

Destillation der α -Paratoluidoisobuttersäure.

5 g der bei 149—150° schmelzenden Säure wurden über freiem Feuer destillirt. Dabei trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf, während gleichzeitig ein hellgefärbtes Destillat überging. Nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung stellte dieses ein Oel dar, welches geschieden, getrocknet und nochmals rectificirt wurde. Bei 756 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 230—231°¹⁾ über und stellte ein hellgefärbtes Oel von angenehm aromatischem Geruch dar, welches als Isopropyl-*p*-Toluidin anzusehen ist.

Ber. für C ₁₀ N ₁₅ N	Gefunden
N 9.4	9.7 pCt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf primäre Basen der aromatischen Reihe je zwei Säuren entstehen, deren Isomerie auf die Structurverschiedenheit, wie sie oben dargelegt wurde, zurückzuführen ist. Die β -Säuren sind leichter isolirbar, da sie höher schmelzen und im Allgemeinen etwas schwerer löslich sind.

336. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Derivate der α - und β -Naphtalidoisobuttersäure sowie über das Phenyl- und Paratolyl- β -alanin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni).

CIIL. α -Naphtalidoisobuttersäureäthylester,
C₁₀H₇NH . C₃H₅ . COOC₂H₅.

Hr. Seegen hat die im Folgenden beschriebenen Derivate des α - und β -Naphtylamins studirt.

100 g α -Bromisobuttersäureester wurden mit 73.3 g α -Naphtylamin und 27.2 g calcinirter Soda erhitzt. Bei 175° trat reichliche Kohlensäureentwicklung ein. Die Temperatur wurde dann auf 200° gesteigert, wobei die Masse fast ganz fest wurde. Sie wurde zerkleinert und noch eine Stunde erhitzt, sodann mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zuerst aus dem Wasserbad, dann über freier Flamme im Vacuum destil-

¹⁾ vergl. Hori und Morley; Ch. News 62, 256.

lirt. Es resultirten 52 g Ester, die bei 15 mm zwischen 200 und 220° aufgefangen wurden. Anfangs ölig, erstarrte derselbe bald und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle schmolzen bei 76.5° und stellten durchsichtige, anscheinend rhombische Tafeln dar.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$	Gefunden
C 74.7	74.1 pCt.
H 7.4	7.5 „

Der Körper wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, nur in kaltem Alkohol ist er etwas weniger löslich, ebenso in Ligroin in der Kälte. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird er in der Hitze zum Theil gelöst, scheidet sich aber alsbald wieder aus.

Wesentlich besser ist die Ausbeute an obigem Ester, wenn man auf 1 Molekül Ester 2 Moleküle Base in Xylollösung erhitzt.

Um die Säure zu gewinnen, wurde der Ester verseift, späterhin aber, da die Aufarbeitung der Reaktionsmasse, welche vermuthlich zwei Säuren enthielt, sehr zeitraubend war, die Säure direct aus der Bromisobuttersäure gewonnen.

α -Naphthalidoisobuttersäure, $C_{10}H_7NH \cdot C_3H_6 \cdot COOH$.

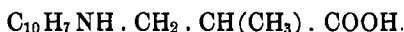
50 g α -Bromisobuttersäure, 86 g α -Naphtylamin und ein Liter Wasser eine Stunde lang gekocht, mit 500 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, filtrirt, mit Natron alkalisch gemacht, wieder filtrirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, gaben eine nur schwach gefärbte Säure, deren Schmelzpunkt in weiteren Grenzen lag (129—140°). Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Aceton wurden mit einer Ausbeute von 40 pCt. farblose Krystalle erhalten, die bei 146° schmolzen und durchsichtige, flache, unsymmetrische sechseckige Tafeln darstellten. In Wasser und in Ligroin ist die Säure fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, in Alkalien und den übrigen Lösungsmitteln; nur von Benzol wird sie erst in der Wärme aufgenommen.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$	I.	II.	III.	
C	73.4	73.9	73.8	—	pCt.
H	6.6	6.9	6.8	—	„
N	6.1	—	—	6.7	„

In der Ammonsalzlösung der Säure erzeugte Magnesiumchlorid keine, Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid beim Reiben, Cobald-, Nickel-, Mangan-, Zink-, Cadmium- und Mercurisalzlösung sofort Niederschläge, die aber in viel Wasser grösstentheils löslich waren. Ebenso verhielten sich die durch Kupfersalzlösungen hervorgerufenen anfangs hellen, bald dunkelgrün werdenden Niederschläge. Schwer löslich war das

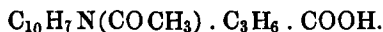
Blei- und Mercurosalz. Das Silbersalz verhielt sich wie bei allen Glycinen, indem es beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung reducirt wurde.

Als die Säure rasch auf 200° erhitzt wurde, waren deutlich nachweisbar: Wasser und α -Naphthylamin; Kohlensäure trat nur spurenweise auf. Danach verhält sich die Säure analog den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Derivaten der β -Säuren und nicht wie die der α -Säuren, welche bekanntlich alle Kohlensäure abspalten. Das nach dem Abdestilliren des Wassers weiter im Vacuum destillirte Product enthielt neben α -Naphthylamin einen bei ungefähr 107° schmelzenden Körper, der sich Lösungsmitteln gegenüber wie die zuvor beschriebenen Lactone verhielt. Danach kann die Säure als α -Naphthyl- β -amidoisobuttersäure angesehen werden:



Auf die Bestätigung dieser Constitution durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens musste wegen der geringen Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser verzichtet werden.

Acetyl- α -naphthalidoisobuttersäure,



3 g der zuvor beschriebenen Säure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid übergossen. Die Säure löste sich bald unter Wärmeentwicklung darin auf. Beim Erkalten schied sich nichts aus. Auf Zusatz von Wasser und Salzsäure fiel ein nur wenig gefärbtes Product aus, dessen Menge 1.4 g betrug. In verdünntem Alkali war dasselbe leicht löslich, es war also kein Piperazin entstanden. Aus der Lösung in Alkali fällte Salzsäure die Acetylsäure, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 246°, bei dieser Temperatur fand gleichzeitig Zersetzung statt.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden
C	70.8	70.8 pCt.
H	6.3	6.5 »

Ferner wurden 6 g der α -Naphthalidoisobuttersäure mit 3 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang auf 210° erhitzt. Dabei bildeten sich in der Hitze Krystalle. Die ganze Reactionsmasse war wieder in Soda löslich: es war also auch hier keine Piperazinbildung erfolgt. Die dunkelgefärbte Natriumsalzlösung wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt und dann mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Es waren im ganzen 4.5 g der zuvor erwähnten Acetylsäure entstanden (Schmelzpunkt 246°), ein Beweis, dass die Tendenz zur Ringschliessung hier sehr gering war (cf. Kap. LXXXIII).

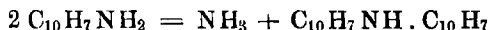
Was die Eigenschaften der Säure betrifft, so krystallisirt dieselbe aus Chloroform in durchsichtigen, schiefwinkligen, farblosen Tafeln. In der Kälte wird die Säure von den üblichen Lösungsmitteln fast gar nicht aufgenommen, sie ist dagegen löslich in heissem Alkohol und Chloroform, weniger in heissem Benzol, Aceton und Aether, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und in Wasser selbst beim Erwärmen. In concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien ist sie sehr leicht löslich, in verdünnten Mineralsäuren fast unlöslich.

Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Nickel-, Mangan-, Kobalt-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen Niederschläge, die sich auf Wasserzusatz völlig klar lösen, mit Mercurisalz eine auf Zusatz von Wasser verschwindende Trübung. Blei-, Mercur- und Kupfersalzlösungen erzeugen Fällungen, von denen nur die Bleiverbindung in heissem Wasser löslich ist. Das krystallinische Silbersalz löst sich in viel Wasser, beim Erwärmen der Lösung tritt auch hier, wie bei den übrigen Acetylsäuren, keine Reduction ein.

CIV. β -Naphthalidoisobuttersäureäthylester,



Bei den ersten Versuchen mit 2 Molekülen β -Naphthylamin und 1 Molekül Bromisobuttersäureester ergab sich, wie stets bei der Umsetzung von β -Naphthylamin mit halogensubstituirtten Fettsäureestern die Bildung von Dinaphthylamin. Es wurde daher zur Bindung des Bromwasserstoffs calcinirte Soda verwendet und 200 g Ester, 146 g Base und 54 g Natriumcarbonat 5 Stunden im Oelbad auf 170° erhitzt. Die Temperatur der Masse war 120° (am Kühler). Bei stärkerem Erhitzen trat deutlich Ammoniakgeruch auf. Es war also auch hier ein Theil des Naphthylamins im Sinne der Gleichung:



zersetzt. In der üblichen Weise aufgearbeitet lieferte die Reaktionsmasse 62.2 g eines bei 11 mm zwischen 215 und 235° übergegangenen Oeles, welches bald im Eisschrank erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 58° schmolzen.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.7	74.3	74.5 pCt.
H	7.4	7.2	7.2 »

Der Ester stellt durchsichtige, langgestreckte, schief abgeschnittene Prismen dar, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, von Ligroin in der Kälte nur wenig, von Wasser fast gar nicht aufgenommen werden; in der Hitze ist die Verbindung in beiden Mitteln leicht löslich.

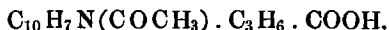
β -Naphthalidoisobuttersäure, $C_{10}H_7NH.C_3H_6.COOH$.

Da sich die bei der Verseifung des Esters gewonnene Säure nur schwierig reinigen liess, wurden zu ihrer Darstellung 50 g α -Bromisobuttersäure mit 86 g β -Naphtylamin in einem Liter Wasser gekocht, sodann 500 ccm verdünnte Salzsäure zugefügt und von einem geringen, bei 150—154° schmelzenden unlöslichen Antheil abfiltrirt. Die mit Natronlauge gefällte, vom abgeschiedenen β -Naphtylamin abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Dabei fiel ein krystallinischer Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, sehr schwach gefärbte Blättchen lieferte, die bei 188° schmolzen. Die Ausbeute betrug 25 pCt. Auf die Untersuchung der aus den Mutterlängen erhaltenen Nebenproducte, die niedriger schmolzen, wurde verzichtet. Die Säure ist in Aceton, Eisessig, in Mineralsäuren und in Alkalien leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, weniger löslich dagegen in heissem Chloroform und in Aether; in Benzol, Schwefelkohlenstoff und in kaltem Chloroform ist sie schwer löslich, während sie in Ligroin und Wasser nahezu unlöslich ist.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{15}NO_2$	I.	II.
C	73.4	73.0	— pCt.
H	6.6	6.5	— »
N	6.1	—	6.3 »

Das Ammoniumsalz der Säure gab in wässriger Lösung mit Calcium- und Magnesiumsalzen keine, mit Strontium- und Baryumsalzlösung beim Reiben krystallinische Niederschläge, die in viel Wasser löslich waren, ebenso mit Cobalt-, Nickel- und Mangansalzen; mit Zinksulfat einen weissen, flockigen, in Wasser zum grossen Theil löslichen, mit Kupfersulfat einen zeisiggrünen, Cadmiumchlorid, Bleinitrat weisse Niederschläge, die ebenso wie der durch Mercurichlorid erzeugte in Wasser theilweise löslich waren. Das Mercurosalz war in Wasser unlöslich. Das Silbersalz löste sich in heissem Wasser unter Spiegelbildung.

Acetyl- β -naphthalidoisobuttersäure,



Auch hier wurden zwei Versuche gemacht: 1) 3 g Säure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid wie bei dem α -Derivat behandelt. Die Reactionsmasse war in Soda vollständig löslich. Die Säure war nahezu quantitativ acetylirt worden; es resultirten 2.1 g reiner Säure, die zwar denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besass (188°), aber in Salzsäure selbst beim Kochen unlöslich war und mit Silberlösung keine Reduction zeigte. 2) 6 g Säure wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 210° erhitzt. Beim Behandeln mit

Sodalösung blieb nur ein geringer Theil ungelöst zurück. Aus dem klaren Filtrat schied sich nach kurzer Zeit das Natriumsalz der Säure in glänzenden Blättchen aus. Auf Zusatz von Wasser löste sich dieses jedoch wieder leicht auf. Durch überschüssige Salzsäure fiel aus dieser Natriumsalzlösung eine nur wenig gefärbte Säure, welche sich in ihren Eigenschaften als mit dem bei dem ersten Versuch erhaltenen Product identisch erwies. Die Ansbeute betrug 2.5 g Säure.

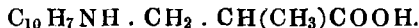
Zur Analyse wurde die Säure zunächst mehrfach aus 60procentigem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in feinen Nadelchen erhalten wurde, und schliesslich aus Benzol, aus welchem sie sich in undurchsichtigen Wäzchen ausschied.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	70.8	70.8	—	pCt.
H	6.3	6.4	—	»
N	5.1	—	5.2	»

Die Säure ist unlöslich in Ligroin und in verdünnten Mineralsäuren, wenig löslich in Benzol in der Kälte und in Schwefelkohlenstoff; aus letzterem scheidet sie sich in kleinen, durchsichtigen Tafeln aus. In den übrigen Lösungsmitteln ist die Säure, namentlich in der Wärme, leicht löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist gering.

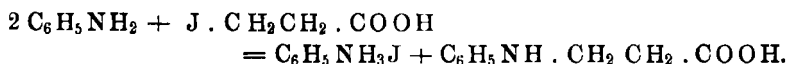
Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Cadmiumchlorid und Mercurisalzlösungen nur eine auf Wasser-Zusatz verschwindende Trübung, ebenso mit Cobalt-, Nickel- und Mangansulfat; mit Zinksulfatlösung entsteht eine flockige, in Wasser lösliche Fällung, mit Mercur-, Blei- und Kupfersalzlösung werden, auch in viel Wasser, schwer lösliche Niederschläge erzeugt. Das krystallinische Silbersalz löst sich in Wasser und giebt beim Erwärmen keinen Silberspiegel.

Diese Acetylsäure ergab bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einen Werth, welcher berechtigt, die Säure als ein Derivat der β -Amidoisobuttersäure zu betrachten:



Mit dieser Auffassung steht auch die Beobachtung im Einklang, dass die zuvor beschriebene β -Naphtalidoisobuttersäure bei der Destillation keine Kohlensäure, sondern wie alle β -Säuren Wasser abgab. Unter den Destillationsproducten fanden sich Antheile, die im Vacuum über 360° übergingen und in Salzsäure und in Alkalien wie die mehrfach erwähnten Lactone unlöslich waren.

Die beschriebenen Derivate der Isobuttersäure sind nach den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit, sowie nach dem Verhalten beim Erhitzen als Derivate der β -Amidoisobuttersäure zu bezeichnen. Wir hofften nun, eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auffassung dadurch erbringen zu können, dass wir aromatische Derivate darstellten von einer Säure, die das durch den Ammoniakrest zu ersetzende Halogenatom von vornherein in der β -Stellung enthielt. Wir wählten hierzu die leicht rein zu erhaltende β -Jodpropionsäure und liessen auf dieselbe zunächst Anilin einwirken:



Die so erhaltene Säure schliesst sich in ihrem elektrischen Leitvermögen den zuvor genannten β -Amidoisobuttersäurederivaten sehr gut an. Ihr Schmelzpunkt aber lag so niedrig, dass wir nicht hoffen konnten, weitere gut krystallisirbare Derivate darzustellen. Wir nahmen daher auch die Umsetzung des Paratoluidins mit der β -Jodpropionsäure vor. Dieselbe erfolgte in der gewünschten Weise. Aus dem im Folgenden beschriebenen Verhalten geht nun unzweifelhaft hervor, dass sich die Derivate der β -Amidopropionsäure anders verhalten als die der α -Amidopropionsäure¹⁾. Letztere spalten Kohlensäure, erstere Anilin (bezw. *p*-Toluidin) ab und stehen daher in diesem Verhalten im Einklang mit den Derivaten der β -Amidoisobuttersäure. Der Grund für den Unterschied im Verhalten beim Erhitzen ist also in der α - bezw. β -Stellung des Ammoniakrestes und nicht etwa in dem Zuwachs der einen Methylgruppe zu suchen.

CV. β -Anilidopropionsäure,
(Phenyl- β -alanin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

20 g β -Jodpropionsäure, 19 g Anilin und 20 ccm Wasser wurden am Rückflusskühler bis zur erfolgten Auflösung erhitzt, hierauf 20 ccm verdünnter Salzsäure zugesetzt und nach kurzem Erwärmen die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung im Wasserdampfstrom destillirt. Nach Vertreibung des ausgeschiedenen Anilins wurde die erhaltene klare Lösung eingeengt und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach längerem Stehen, nach Verdunsten des Lösungsmittels, schieden sich aus der so erhaltenen Aetherausschüttelung Krystalle aus, welche durch harzige Antheile verunreinigt waren.

Mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte behandelt gingen diese Krystalle in Lösung und konnten aus der filtrirten Lösung durch Fällen mit Ligroin wiedergewonnen werden. Die so erhaltene Säure

¹⁾ siehe die vorhergehende Abhandlung von C. A. Bischoff und A. Hausdörfer (Kap. LXXXVII und LXXXIX).

schmolz zwischen 59 und 60°. Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in Chloroform gelöst und die Lösung mit Lignoïn bis zur eben auftretenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirte die Säure dann in schwach gefärbten, glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht mehr geändert.

Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden
C 65.4	65.0 pCt.
H 6.7	7.0 »

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Lignoïn. Von kaltem Wasser wird sie weniger leicht aufgenommen.

Die Ausbeute an der Säure war wegen der etwas umständlichen Aufarbeitungsmethode eine geringe.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Anilin ab, das durch den Geruch der auftretenden Dämpfe deutlich zu erkennen ist.

β -Paratoluidopropionsäure (*p*-Tolyl- β -alanin),



Zur Darstellung dieser Säure wurden 2 Molekeln *p*-Toluidin mit einer Molekel β -Jodpropionsäure und der der angewandten Säuremenge gleichen Quantität Wasser am Rückflusskühler im Babo'schen Trichter bis zur erfolgten Anflösung erhitzt.

Nachdem, bei einer Menge von 100 g β -Jodpropionsäure, hierauf 50 ccm verdünnter Salzsäure zugefügt worden waren, wurde noch 10 Minuten lang erhitzt und die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung im Wasserdampfstrom destillirt, bis alles *p*-Toluidin übergetrieben war.

Der Kolbeninhalt, heiss ausgegossen, erstarrte alsbald zum grössten Theil und stellte das Natriumsalz der Säure dar. Dieses, durch Absaugen von der dunkel gefärbten wässrigen Mutterlauge getrennt, wurde wiederholt mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser ausgelaut und die so gewonnenen Lösungen mit verdünnter Salzsäure versetzt. Bei einem bestimmten Punkte, genau vor der tropäolinsäuren Reaction, fiel dabei jedesmal ein dichter krystallinischer Niederschlag aus, der von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Aus den alkalisch gemachten Mutterlaugen konnten durch Eindampfen noch ziemlich bedeutende Mengen des in Schüppchen von schönem Perlmutterglanz krystallisirenden Natriumsalzes der Säure gewonnen werden, aus welchem letztere durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Salzes erhalten wurde. Schon ein geringer Ueberschuss einer freien Mineralsäure genügt indessen, einen beträchtlichen Theil der Säure in Lösung zu bringen, und muss daher bei der Neutralisation genau verfahren werden. Die Ausbeute an Rohsäure betrug über 60 pCt. und stellte dieselbe ein ziemlich reines Product vor, indem

schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol eine Säure vom Schmelzpunkt 86° resultirte. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Der eingeschlagene Weg der Synthese und die erhaltenen Analysenresultate deuteten darauf hin, dass die so erhaltene Säure das *p*-Tolyl- β -alanin vorstellte.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	67.0	66.9	—	pCt.
H	7.3	7.4	—	»
N	7.8	—	8.0	»

Die Säure wird aus heissem Benzol in Schüppchen von schönen Perlmutterglanz erhalten. In Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, in verdünnten Mineralsäuren und in concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe sehr leicht löslich, ebenso in Benzol und in Schwefelkohlenstoff in der Hitze; aus diesen Lösungen krystallisirt sie beim Erkalten sofort in Schüppchen aus. In heissem Wasser und in Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich und wird aus letzterer Lösung durch Benzol gefällt. Von Ligroïn und von Benzol in der Kälte wird sie nur wenig aufgenommen. Die durch Titration einer gesättigten wässrigen Lösung ermittelte Löslichkeit in Wasser ergab: 100 Theile Wasser von 21° lösen ungefähr 3 Theile der Säure.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Salzlösungen die nachstehenden Reactionen: Mit Calcium-, Baryum-, Strontiumchlorid eine anfangs klare Lösung, aus welcher beim Stehenlassen oder schneller beim Reiben ein krystallinischer, in mehr Wasser löslicher Niederschlag ausfällt; Kupfersulfat erzeugt einen grünen Niederschlag, Cobalt-, Nickel- und Mangansulfat krystallinische Fällungen, welche von Wasser klar gelöst werden. Cadmiumchlorid giebt einen erst beim Erwärmen in Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, durch Mercuronitrat und Mercurichlorid werden krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge erhalten, mit Bleinitrat, Kali-alaun und Zinksulfat flockige Niederschläge, von denen nur das Zinksalz in kaltem Wasser klar löslich ist. Durch Silbernitrat wird ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der in mehr Wasser sich klar löst; beim Erwärmen tritt Reduction unter Abscheidung des Silber spiegels (Glycinreaction) ein.

Setzt man zu einer heissen Lösung der Säure in Wasser Silbernitrat zu, so krystallisirt alsbald das Silbersalz der Säure in schön schillernden Blättchen aus, dasselbe färbt sich aber alsbald dunkel, indem gleichzeitig auch in der Lösung Reduction eintritt.

Beim raschen Destilliren der Säure über freiem Feuer spaltet sich Wasser und gleichzeitig *p*-Toluidin ab. Letzteres konnte aus dem bis 250° übergegangenen Vorlauf nach dem Behandeln mit ver-

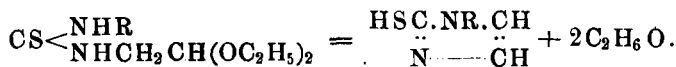
dünnter Sodalösung isolirt und durch seine Eigenschaften, sowie durch den Schmelzpunkt identificirt werden.

Aus dem über 250^o übergegangenen Antheil wurden in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien unlösliche Körper in geringer Menge isolirt, welche aber nicht weiter aufgearbeitet wurden. Ausserdem wurden auch beträchtliche Mengen der unveränderten Säure wiedergewonnen, welche somit bei der Destillation sich nicht zersetzt hatte. Aus letzterem Grunde mussten wir darauf verzichten, die Destillationsproducte näher zu studiren.

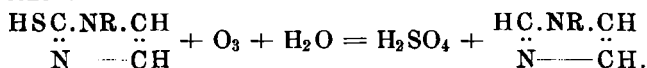
337. W. Marckwald: Ein Beitrag zur Kenntniss der Imidazole und der Constitution des Glyoxalins.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor mehreren Jahren¹⁾ haben A. Wohl und W. Marckwald die Einwirkung von Säuren auf den Phenyl- und Methylacetylthioharnstoff untersucht. Es wurde damals gezeigt, dass diese Harnstoffe durch geeignete Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zu Mercaptanen der Imidazolreihe nach dem folgenden Schema condensirt werden:



In diesen Verbindungen liessen sich durch Oxydation die Hydro-sulfürgruppen unter Bildung von Schwefelsäure gegen Wasserstoff austauschen:



So gelangte man zum *ν*-Phenyl- bzw. *ν*-Methylimidazol, welches letzteres sich mit dem Methylglyoxalin identisch erwies. Aus diesen Reactionen ergab sich nicht nur eine neue, völlig glatte Bildungsweise dieser Körperklasse, sondern es fand dadurch auch die Japp'sche Glyoxalinformel die experimentelle Bestätigung²⁾, deren sie bis dahin entbehrte.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 568 und 1353.

²⁾ Vor Kurzem haben Eug. Bamberger und B. Berlé über eine neue Synthese des Glyoxalins berichtet, durch welche der Nachweis für diese Formel auf einem gänzlich anderen Wege erbracht worden ist. Diese Autoren haben dabei die oben citirten Abhandlungen völlig übersehen und daher irrthümlich die Radzizewski'sche Formel für bis dahin unwiderlegt gehalten, was hiermit richtig gestellt sein möge.