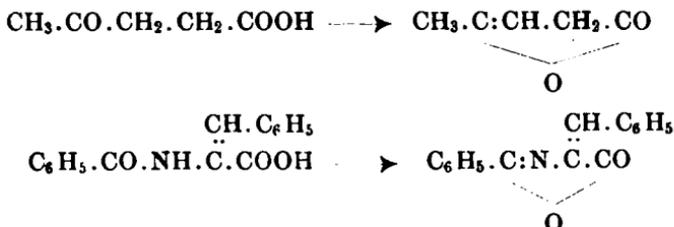


Bei Annahme dieser Formel für das sogenannte Lactimid tritt der Process der Bildung desselben in vollkommener Analogie mit der Bildung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactone aus den γ -Ketonsäuren:



In Bezug auf die Atomverketzung wird das Anhydrid der α -Benzoylamidozimmtsäure direct vergleichbar mit dem gleichfalls gelb gefärbten, jüngst von Thiele beschriebenen Lacton¹⁾:



In Anbetracht der grossen Tendenz zur Bildung fünfgliedriger Ringe wird wohl bei der Möglichkeit, sowohl einen drei- als einen fünfgliedrigen Ring zu bilden, die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes bevorzugt werden.

325. G. Wenzel: Ueber die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Lässt man auf die ätherische Lösung von Natriummalonester Jod einwirken, so entsteht bekanntlich Acetylentetracarbonsäureester, indem das Natrium herausgenommen wird und zwei frei gewordene Reste des Malonesters sich vereinigen.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaction bei Einwirkung von Brom auf die in Schwefelkohlenstoff suspendirte, trockne Natriumverbindung des Malonesters. Unter starker Erwärmung scheidet sich Bromnatrium aus, während sich gleichzeitig Bromschwefel bildet, welcher durch den Geruch erkennbar ist. Für die Darstellung der neuen Verbindung setzt man zu 25 g frisch bereiteten, trocknen Natriummalonesters in 150 bis 200 ccm Schwefelkohlenstoff allmählich unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 157.

Kühlung etwa die gleiche Menge Brom (25 g) in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu. Die Reaction ist beendet, sobald freies Brom in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Beim Verdunsten der filtrirten Schwefelkohlenstofflösung bleibt ein fester, gelber Rückstand, der sich in heissem Alkohol leicht löst und daraus beim Erkalten in schönen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 139° krystallisirt. Zur Entfernung von etwaigem Schwefel, der von zersetztem Bromschwefel herrührt, wiederholt man die Krystallisation ein bis zwei Mal.

Die Analyse der Substanz führte zu der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}S_3O_8$.

0.1010 g Sbst.: 0.1600 g $BaSO_4$. — 0.1976 g Sbst.: 0.3250 g $BaSO_4$. — 0.1310 g Sbst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1602 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 , 0.0718 g H_2O .

$C_{15}H_{22}S_3O_8$. Ber. C 43.84, H 5.02, S 21.97.
Gef. » 44.56, 43.69, » 5.38, 4.98, » 21.79, 22.11.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:

$2 C_7H_{11}O_4Na + 2 CS_2 + 2 Br_2 = C_{15}H_{22}S_3O_8 + 2 NaBr + SBr_2$
und besitzt vielleicht die Constitution:



Die Ausbeute ist mangelhaft; sie schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 5 pCt. und 20 pCt. der Theorie. Soda löst die Verbindung nicht. Von Säuren wird der Körper in der Kälte kaum verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn fast farblos, nach mehrstündigem Stehen fällt Wasser eine farblose, schwer lösliche Säure, welche aus Alkohol schön krystallisirt und sich in kalter Soda spielend löst.

Um festzustellen, ob hier eine allgemeine Reaction vorliegt, wurde noch die Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff suspendirten Natriumcyanessigester versucht und ein ganz ähnliches Verhalten gefunden. Die hier entstandene Verbindung besitzt die Formel $C_{12}H_{12}N_2S_3O_4$. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol, Toluol und Eisessig ebenfalls in gelben Nadeln, die bei 225° schmelzen. In Wasser und Ligroin ist sie unlöslich. Ihre Constitution dürfte der der vorigen Verbindung analog sein.

0.1537 g Sbst.: 11.0 ccm N (22° , 764.2 mm). — 0.1607 g Sbst.: 0.2427 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — 0.2108 g Sbst.: 0.4295 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2S_3O_4$. Ber. C 41.86, H 3.48, N 8.14, S 27.91.
Gef. » 41.19, » 3.01, » 8.19, » 28.02.

20 g Natriumcyanessigester gaben 5 g der neuen Verbindung.

Die Natriumverbindungen des Acetylacetons, Acetessigesters und Phenylessigesters konnten noch nicht zur gleichen Reaction gebracht

werden, doch sollen noch mehr derartige Verbindungen auf ihr bezügliches Verhalten gegen Brom und Schwefelkohlenstoff geprüft und die Constitution der obigen Verbindungen näher untersucht werden.

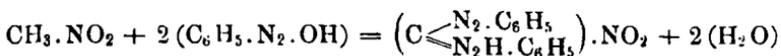
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

326. Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein: Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

[XV. Mittheilung von E. Bamberger über »gemischte« Azokörper; die XIV. Mittheilung diese Berichte 31, 2626, die XIII. ebenda 28, 1233.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Man weiss aus den grundlegenden Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler, dass aus der Wechselwirkung zwischen primären Nitroparaffinen und Diazoverbindungen die sogenannten »Nitroazoparaffine« hervorgehen — Körper, welche heute wohl allgemein als Arylhydrazone von aliphatischen Nitroaldehyden, $R.C \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H} \end{smallmatrix} Ar$, betrachtet und demgemäss als »Nitroaldehydazone« bezeichnet werden¹⁾. Der genannten Reaction ist seiner Zeit in V. Meyer's Laboratorium auch das einfachste Nitroparaffin, das Nitromethan, unterworfen und auf diesem Weg von Friese eine Substanz²⁾ erhalten worden, welche lange Zeit unter dem Namen »Phenylazonitromethan« als niederstes Glied der Nitroaldehydazonereihe galt. Bamberger hat indess — viele Jahre nach der Entdeckung des Körpers — gezeigt³⁾, dass er garnicht zur Klasse der »Nitroazoparaffine« (Nitroaldehydazone) gehört, sondern als Nitroformazyl anzusprechen ist, also im Sinne der Gleichung:



entsteht. Gerade beim Nitromethan verläuft die Diazo-Reaction aus nahe liegenden Gründen⁴⁾ abnorm, indem hier zwei Moleküle der Diazoverbindung in Wirksamkeit treten, während die höheren Homologen der Nitroparaffine sich in äquimolekularem Verhältniss mit Diazokörpern combiniren. In der nämlichen Arbeit führte Bamberger zugleich den Nachweis, dass neben der »abnorm« verlaufen-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2626.

²⁾ Diese Berichte 8, 1078.

³⁾ Diese Berichte 27, 155.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 156.