

stande in die wahre Lösung geht, auf welche das Labferment keine Wirkung haben kann, ist sehr wahrscheinlich.

Aus den obigen Ergebnissen will ich keine Schlüsse über die Bedeutung der Sulfoeyansäure im Magensaft ziehen, führe nur einige Beobachtungen als Beitrag zur Erklärung der von M. Nencki gestellten Frage an.

**359. A. Salomon und E. Pohl: Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester.**

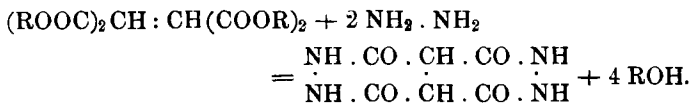
[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April von Hrn. A. Salomon.)

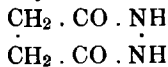
Die Mittheilungen in den letzten Heften des Journ. f. prakt. Chem. über die Arbeiten aus dem Laboratorium des Hrn. Prof. Curtius veranlassen uns, eine vorläufige Mittheilung zu machen über eine begonnene Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente uns der von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> zuerst beschriebene, nach der Vorschrift von C. A. Bischoff und C. Rach<sup>2)</sup> bereitete Aethylester der Acetylentetracarbonsäure:  $\text{CH}(\text{COOR})_2$   $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOR})_2$ . Durch Einwirkung von Hydrazin auf diesen Ester in

wässrig-alkoholischer Lösung erhielten wir ein Dihydrasid, dem den Analysen nach folgende Formel zukommt:  $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$ , entsprechend der Gleichung



Es war uns nicht möglich, ein Mittel ausfindig zu machen, um dieses Dihydrasid umzukristallisiren. Auch das von Schöfer und Schwan<sup>3)</sup> hergestellte Monohydrasid der Bernsteinsäure:



konnte nicht umkristallisirt werden.

Unser Dihydrasid war jedoch mit stark sauren Eigenschaften behaftet, es zersetzte sogar kohlen-saure Alkalien und so konnten wir es wenigstens durch mehrmaliges Lösen in Natriumcarbonatlösung und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigen.

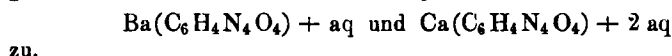
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2632,

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2781.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 193.

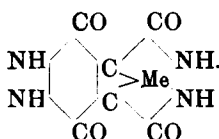
Durch Erwärmen schon mit verdünnter Salzsäure wird das Dihydrazid zerstört; es reducirt Silber- und Kupfersalzlösungen und liefert mit Eisenchloridlösung ein Oxydationsproduct von dunkelgrüner Farbe. In verdünntem Ammoniak löst es sich, durch concentrirteres dagegen wird es unter Gasentwicklung in einen rothbraun gefärbten, bisher noch nicht genauer untersuchten Körper verwandelt, der in heissem Wasser unlöslich ist und daher leicht von dem löslichen Ammoniumsalz des Dihydrazids getrennt werden kann.

Es wurde ein Baryum- und ein Calciumsalz des Dihydrazids dargestellt, denselben kommen den Analysen nach die Formeln:

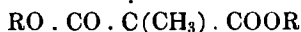
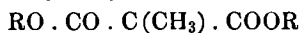


Beide fielen ursprünglich farblos aus, jedoch färbte sich das Calciumsalz in wenigen Minuten noch vor dem Filtriren blau.

Wir glaubten bisher, dass diese Salze folgendermaassen constituirte seien:



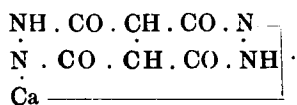
Da nun aber der Acetylentetracarbonsäureester, obgleich er die Isodiketopropingruppe:  $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-$ , ebenfalls zwei Mal enthält, kaum saure Eigenschaften hat (das Natriumsalz ist nur mit Hülfe von Natriumäthylat darstellbar), so beabsichtigten wir die Ursache der starken Acidität des Dihydrazids experimentell zu ergründen, und es sollte zu diesem Zweck zunächst versucht werden, analoge Dihydrazide darzustellen, in denen die Methinwasserstoffatome durch Alkalien ersetzt sind oder fehlen. So sollte also die Einwirkung von Hydrazin auf den Dimethylacetylen-carbonsäureester:



(den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Acetylentetracarbonsäureesters als ein dickflüssiges, pfefferminzartig riechendes Oel dargestellt und analysirt haben) und (auf den Dicar-

bintetracarbonsäureester:  $\text{RO} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOR}$  untersucht werden.

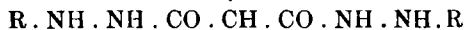
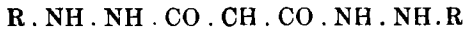
Indessen durch die Curtius'schen Arbeiten ist dieser Constitutionsnachweis wohl überflüssig und muss folgende Formel für die Salze angenommen werden:



Wir werden daher, besonders auch auf Grund der kürzlich erschienenen Notiz des Hrn. Prof. Curtius in Heft 5 dieser Berichte die Untersuchungen in dieser Richtung ohne dessen besondere Genehmigung nicht fortsetzen.

Schon vor den oben angeführten Versuchen liessen wir allerdings unter anderen Versuchsbedingungen Phenyl- und *p*-Tolylhydrazin auf denselben Acetylentetracarbonsäureester einwirken.

Es wurden Tetrahydrazide von der Form:



erhalten, welche sich ebenfalls nicht umkrystallisiren liessen, aber dennoch nach 6–8 stündigem Extrahiren mit Aether und Aceton hinreichend stimmende Analysenzahlen ergaben.

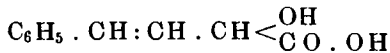
Es soll nun auch noch der Versuch gemacht werden, substituirte Dihydrazide analog dem obigen herzustellen.

Die näheren Angaben über unsere Arbeit behalten wir uns einstweilen noch vor, da noch Untersuchungen im Gange sind.

### 360. Rudolph Fittig: Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die sogenannte Phenyloxycrotonsäure.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds von Matsmoto <sup>1)</sup> zuerst dargestellte Phenyloxycrotonsäure ist vielfach Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen <sup>2)</sup> und alle Chemiker haben bisher für sie, trotz ihres bisweilen auffallenden Verhaltens, die aus ihrer Bildung sich ergebende Constitutionsformel:



festgehalten. Schon vor Jahren, als ich mehrmals die Benzoylpropionsäure unter Händen bekam, fiel mir auf, dass diese Säure im Schmelzpunkt und allen sonstigen physikalischen Eigenschaften mit der Beschreibung der isomeren Phenyloxycrotonsäure vollkommen übereinstimmte. Ohne eine Identität gerade für wahrscheinlich zu halten, habe ich in der letzten Zeit Herrn Max Ginsberg veranlasst, die Säure aus Zimmtaldehyd nochmals darzustellen und mit der isomeren Benzoylpropionsäure zu vergleichen. Es wurde zunächst das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1145.

<sup>2)</sup> Peine, diese Berichte 17, 2113. Tiemann und Biedermann, diese Berichte 24, 4065 u. 4074. Fischer und Stewart, diese Berichte 25, 2555. Pulvermacher, diese Berichte 26, 462.