

als Glimmer, in welchen die Alkalimetalle durch Wasserstoff ersetzt sind. — Während geglühte Magnesia im Chlorwasserstoffstrome bei etwa 400° vollständig zu Magnesiumchlorid wird, schreitet die Umwandlung des Brucites nicht nur langsamer vor, sondern konnte selbst bei 500° nicht zu Ende gebracht werden.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Einwirkung der Nitrile auf organische Säuren** von Charles E. Colby und Frank D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* XIII. 1—12). Die Einwirkung von Formonitril, Acetonitril und Propionitril auf Essigsäure ist zuerst von Gautier (*Zeitschr. f. Chem.* 1869, 127) untersucht worden. Diese Versuche sind zum Theile von dem Verfasser wiederholt und verallgemeinert worden. Acetonitril und Essigsäure werden durch mehrstündiges Erhitzen auf 250°, wie Gautier gefunden, zu Diacetamid vereinigt. Acetonitril und Benzoesäure, acht bis fünfzehn Stunden auf 260° und darüber erhitzt, vertauschen die Carbonyl- und Cyangruppe, so dass bis zu 70 pCt. der berechneten Menge Benzonitril gefunden wurden. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Acetobenzamid erklären sich die Verfasser durch die Einwirkung der entstandenen Essigsäure auf Benzonitril. — Acetonitril und Phenylelessigsäure bilden Diphenyldiacetamid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \end{matrix}$   $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$ . Schmp. 192°. Weil dabei auch Essigsäure beobachtet wurde, nehmen die Verfasser an, dass nach Austausch der Carboxyl- und Cyangruppe das entstandene Benzylcyanid mit unveränderter Phenylelessigsäure zu Diphenyldiacetamid sich vereinigt habe. — Acetonitril und Phenylpropionsäure wirken bei 250° aufeinanderunter Bildung von Essigsäure und Phenylpropionitril. Kein secundäres Amid entsteht daneben. — Nach Gautier wirkt Propionitril auf Essigsäure unter Bildung von Diacetopropiondiamid  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\text{NH}_2$  (Schmp. 68°); die Verfasser aber fanden als Reactionproduct das bei 86° schmelzende Acetopropionamid. — Propionitril und Propionsäure liefern weisse, bei 152° schmelzende Nadeln, vermuthlich von Dipropionamid. — Benzonitril und Essigsäure bilden Acetobenzamid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , welches bei 115° schmilzt. Aus Benzonitril und Phenylelessigsäure scheint Phenylacetobenzamid hervorzugehen. Benzonitril und Phenylpropionsäure gaben

nach zwölfstündigem Erhitzen, zuletzt bis 260°, Phenylpropionbenzamid, welches in weissen bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 280° hatte ein Austausch der Cyangruppe gegen die Carboxylgruppe stattgefunden, wie durch das Auftreten von Benzoëssäure und Phenylpropionitril in ansehnlichen Mengen angezeigt wurde. — Phenylacetonitril und Essigsäure geben Diphenyldiacetamid, Phenylacetonitril und Benzoëssäure: Phenylacetobenzamid. — Aus diesen und einer Anzahl anderer Versuche ergibt sich als Regel: 1. Nitrile und Säuren der fetten Reihe vereinigen sich zu secundären Amiden. 2. Nitrile aus der fetten Reihe vertauschen mit aromatischen Säuren die Cyangruppe gegen die Carboxylgruppe. 3. Aromatische Nitrile und Fettsäuren geben gemischte secundäre Amide. 4. Nitrile und Säuren der aromatischen Reihe geben secundäre Amide.

Schertel.

**Umwandlung des Isobutylchlorids bei Gegenwart von wässerigem Ammoniak im geschlossenen Gefässe bei 100°.** Einfluss der Zeitdauer und wachsender Mengen von Ammoniak, von H. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 693). (Siehe auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 689 u. 731.) Bei diesen Versuchen wurde Isobutylchlorid mit 2 bis 15 Mol. Ammoniak in wässriger Lösung zwei bis vier Tage lang bei 100° in Berührung gelassen und die Mengen Isobutylamin und Diisobutylamin bestimmt. Die Resultate zeigen, dass ein Ueberschuss von Ammoniak zu Anfang keineswegs immer die Bildung des primärenamins unter Ausschluss der übrigen begünstigt; dagegen befördert er beträchtlich die Umwandlung des Aethers in Amine.

Schertel.

**Ein neues Alkaloïd in Tylophora asthmatica**, von David Hooper (*Pharmac. Journ.* [3] No. 1073 und 617.) Aus dem alkoholischen Auszuge der Wurzel von Tylophora asthmatica wurde ein krystallisirbares Alkaloïd gewonnen, welches von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst wird, die sodann in Roth, Grün und zuletzt in Indigoblau übergeht. Von Salpetersäure wird es purpurroth gefärbt. In Salzsäure löst es sich mit gelber, in Fröhde's Reagens mit saftgrüner Farbe. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat bildet es eine violettbraune Flüssigkeit. Verfasser schlägt für die Substanz den Namen Tylophorin vor.

Schertel.

**Einwirkung des aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelten Gases auf *p*-Oxybenzoëssäure**, von Edgar F. Smith (*Chem. News* 62, 289.) Die ätherische Lösung des *p*-Oxybenzoëssäureäthylesters (Schmp. 112.5° C.) wurde kalt mit dem aus Arsenigsäure und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase behandelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, erstarrte der Rückstand nach einigen

Stunden krystallisch und lieferte bei der Krystallisation aus Alkohol lange rothe Nadeln, die bei 69—70° schmolzen. Dieselben sind mit dem von Barth dargestellten Nitroparoxybenzoësäureäthylester identisch. Durch Verseifung wurde daraus Nitroparoxybenzoësäure vom Schmelzp. 184°—185° erhalten, welche mit der von Griess (*diese Ber.* XX, 480) beschriebenen identisch sich erwies. Die Säure krystallisirt wasserfrei, ihr Natriumsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung in schön rothen, zu Bündeln vereinigten Nadeln aus. Das Amid der Säure (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)OH . CONH<sub>2</sub>) besteht aus orangegelben Büscheln und schmilzt bei 160°—161°. — Nach früheren Versuchen des Verfassers liefert Salicylsäuremethylester bei gleicher Behandlung die Aether der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metanitrosalicylsäure, während aus dem Aethyl-ester der *m*-Oxybenzoësäure unter gleichen Umständen die Aether der  $\beta$ -Nitrometoxybenzoësäure (Schmp. 230° C) und Trinitrometoxybenzoësäure (Schmp. 111°) hervorgingen.

Schertel.

**Bemerkung über die Darstellung der  $\beta$ -Ketonsäureester,** von J. Hamonet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 23.) Gegen eine Bemerkung von Bouveault, das vom Verfasser ausgearbeitete Verfahren (*diese Berichte* XXII, Ref. 766) führe nur zu Aethern der allgemeinen Formel  $R-CH_2-\overset{CO}{\underset{R'}{>}}CH-COOR''$ , wird ausgeführt, dass diese Aether durch aufeinander folgende Behandlung mit Natrium und mit einem Alkyljodid in Verbindungen der Formel  $R-CH_2-\overset{R''}{\underset{R'}{>}}C-COOR$  verwandelt werden können.

Schertel.

**Ueber ein rothes Sediment, welches sich in einer Raffinose-**lösung gebildet hat, von F. G. Wiechmann (*Chem. News* 63, 5). Bei Verarbeitung eines Rohzuckers wurde aus einer mit Bleiessig gefällten und, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, durch Blutkohle gereinigten und neutralisirten Lösung ein schöner rother Niederschlag erhalten, welcher im reflectirten Lichte einen smaragdgrünen Schein zeigte. Das Sediment vermehrte sich etwas beim Stehen und die Lösung wurde dunkel und zeigte grüne Fluorescenz. Der Niederschlag war nur in concentrirten Mineralsäuren löslich; er konnte seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden.

Schertel.

**Ueber Cumaron,** von A. L. Dohme (*Americ. Chem. Journ.* 13, 29—33). Cumaron (Fittig und Ebert *diese Berichte* XVI, 413, Krämer und Spilker ebenda XXIII, 78) wird weder von Anilin noch von Ammoniak selbst bei 280° im geschlossenen Rohre angegriffen; ebenso widersteht das Monobromcumaron den beiden Agentien. Phosphorpentachlorid wirkt bei 175° im geschlossenen Rohre nur

chlorirend auf Cumaron, indem Monochlor- und Dichlorcumaron entstehen. Auch dem Monochlorcumaron vermag Phosphorpentachlorid selbst bei 275° das Sauerstoffatom nicht zu entziehen. Als Reactionproduct entsteht nur Dichlorcumaron. Phosphorpentasulfid scheint auf Cumaron tiefer einzuwirken. Das Studium der Reaction wird vorbehalten.

Schertel.

**Ueber Benzochinoncarboxylsäuren**, von Julius Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 13, 38—42). *p*-Dichlorchinondimalonsäureester,  $C_6Cl_2O_2(CH < \begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix} )_2$ . 1 Mol. Chloranil in trockenem Benzol wird mit 4 Mol. Natriummalonsäureester, welcher in absolutem Alkohol gelöst ist, versetzt. Die Reaction tritt sofort in der Kälte ein. Man erhält aus der Benzollösung ein dunkles Oel, aus welchem sich auf Zusatz von wenig kaltem Alkohol gelbe Nadeln absetzen, welche die Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}Cl_2O_{10}$  haben. Die Ausbeute beträgt nur 10 Procent der theoretischen. Der Aether ist in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol schwer, in Chloroform oder heissem Alkohol leicht löslich. In Kali- oder Natronlauge löst er sich mit der Farbe des Kaliumpermanganates. Durch wässrige Schwefligsäure wird er in *p*-Dichlorchinondimalonsäureäther,  $C_6(OH)_2Cl_2(CH < \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix} )_2$  verwandelt. Derselbe bildet weisse Nadeln, die bei 160—161° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und mit fixen Alkalien eine violette Lösung bilden. Von alkoholischem Ammoniak wird es in der Kälte mit dunkelblauer Farbe aufgenommen, welche in dunkelgelb übergeht. Die Lösung enthält dann *p*-Diamidochinondimalonsäureester,  $C_6(NH_2)_2O_2(CH < \begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix} )_2$ . Derselbe wird in rothen Nadeln erhalten, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und in stark abgekühlte verdünnte Schwefelsäure gießt. Sie schmelzen bei 159—160° und sind in Alkalien, nicht aber in Säuren löslich. Wird Dichlorchinondimalonsäureester in einem Ueberschusse verdünnter Natronlauge suspendirt und wenige Minuten nach rasch erfolgter Lösung in kalte Schwefelsäure gegossen, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher aus Aceton oder Alkohol in dunkelrothen Tafeln krystallisirt. Dieselben sublimiren ohne zu schmelzen mit nur leichter Zersetzung. Sie zeigen die Zusammensetzung des *p*-Chlorhydroxychinons,  $C_6(OH).H_2ClO_2$ . Sonach wird bei der Verseifung die Malonsäuregruppe durch Wasserstoff ersetzt. Lässt man die alkalische Lösung des Dichlorchinondimalonsäureesters eine Stunde stehen und erwärmt man sie dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so werden beide Chloratome durch Hydroxygruppen ersetzt und aus der Lösung erhält man *p*-Dihydroxy-

chinon identisch mit dem von Löwy (*diese Berichte* XIX, 2385) und Nietzki (*diese Berichte* XXI, 2374) beschriebenen. Daraus erhellt, dass die beschriebenen Verbindungen *p*-Derivate des Benzols sind. Hermann's Verfahren zur Darstellung des Dibromchinonterephthalsäureäthers (*diese Berichte* XIX, 2234) ist vom Verfasser dahin vereinfacht worden, dass er Succinylobernsteinsäureester in trockenem Chloroform löst und Brom im Verhältnisse gleicher Moleküle allmählich zufügt. Die Chloroformlösung wird dann mit wässriger Schwefligsäure ausgeschüttelt, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Der rohe Dihydroxyterephthalsäureester wird in warmem Eisessig gelöst, mit Wasser, 5—10 pCt. vom Gewichte des Eisessigs, versetzt, weitere drei Äquivalente Brom zugegeben, und die Mischung über Nacht in verschlossenen Flaschen stehen gelassen. Dibromchinonterephthalsäureester scheidet sich in Krystallen aus und weitere Antheile können aus der Lösung durch allmähliche kleine Zusätze von Wasser gefällt werden. Etwa noch unveränderter Dihydroxyterephthalsäureester wird durch Auflösen in heissem Eisessig und Zusatz von Wasser und etwas Brom nach dem Erkalten entfernt. Die Methode lieferte 84 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Schertel.

**Ueber Holzzucker (Xylose) und Holzgummi (Xylan),** von E. W. Allen und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 289 — 306). Die wesentlichen Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind von den Verfassern bereits in *diesen Berichten* XXIII, 137, mitgetheilt worden. Nachzutragen ist, dass aus Rübenschneitzeln durch Behandlung mit Natron kein Holzgummi, sondern augenscheinlich Scheibler's *m*-Pektinsäure erhalten wurde, welche bei der Hydrolyse Arabinose (nicht Xylose) lieferte. Verfasser besprechen schliesslich das Verhalten des Holzgummis (Xylans) zur Ligninreaction (rothe Phloroglucin-Salzsäure-Reaction).

Gabriel.

**Ueber Xylonsäure,** von E. W. Allen und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 306 — 314). In analoger Weise, wie man Arabinose in Arabonsäure überführt, haben die Verfasser Xylose mit Bromwasser oxydirt und dabei eine mit obiger Säure isomere Substanz, die Xylonsäure, erhalten. Letztere war nicht krystallinisch zu gewinnen, lieferte aber das in viereckigen Plättchen krystallisirende Salz  $(C_5H_9O_6)_2Sr + 8\frac{1}{2}H_2O$ , welches an der Luft verwittert unter Abgabe von  $2\frac{1}{2}H_2O$  und  $(\alpha)_D = +12^{\circ}.14'$  zeigt (arabonsaurer Strontian enthält dagegen  $5H_2O$  und besitzt  $(\alpha)_D = +1^{\circ}.96'$ ). Die freie Arabonsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Xylonsäure, dass sie (die Arabonsäure) ihre anfänglich geringe Linksdrehung nicht in Rechtsdrehung verwandelt, sondern im Gegentheil sehr verstärkt.

Gabriel.

**Zur Oxydation der Gallussäure**, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 260, 337—348). Zur Oxydation der Gallussäure werden 1.5 k Kupfervitriol in 3 l kochendem Wasser mit 150 g Gallussäure in 1 l kochendem Wasser versetzt, hierzu allmählich 1800 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1.28 hinzugefügt und  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Den anfangs entstandenen dunkelbraunen Brei, welcher sich schliesslich in einen rothen Niederschlag verwandelt, filtrirt man ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und dampft es ein, wonach sich in dem Destillate Essigsäure und Brenztraubensäure in geringen Mengen nachweisen lassen. Die eingeeengte Lösung wird nach Entfernung der Hauptmasse des Glaubersalzes mit Essigester ausgezogen und der nach dem Verdunsten des letzteren verbliebene Syrup in Wasser gelöst und sodann mit Calciumcarbonat resp. -oxyd in der Kälte neutralisirt, wobei man lösliche (A.) und unlösliche Kalksalze erhält. Aus den unlöslichen Kalksalzen wurden durch Zerlegung mit Salzsäure zwei Säuren: Oxalsäure und Galsäure gewonnen. Letztere ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, kaum löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und zwar mit brauner Farbe, und scheidet sich aus dieser Lösung nicht beim Erkalten, sondern auf Zusatz von Mineralsäuren wieder ab; sie ist dunkel gefärbt, verkohlt beim Erhitzen unter Rauchbildung und hat die Formel  $C_{14}H_{12}O_{13}$  oder  $C_{14}H_{14}O_{13}$ ; ihren Derivatn liegt wahrscheinlich die Formel  $C_{14}H_{10}O_{12}$  oder  $C_{14}H_{12}O_{12}$  zu Grunde; die Säure ist, wie das Baryt- und Bleisalz zeigen, dreibasisch. Eine wässrige Galsäurelösung giebt mit Brom je nach den Versuchsbedingungen entweder  $C_{14}H_8Br_2O_{12} + 4aq$ , ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver, oder eine hellgelbe, tetrabromirte Galsäure. — Aus der oben (bei A) erwähnten Kalksalzlösung scheidet sich beim Kochen ein Kalksalz ab, welches beim Erkalten der Lösung zum grössten Theile wieder verschwindet. Im Wesentlichen dasselbe Salz verbleibt beim Austrocknen der Lösung; dasselbe konnte dem hohen Kalkgehalte zufolge nur im Sinne etwa der Formel  $CO_2H.C.( : CH.CH_2.OH ). CH_2.CO.CO_2H$  in Beziehung zur Gallussäure gebracht werden. Werden die Salze mit Schwefelsäure zerlegt, die Lösung zur Entfernung der flüchtigen Säuren gekocht und dann wiederholt mit Aether ausgezogen, so nimmt dieser eine zähe, an der Luft zerfliessende Säure auf, welche die Formel  $C_4H_4O_3$  und zwar anscheinend =  $CH_2 . CH_2 . CO . CO . O$  besitzt.

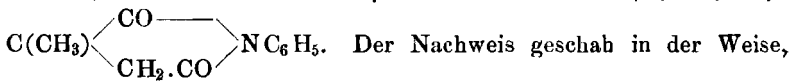
Wird die Säure nämlich erhitzt, so gehen zunächst Stoffe, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren, dann Brenztraubensäure über; ferner giebt die Säure eine rothgelbe Verbindung mit Phenylhydrazin. Das Kalksalz,  $C_8H_6CaO_6$ , bildet eine unlösliche Modification mit  $2H_2O$  und eine lösliche mit  $2\frac{1}{2}H_2O$ ; auch das Barytsalz,  $C_8H_6BaO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , hat wie das Kalksalz die Eigenschaft, sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung abzuschneiden.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Dioxyweinsäure, Benzil und Benzoïn, von Richard Anschütz und Hugo Geldermann (*Lieb. Ann.* 261, 129—138). Freie Dioxyweinsäure liefert mit Harnstoff Hydantoin (*diese Berichte* XXII, Ref. 819), wobei ihre Doppelketonnatur ganz in den Hintergrund tritt. Verfasser haben deshalb den Dioxyweinsäureester, welchen sie aus dem Natriumsalz, Alkohol und Salzsäuregas zwar nicht in ganz reinem Zustande als dickliche Flüssigkeit erhalten, aber mit Sicherheit durch Ueberführung in das Phenylhydrazinderivat (= Diphenylizindioxyweinsäureester,  $C_{20}H_{22}N_4O_4$ , canariengelbe Krystalle vom Schmp. 120 bis 121°) nachweisen konnten, mit Harnstoff in Reaction gebracht, indem sie beide Körper in Alkohol lösten und eindampften. Das Reactionproduct ist das Dicarbamid des Dioxyweinsäureesters,  $C_{10}H_{14}N_4O_5$ , krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Zersetzungspunkt 245° und bildet mit Natronlauge das Salz  $C_6H_4N_4O_6Na_2$ . — Aus Thiocarbamid und Dioxyweinsäure entstehen nach vorläufigen Versuchen zwei Körper. — Benzil und Dioxyweinsäure geben, wenn man sie in Alkohol 3—4 Stunden allmählich auf 170—175° erhitzt, Krystalle von  $C_{16}H_{14}N_4O_2$ , welche sich in Alkohol usw. fast gar nicht lösen und noch nicht bei 260° zerfallen. — Aus Benzil und Thiocarbamid entsteht unter ähnlichen Bedingungen bei 145° eine sehr schwer in Alkohol lösliche Verbindung  $C_{16}H_{14}N_2S_2$ , welche bei 300° zerfällt. — Harnstoff und Benzoïn reagiren in Alkohol bei 165° nach der Gleichung  $C_{14}H_{12}O_2 + CN_2H_4O = 2H_2O + C_{15}H_{12}N_2O$ , d. h. unter Bildung eines Körpers, welcher  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -amidooxazol,  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \begin{array}{l} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{N} \\ \text{---} \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot O \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH_2 \end{array}$ , sein könnte, aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirt und noch nicht bei 260° zerfällt. Aus Thioharnstoff und Benzoïn wird auf analoge Weise bei 145° eine entsprechende Schwefelverbindung  $C_{15}H_{14}N_2S$  gewonnen, welche oberhalb 220° zerfällt, jedoch völlig verschieden ist von Hubacher's  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -amidothiazol (*diese Berichte* XXIII, Ref. 737).

Gabriel.

Ueber das vermeintliche N-Phenyl- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -oxy- $\beta$  $\alpha_1$ -Dimethyl- $\beta_1$ -tetrahydropyridincarbonsäurelacton, ein Beitrag zur Kenntniss von  $\beta$ -Anilidobrenzweinanil, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 261, 138—151). Verfasser zeigt, dass die erstgenannte Verbindung, welche nach Reissert beim Erhitzen der  $\beta$ -Anilidobrenzweinsäure,  $(C_6H_5NH)C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2COOH$ , neben Citraconanil entsteht, nicht anderes ist als  $\beta$ -Anilidobrenzweinanil,  $(C_6H_5NH) \cdot$

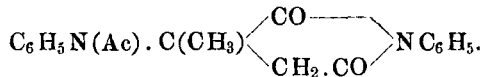


dass die fragliche Substanz in ihr Acetylproduct (Schmp. 168°) über-

geführt und dieses identificirt wurde mit einem  $\beta$ -Acetanilidobrenzweinanil, welches auf folgendem Wege bereitet war, der die Constitution zweifellos ergibt:  $\beta$ -Anilidobrenzweinsäure wurde durch Kochen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in  $\beta$ -Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid,  $C_6H_5N(Ac).C(CH_3)$

$\left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH_2.CO \end{array} \right\rangle O$ , (monosymmetrische Krystalle vom Schmp.  $136^\circ$  aus Aether) verwandelt, letzteres durch Anlagerung von Anilin in  $\beta$ -Acetanilidobrenzweinsäure,  $C_6H_5N(Ac).C(CH_3)$

$\left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ CH_2.CO.NHC_6H_5 \end{array} \right\rangle$ , (monosymmetrische Krystalle vom Schmp.  $140-141^\circ$  aus Aceton) übergeführt und diese durch Acetylchlorid zerlegt in Wasser und das bei  $168-169^\circ$  schmelzende asymmetrische  $\beta$ -Acetanilidobrenzweinanil,



Gabriel.

Untersuchungen über die Spaltungsproducte von  $\alpha$ -Oxysäuren, von H. v. Pechmann; I. Abhdlg.: Die Acetondicarbonsäure (*Lieb. Ann.* 261, 151—172).  $\alpha$ -Oxysäuren zerfallen durch gelindes Erwärmen mit reiner Schwefelsäure in Ameisensäure (bezw. Wasser und Kohlenoxyd) und eine ketonartige Substanz: so wird aus Citronensäure die Acetondicarbonsäure gewonnen nach der Gleichung:



(diese Berichte XVII, 2542). Verfasser bringt in vorliegender Abhandlung diejenigen Theile seiner Arbeit über die Acetondicarbonsäure, welche noch nicht anderweitig veröffentlicht sind (vergl. die früheren Arbeiten in diesen Berichten XIX, 1446, 2465, 2694; XX, 145, 2655; XXI, 2985).

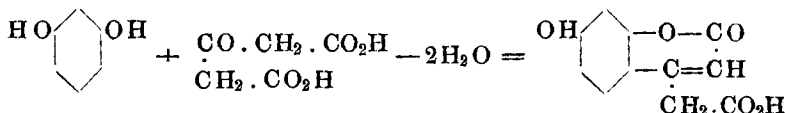
Zur Darstellung der Säure war Citronensäure durch Schmelzen bei  $145-150^\circ$  entwässert, nach dem Erstarren bis zu höchstens erbsengrossen Stücken zerkleinert, und in Mengen von 500 g in 4—6 Liter fassenden Kolben mit 500 g gewöhnlicher und 500 g rauchender, 12 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure übergossen, worauf lebhaftes Schäumen beginnt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Masse grossblasig wird, vorübergehend lebhafter aufschäumt und dann zusammensinkt, was gewöhnlich nach  $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$  Stunde eintritt. Die mit Eiswasser gekühlte gelbe Lösung wird unter Kühlung mit 600 g Eisstückchen und Wasser allmählich versetzt, wonach die



in Eiswasser stehende Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der gewünschten Säure erstarrt. Letztere wird in Spitzbeuteln abgepresst und auf Thon gestrichen (Ausbeute 500—600 g); in diesem Zustande hält sie zwar viel Wasser und Schwefelsäure zurück, ist aber in offenen Gefäßen über Schwefelsäure aufbewahrt haltbar und für die meisten Zwecke verwendbar. Zur Reinigung wird sie mit Aether aufgenommen, letzterer mit Chlorcalcium getrocknet und dann verdunstet, wobei sie in weissen Nadeln vom Schmp.  $135^{\circ}$  zurückbleibt. Sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, giebt mit Natriumnitrit Dinitrosoacetone, mit salzsaurem Phenylhydrazin farblose, zersetzliche Nadeln. Ihre Salze zerfallen leicht schon in der Kälte in Aceton und Carbonat.

Ihr Aethylester  $C_9 H_{14} O_5$ , aus der Säure und Alkohol mittelst Salzsäure bereitet (s. Orig.), siedet im luftverdünnten Raum fast unzersetzt nämlich bei  $169-174^{\circ}$  [50 mm] und bei  $195^{\circ}$  [130 mm], hat die Dichte 1.1130 bei  $17^{\circ}$ . Er löst sich in kohlen-sauren Alkalien und kann auf Grund dieser Eigenschaft vom Acetessigeste, mit welchem das Rohproduct verunreinigt ist, befreit werden; er enthält 4 successive durch Alkyle vertretbare Wasserstoffatome.

Die Rückbildung der Citronensäure aus Acetondicarbon-säure hat M. Dünschmann durch Addition von Blausäure und Verseifung des entstandenen Cyanhydrins bewerkstelligt. Als  $\beta$ -Keton-säure erleidet die Acetondicarbon-säure die typischen Spaltungen: 1. Ketonspaltung nämlich a) in Acetessigsäure(ester) und Kohlen-säure, wenn man das Monokaliumsalz des Acetondicarbonessigesters mit Wasser kocht; b) in Aceton und Kohlen-säure beim Erhitzen der Dicarbon-säure; 2. die Säurespaltung in Essigsäure und Malonsäure beim Kochen der Säure mit starkem alkoholischen Kali. Die Con-densation der Acetondicarbon-säure mit Resorcin durch con-centrirte Schwefelsäure führt nach der Gleichung:



zu  $\beta$ -Methylumbelliferoncarbon-säure ( $\beta$ -Umbelliferonessigsäure), zeigt also, dass bei der Synthese des  $\beta$ -Methylumbelliferons aus Citronensäure, Resorcin und Schwefelsäure (*diese Berichte* XIV, 2279) Acetondicarbon-säure intermediär auftritt. Die  $\beta$ -Umbelliferonessigsäure (seidenglänzende Nadeln, aus Wasser mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierend) schmilzt  $201-202^{\circ}$  unter Zerfall in Kohlen-säure und  $\beta$ -Methylumbelli-feron, (Schmp.  $185-186^{\circ}$ ) welches ebenfalls mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert. Phenylhydrazin und Acetondicarbonessigeste (je 1 Mol.) vereinigen sich unter Austritt von 1  $\text{H}_2\text{O}$  und 1  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  zu Methylphenylpy-razoloncarbonester  $C_{13} H_{14} N_2 O_3$  (aus Alkohol in Prismen vom

Schmp. 85°); die daraus durch Verseifung entstehende freie Säure  $C_{11}H_{10}N_2O_3$  (aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 134°) zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlensäure und Methylphenylpyrazolon (Schmp. 127°).

II. Abhandlung: **Ueber alkylsubstituirte Acetoncarbonsäuren**, von M. Dünschmann und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 261, 173—190). Der Acetondicarbonsäureester  $C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ , d. i. carboxäthylirter Acetessigester, zeigt doppelt so grosse Capacität als der Acetessigester, insofern sich an den beiden Methylenen 2 Metallatome resp. 4 Alkyle für Wasserstoff einführen lassen. Aus den substituirten Acetondicarbonestern werden durch Spaltung Substitutionsproducte resp. Homologe des Acetons erhalten. Von den dialkylirten Acetondicarbonestern entstehen nur die symmetrisch constituirten. Die aus den symmetrisch substituirten Alkylacetondicarbonestern erhaltlichen Säuren sind so beständig wie die Acetondicarbonsäure, während die den unsymmetrisch substituirten Estern entsprechenden Säuren nicht isolirbar sind. Durch Einführung zweier Säurereste in den Acetondicarbonester entstehen Pyronderivate.

Die von den Verfassern dargestellten Verbindungen des Acetondicarbonesters sind folgende:

1. Metallsalze:  $C_9H_{13}KO_5$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadelchen;  $C_9H_{13}K_2O_5$ , Krystallschuppen, zieht Kohlensäure an;  $(C_9H_{13}O_5)_2Cu$ , grüne Krystallbüschel.

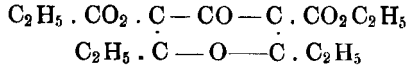
2. Aethylderivate. A) Ester. Sie werden analog den Alkylacetessigestern bereitet. Aethylacetondicarbonester,  $C_{11}H_{18}O_5$ , vom Sdp. 207° bei 120—130 mm; der entsprechende  $\alpha\alpha_1$ -Diäthylester,  $CO(CH[C_2H_5]CO_2C_2H_5)_2$ , siedet bei 216° [130 mm]; der Triäthylester,  $C_{15}H_{28}O_5$ , siedet bei 223—224° [130 mm], der Tetraäthylester bei 231—232° [130 mm]. B). Die Säuren werden am zweckmässigsten in der Weise aus den vorgenannten Estern erhalten, dass man letztere mit überschüssigem alkoholischen Kali 1—2 Tage stehen lässt, wobei sich die Kaliumsalze in Krusten abscheiden; aus diesen konnten abgeschieden werden die  $\alpha\alpha_1$ -Diäthylsäure,  $C_9H_{14}O_5$ , (Nadeln vom Schmp. 112°) und die Tetraäthylsäure,  $C_{13}H_{22}O_5$  (Warzen vom Schmp. 70°); beide sind wasserlöslich.

3. Methylderivate. Mono- resp. dimethylirter Acetondicarbonester siedet bei 225° resp. bei 255—266°. Letzterer giebt bei der Spaltung mit kochender verdünnter Schwefelsäure Diäthylketon,  $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ , wodurch bewiesen ist, dass die beiden in den Acetondicarbonester eintretenden Alkyle sich auf beide Methylene vertheilen.

4. Benzylderivate.  $\alpha\alpha_1$ -Dibenzylester,  $C_{23}H_{26}O_5$  (aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 92°), liefert bei der Verseifung

die  $\alpha\alpha_1$ -dibenzylirte Säure,  $C_{19}H_{18}O_5$  (aus Aether-Chloroform in Nadeln vom Schmp. 115—116°). Die tetrabenzylirte Säure,  $C_{33}H_{30}O_5$ , krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 95°. Durch kochendes verdünntes alkoholisches Kali wird der  $\alpha\alpha_1$ -Dibenzylester in  $\beta$ -Dibenzylaceton,  $[C_7H_7CH_2]_2CO$ , gespalten, welches bei 280—285° [130 mm] destillirt, ein Oxim,  $C_{17}H_{19}NO$ , vom Schmp. 92° (Nadeln) liefert und auch durch Destillation von hydrozimmtsaurem Kalk entsteht, wodurch seine Constitution erwiesen ist.

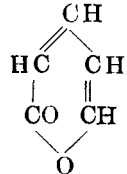
5. Einführung von Säureradikalen. Wie nach Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIX, 22; XX, 151) aus Kupferacetessigester und Kohlenoxychlorid statt des erwarteten Diacetylaceton-dicarbonesters der um  $1H_2O$  ärmere Dimethylpyrondicarbonester entsteht, so wird aus Natriumacetondicarbonester (in Aether) und Benzoylchlorid Diphenylpyrondicarbonester



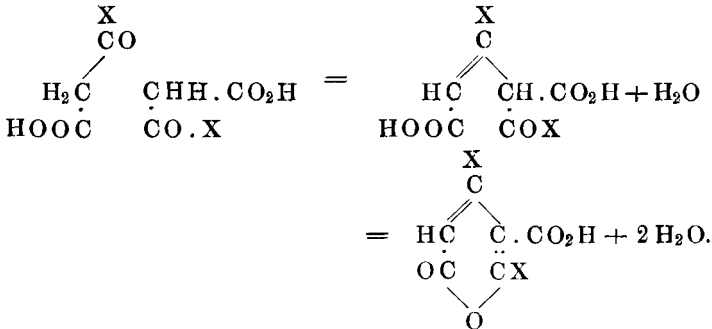
gewonnen, welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 140.5° anschiefst.

III. Abhandlung: Die Citracumalsäure, ein Condensationsproduct der Acetondicarbonensäure, von A. Nieme und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 261, 190—208). Gestützt auf die Ergebnisse vorliegender Abhandlung und mit alten Beobachtungen stellt Verfasser folgende Regel auf: » $\beta$ -Ketonsäuren werden durch concentrirte

Schwefelsäure zu Carbonsäuren des Cumalins<sup>1)</sup>

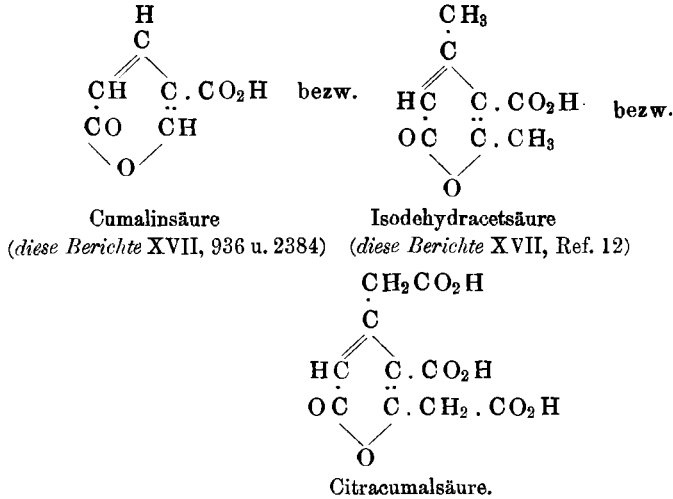


condensirt.« Der Reactionsvorgang ist folgender:

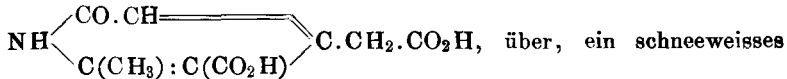


<sup>1)</sup> Auf Anweisung des Verfassers muss es im Original stets Cumalin statt Cumalon heissen.

So gelangt man vom Halbaldehyd der Malonsäure  $\text{COH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  
 bzw. von der Acetessigsäure bzw. von der Acetondicarbonsäure zur



Citracumalsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$ , wird dargestellt, indem man 500 g Citronensäure, wie in der Abhandlung I beschrieben, mit je 500 g englischer und rauchender Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure verwandelt, dann abkühlt, noch 125 g Vitriolöl zusetzt und das Ganze stehen lässt, bis (nach etwa 2—3 Wochen) eine Probe auf Wasserzusatz allmählich eine weisse, voluminöse Fällung giebt. Darauf giesst man die Lösung in 800—900 ccm eiskaltes Wasser, saugt die Fällung nach 24stündigem Stehen ab, wäscht sie mit wenig Wasser und streicht sie auf Thon (Ausbeute 55 g Rohsäure). Die Säure ist ein gelblich-grünes, in reinem Zustande weisses Krystallpulver, lässt sich unter theilweisem Zerfall in Kohlensäure und Isodehydracetsäure (s. Formel oben) aus heissem Wasser umkrystallisiren, wird bei  $150^\circ$  braun, dann dunkler und ist bei  $185^\circ$  unter Gasabgabe geschmolzen; dabei zerlegt sie sich in Kohlensäure und Isodehydracetsäure, bei höherer Temperatur zerfällt dann letztere in Kohlensäure und das Mesitenlacton von Hantzsch. Beim Eindampfen mit Ammoniak geht die Citracumalsäure in Kohlensäure und Lutidondicarbonsäure,



Krystallpulver, welches bei  $200\text{—}201^\circ$  unter Kohlensäureabgabe schmilzt und bei der Destillation Lutidon,  $\text{C}_7\text{O}_9\text{NO}$  (= Pseudolutidostyrl von Hantzsch) ergiebt. — In analoger Weise konnte aus Isodehydracetsäure und Ammoniak ein Lutidonderivat erhalten werden: aus dem

ursprünglichen Condensationsproduct des Acetessigesters (welches nach Hantzsch eine ätherartige Verbindung dieser Säure mit ihrem Ester darstellt) gewannen nämlich die Verfasser durch Einwirkung von Am-

moniak Lutidoncarbonsäure,  $\text{NH} \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CH}_3, \\ \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{cases}$

welche bei 256—258° schmilzt und dabei in Kohlensäure und Lutidon zerfällt. (Vergl. auch Anschütz, Bendix und Kerp (*diese Berichte* XXIII, Ref. 735). Gabriel.

### Physiologische Chemie.

Ueber die Schwankungen der vom Diabetiker ausgeschiedenen Mengen Kohlensäure bei wechselnder Diät und medicamentöser Behandlung, von E. Livierato (*Arch. für exp. Pathol. u. Pharm.* 25, 161—170). Verfasser bestimmte die Kohlensäureausscheidung im Pettenkofer'schen Apparat bei drei Patienten, von denen zwei am mageren, eine am fetten Diabetes litt. Er fand bei gewöhnlicher Kost die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure um mehr als die Hälfte vermindert. Bei ausschliesslicher Fleischdiät nahm in zwei Fällen die Kohlensäure zu, während die Zuckerausscheidung abnahm; bei gleichzeitigem Gebrauch von Natriumbicarbonat steigerte sich die Kohlensäureausscheidung bedeutend, während die Glycosurie abnahm und gleichzeitig das Körpergewicht sich hob. Die Menge der exspirirten Kohlensäure steht gewöhnlich im umgekehrten Verhältniss zur Grösse des Zuckergehalts im Harn. Herter.

Ueber die fäulnisswidrige Eigenschaft des Ammoniaks von C. Gottbrecht (*Arch. für experim. Pathol.* 25, 385—396). Herter.

Wirkung der Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure auf die Tuberkelbacillen von J. Grancher und P. Cautard (*Compt. rend. soc. biol.* 40, 515—550). Verfasser zeigen, dass der Fluorwasserstoff auch bei stundenlanger Einwirkung die Tuberkelbacillen zwar abschwächt, aber nicht tödtet. Herter.

Ueber die Beziehungen der Urobilinurie zum Icterus von Kiener und Engel (*Compt. rend. soc. biol.* 40, 678—681). Gegenüber Hayem<sup>1)</sup> bestreiten Verfasser die Bildung des Urobilin in der

<sup>1)</sup> Sec. méd. des hop., 22 juillet 1887.