dampft man nunmehr die filtrirte Flüssigkeit ein, so bleibt eine derbe krystallinische Kruste zurück.

Zur Reinigung wird sie aus der doppelten Menge kochenden Wassers umkrystallisirt und die farblosen Krystalle mehrmals mit 90 pCt. Alkohol ausgewaschen. Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	57.93	57.63	—	pCt.
H	10.34	10.73	—	»
N	9.66	—	9.69	»

dennach liegt



vor. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol

und Aether. Im Capillarrohr schmilzt sie bei 200—200.5° (uncorr.) unter Aufschäumen zusammen.

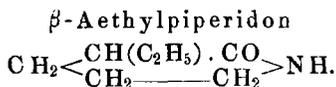
Die Lösung des Chlorhydrates giebt 1) mit Goldchlorid ein sehr hygroskopisches Chloroaurat in Form von hellgelben Oeltröpfchen, die im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch werden, aber an der Luft bald wieder zerfließen; 2) mit Platinchlorid ein ziemlich leicht lösliches Chloroplatinat $(C_7H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_7H_{16}O_2N)_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 27.75	27.62 pCt.

Wird die Säure in einem Kölbchen so lange auf 220° erhalten, als noch Wasser sich abspaltet, und dann stärker erhitzt, so geht bei 258° ein hellgelbes Oel über, welchem sich jedoch sehr bald gefärbte Zersetzungsproducte beimischen. Zweckmässiger ist es, die Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen, weil dadurch die Ausbeute an farblosem Destillat vermehrt und die Bildung von Nebenproducten vermindert wird. So erhält man bei 42 mm Druck und 140—142° eine farblose Flüssigkeit, welche bald zu einer faserigen, halb durchscheinenden Krystallmasse erstarrt. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_7H_{13}NO$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.13	65.47	65.35	— pCt.
H	11.63	11.50	11.69	— >
N	10.85	—	—	10.98 >

Der neue Körper besteht also aus



Die Substanz schmilzt bei 68° (uncorr.) und besitzt einen eigenthümlichen, an Coniin erinnernden Geruch, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, kaltes Ligroïn ausgenommen, kann der Körper aus warmem Ligroïn in dünnen, glänzenden, wasserhellen Blättchen erhalten werden. Eine concentrirte, mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung giebt mit Goldchlorid ein sehr hygroskopisches Doppelsalz, welches sofort in ölige Tropfen zerfließt, danach im Vacuum wieder krystallinisch wird und sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst. Das Chloroplatinat zeigte ähnliche Eigenschaften wie das Goldsalz.

II. γ -Brompropylphtalimid und Natriumbenzylmalonester.

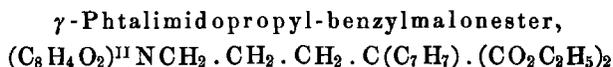
2.80 g (gegen 2.58 g) Natrium werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 30 g (gegen 28 g) Benzylmalonester¹⁾ vermischt, auf dem

¹⁾ M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 174.

Wasserbade bis zur vollkommenen Lösung erhitzt und mit 30 g (1 Mol.) gepulvertem γ -Brompropylphthalimid versetzt. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler fügt man Wasser hinzu, wobei das ausgefallene Bromnatrium wieder in Lösung geht, während das in Wasser unlösliche Reactionsproduct beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Letztere wird gewaschen und auf Thonplatten an der Luft getrocknet. In der alkoholischen Mutterlauge ist neben unverändertem Benzylmalonester nur noch eine unbedeutende Menge derselben Substanz enthalten. Die Krystallmasse liefert, mit kaltem Aether ausgewaschen, ein schneeweißes Krystallpulver, welches nicht von Wasser, schwer von Aether und kaltem Alkohol, leicht von kochendem gelöst wird. Nach mehrfacher Krystallisation aus 90 procentigem Alkohol gewinnt man den Körper in platten Prismen. Sie schmelzen bei 108 bis 110° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Aus den Analysen

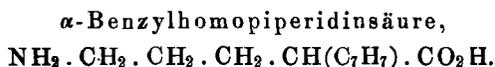
Ber. für $C_{25}H_{27}NO_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.65	68.68	— pCt.
H	6.18	6.36	— »
N	3.20	—	3.47 »

folgt, dass



vorliegt.

Spaltung des γ -Phtalimidopropyl-benzylmalonesters. 6 g des Esters werden mit 30 g Salzsäure vom spec. Gewichte 1.13 im Rohr 190—195° während 4—5 Stunden erhitzt. Auf der Oberfläche des entstandenen Krystallbreis im Rohre schwimmt Chloräthyl als leicht bewegliche Schicht. Die Behandlung des Productes geschieht ebenso wie oben bei der Aethylverbindung angegeben. Die von der Phtalsäure abgelaufenen Filtrate werden auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein syrupdicker, braungefärbter Rückstand verbleibt, der mit einigen Tropfen Wasser angerührt, plötzlich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieses Chlorhydrat wird in der oben angegebenen Weise in die freie Base verwandelt. Die resultirende Masse ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht löslich in kochendem Wasser. Die heiss filtrirte wässrige Lösung krystallisiert sehr bald und setzt nach vollständigem Abkühlen ein fein krystallisirtes Pulver ab, welches bei 195—196° unter Aufschäumen schmilzt. Die Analysen deuten auf



Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	69.56	69.51	— pCt.
H	8.21	8.50	— »
N	6.76	—	7.09 »

Das Chlorhydrat der α -Benzylhomopiperidinsäure giebt mit Goldchlorid ein Chloroaurat, $C_{12}H_{17}O_2N \cdot HAuCl_4$, das in kleinen citronengelben, länglichen Prismen mit pyramidenförmigen Endflächen krystallisirt und bei $102-103^\circ$ ohne Zersetzung schmilzt; es ist wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich:

Ber. für $C_{12}H_{18}NO_2AuCl_4$		Gefunden	
Au	36.03	35.86 pCt.	

2) Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_6$, ist ein mikroskopisch feines Krystallpulver, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, und löst sich schwer in Wasser; unlöslich ist es dagegen in Alkohol und Aether.

Ber. für $(C_{12}H_{18}O_2N)_2PtCl_6$		Gefunden	
Pt	23.57	23.56 pCt.	

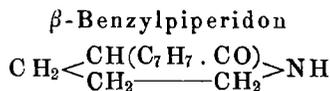
Erhitzt man α -Benzylhomopiperidinsäure in einem Kölbchen, so schmilzt sie, wie bereits angegeben, unter Wasserabgabe zusammen; erhöht man die Temperatur um circa 20° , bis kein Wasser mehr entweicht, so geht bei stärkerem Erhitzen oberhalb der Thermometergrenze eine durch Zersetzungsproducte braungefärbte, empyreumatisch riechende Flüssigkeit über. Nach dem Erkalten nimmt sie eine strahlig krystallinische Structur an. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet sie schöne, perlmutterglänzende, ausserordentlich dünne Blättchen, die bei $117-118^\circ$ schmelzen.

Dieselben lösen sich nicht in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, wobei sie zuvor schmelzen, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$		Gefunden	
		I.	II.
C	76.19	76.19	— pCt.
H	7.94	8.39	— »
N	7.41	—	7.71 »

Der erhaltene Körper ist somit als



anzusprechen. Er giebt in salzsaurer Lösung 1) mit Goldchlorid ein Chloroaurat in Form von Oeltröpfchen, die bald zähe werden; 2) mit Platinchlorid eine Chloroplatinat, das sich ähnlich wie das Goldsalz

verhält; beide sind in Alkohol und Aether leicht löslich; 3) mit pikrinsaurem Natron ($\frac{1}{10}$ normal) ein aus kleinen, glänzenden, derben Krystallen bestehendes Pikrat, $C_{12}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$;

Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O_8$		Gefunden	
		I.	II.
C	51.70	51.53	— pCt.
H	4.31	4.32	— »
N	13.40	—	13.49 »

Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei circa 150° .

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, das β -Benzylpiperidon zu reduciren.

Die Nitroverbindung desselben Körpers entsteht in folgender Weise. Giebt man zu einer Auflösung von β -Benzylpiperidon in verdünnter Schwefelsäure Kaliumnitritlösung in kleinen Portionen, so sammelt sich an der Oberfläche eine gelbgefärbte Oelschicht, die nach dem Erkalten erstarrt. Nach Ausschütteln mit Benzol und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man schöne, längliche Prismen, die bei 61.5 — 62.5° schmelzen und gegen 100° eine Zersetzung erleiden; sie sind unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in kaltem Alkohol und Aether und zeigen die Liebermann'sche Reaction. Der Analyse zufolge ist der Körper das Nitrosamin, $C_{12}H_{13}O.N.NO$.

Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_2$		Gefunden
N	12.84	13.01 pCt.

Verhalten des Nitrosamins gegen Natronlauge.

Versetzt man die Nitroverbindung des β -Benzylpiperidons mit kalter Natronlauge im Ueberschuss, so entweicht unter lebhaftem Aufbrausen der gesammte Stickstoff. Unter Benutzung des Schiff'schen Apparates wurde nämlich

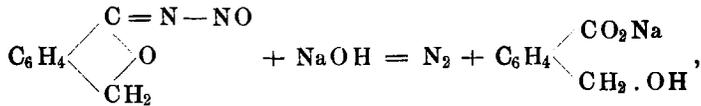
gefunden	berechnet für N_2
13.96	12.84 pCt.

Die nach dem Entweichen des Stickstoffs verbliebene alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; es schieden sich hellgelbe Oeltröpfchen aus, welche durch Ausschütteln mit Aether gesammelt, eine dicke, etwas braungefärbte, stark saure Flüssigkeit bildeten. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt durch Kochen mit Barytwasser u. s. w. ein gummiähnliches Baryumsalz, welches schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser ist.

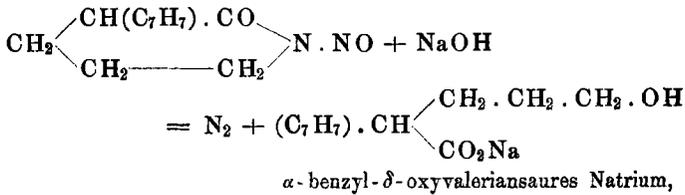
Wird das Oel im Kölbchen erhitzt, so entweicht zunächst Wasser. Bei stärkerem Erhitzen destillirt oberhalb 360° ein farbloses Oel (A), dessen Dämpfe einen ausgeprägten Geruch nach Kampher und Pfeffermünz besitzen. Das flüssige Destillat selbst riecht schwächer und

reagirt neutral. In dem Kölbchen bleibt ein schwarzbraunes Harz zurück.

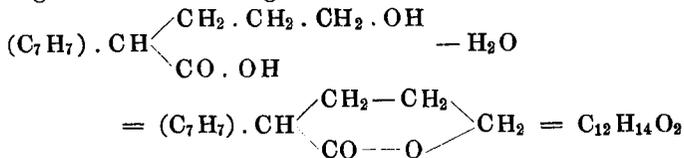
Durch sein Verhalten gegen Natronlauge erinnert das Nitroso- β -benzylpiperidon an das von C. Graebe ¹⁾ untersuchte Nitrosophthalimidin. Letzteres wird bekanntlich durch Natronlauge nach der Gleichung:



in Stickstoff und *o*-oxymethylbenzoesäures Natrium zerlegt; aus diesem Natriumsalz entsteht durch verdünnte Salzsäure je nach der Temperatur entweder die freie Säure oder ihr Anhydrid (Phtalid). Man dürfte hiernach erwarten, dass Nitroso- β -benzylpiperidon mit Natronlauge nach folgender Gleichung reagirt hatte:



und dass die aus dem Natriumsalz gewonnene δ -Oxysäure durch Erhitzen gemäss der Gleichung:



in α -Benzyl- δ -valerolacton, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, übergegangen sein würde. In der That wurden bei der Analyse des Oels (A) die für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ berechneten Werthe gefunden:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.79	75.66	75.48 pCt.
H	7.37	7.61	7.56 »

Dieser Körper soll weiter untersucht werden.

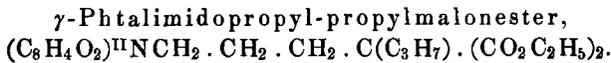
3. γ -Brompropylphtalimid und Natriumpropylmalonester.

2.5 g (gegen 2.28 g; theoretische Menge) Natrium werden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 22 g (gegen 20 g; theoretische Menge) Propylmalonester ²⁾ versetzt. Zu der heissen klaren

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2599.

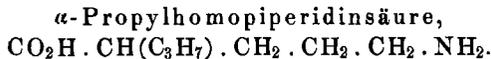
²⁾ E. v. Rudzinsky (Inaug.-Diss., Würzburg 1879). Neues Handwörterbuch der Chemie 4, 238.

Flüssigkeit werden 26.53 g (1 Mol.) gepulvertes γ -Brompropylphthalimid gegeben. Schon bevor sich Alles beim Kochen auf dem Wasserbade gelöst hat, beginnt die Flüssigkeit durch Bromnatrium sich zu trüben. Nach 4 stündigem Kochen wird der Alkohol und unveränderter Propylmalonester mit Wasserdämpfen übergetrieben. Beim Erkalten sammelt sich ein schweres Oel am Boden des Destillirkolbens an, welches mit Aether aufgenommen wird; nach Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches über Nacht zu einem festen, gelblichen Krystallkuchen gesteht. Aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt stellt er längliche Prismen dar, die bei 57° (uncorr.) schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Analyse nach erwies sich der Körper als:



Berechnet für $C_{27}H_{27}O_6N$		Gefunden	
		I.	II.
C	64.78	65.03	— pCt.
H	6.91	7.20	— »
N	3.60	—	3.91 »

Zur Spaltung von γ -Phtalimidopropyl-propylmalonester werden 5 g des Esters mit 25 g Salzsäure vom spec. Gewichte 1.13 4 Stunden auf 190° erhitzt. Der Rohrinhalt wird in derselben Weise verarbeitet, wie unter 1. angegeben worden ist. Die gesammelten Filtrate hinterlassen auf dem Wasserbade eingedampft ein krystallinisches, sehr hygroskopisches Chlorhydrat. Die daraus in üblicher Weise (s. o.) gewonnene, freie Amidosäure bleibt beim Einengen ihrer Lösung auf dem Wasserbade in gelbgefärbten Krystallkrusten zurück, die sich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol und leicht in Wasser lösen. Eine concentrirte wässrige Lösung derselben Substanz wird mit Alkohol-Aether bis zur beginnenden Trübung gemischt: nach einigen Wochen hatten sich sehr schöne circa 2 mm grosse, wasserhelle Krystalle abgesetzt, die bei 186° (uncorr.) unter Aufschäumen und theilweiser Zersetzung schmolzen. Der Analyse zufolge ist der Körper:



Berechnet für $C_8H_{17}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.38	60.34	— pCt.
H	10.69	10.81	— »
N	8.80	—	8.80 »

Ihr Chlorhydrat giebt mit Goldchlorid einen schmierigen Niederschlag, der nicht krystallinisch erstarrt; mit Platinchlorid das Chloro-

platinat $(C_8H_{17}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ in gelblichen, dünnen Blättchen, die nicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind und bei $206—209^{\circ}$ unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(C_8H_{18}O_2N)_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 26.71	26.58 pCt.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Tenne, Custos an der hiesigen mineralogisch-petrographischen Sammlung, verdanke ich die folgende krystallographische Untersuchung der α -Propylhomopiperidinsäure.

»Krystalssystem: Monoklin.

Krystallographische Constanten:

$$\beta = 99^{\circ} 41' 50''.$$

$$a : b : c = 1.04145 : 1 : ?.$$

Auftretende Formen:

$$m = \infty P (010) (a : b : \infty c).$$

$$c = \infty P (001) (\infty a : \infty b : c).$$

Flächenbeschaffenheit, Spaltbarkeit: Die Flächen des Prisma, welches allein neben der Basis an den mir übersandten Krystallen auftritt, sind verhältnissmässig ebenflächig gegenüber der sehr stark gekrümmten Basis. Auf dem Reflexionsgoniometer sind aber doch neben dem Hauptreflex stets mehrere Nebenreflexe zu beobachten, welche die sichere Messung des Prismenwinkels erschweren. Von der natürlichen Fläche der Basis ist kein Reflex zu erhalten, doch geht derselben eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel, mit welcher die Winkel von den Prismenflächen zur Basis gemessen werden konnten. Als Werthe ergaben die Winkel:

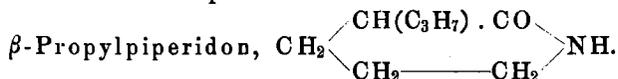
$$m : m = 110 : 110 = 88^{\circ} 30' \text{ (Mittel aus den Messungen an verschiedenen Krystallen.)}$$

$$m : c = 110 : 001 = 96^{\circ} 45'.$$

Optisches Verhalten: die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoïd, eine Axe tritt am Rande des Gesichtsfeldes auf, wenn der Krystall senkrecht zur Basis im convergenten Lichte beobachtet wird. Ein Präparat senkrecht zu einer der Mittellinien anzufertigen misslang wegen der ausgezeichneten, oben erwähnten Spaltbarkeit.«

Erhitzt man α -Propylhomopiperidinsäure im Kölbchen, so beginnt bei ihrem Schmelzpunkte (186°) die Abspaltung von Wasser. Um die Wasserabgabe zu vervollständigen, wird die Temperatur bis auf 200° erhöht. Wenn die Masse ruhig fliesst, steigert man die Temperatur, worauf bei 274° eine durch Zersetzungsproducte schwach braungefärbte Flüssigkeit übergeht, die nachher zu einer blättrig-krystallinen Masse erstarrt. Wird die Destillation bei 40 mm Druck aus-

geführt, so geht schon bei 156° ein gelbgefärbtes Product über, das bald zu verfilzten, weichen, glänzenden Nadeln erstarrt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus 30 Theilen kochenden Ligroins; die noch warm filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet allmählich flache, schneeähnliche Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln und schmelzen bei 59° (uncorr.). Der Analyse nach ist der Körper:



Berechnet für C ₈ H ₁₅ NO		Gefunden		
		I.	II.	
C	68.09	67.83	—	pCt.
H	10.64	10.79	—	»
N	9.93	—	10.32	»

β -Propylpiperidon giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein äusserst hygroskopisches Doppelsalz in gelblichen Oeltröpfchen, die im Vacuum oder nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure eine blättrige Structur annehmen, in freier Luft jedoch sofort zerfliessen; mit Platinchlorid erhält man eine Trübung, wonach das entstandene Doppelsalz sich als eine ölige Substanz ausscheidet, die erst nach längerem Stehen im Vacuum etwas erstarrt, in freier Luft jedoch ziemlich schnell zerfliesst. Die beiden Salze sind ausserdem leicht löslich in Alkohol und Aether.

607. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Oxysäuren und deren Ester II.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCIV.]

(Eingegangen am 20. December.)

In einer kurzen Mittheilung über den gleichen Gegenstand¹⁾ haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Oxyisobuttersäure und auf Mandelsäure beschrieben und gezeigt, dass hierbei zwei Körper erhalten werden, welche die Zusammensetzung des α -Oxyisobuttersäure-resp. Mandelsäurephenylhydrazids besitzen, sich aber insofern nicht wie wahre Phenylhydrazide verhalten, als sie weder von Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2924.