

Hrn. R. Wimmer, welcher mich bei einem Theil derselben mit Eifer und Geschick unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Ausführlichere Mittheilungen werden seiner Zeit anderen Orts folgen.

München, den 29. November 1900.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

586, Rudolph Fittig: Ueber die polymere Phenylisocrotonsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Umlagerungen ungesättigter Säuren lag es mir daran, das Verhalten der Phenylisocrotonsäure gegen verdünnte Salzsäure von verschiedenen Concentrationen kennen zu lernen. Hr. Karl Hadorff hat unter meiner Leitung eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt und dabei gefunden, dass schon beim Kochen mit recht verdünnter Salzsäure (1 Volumen käuflicher concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser) eine Umwandlung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure in das isomere Phenylbutyrolacton stattfindet. Diese Umwandlung ist aber keine vollständige, sie erreicht ihr Ende, sobald 65 pCt. der Säure in das Lacton übergegangen sind. Es bildet sich ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den beiden Verbindungen, welches nicht überschritten werden kann, denn genau das gleiche Verhältniss stellt sich her, wenn man reines Phenylbutyrolacton unter den gleichen Bedingungen mit dieser verdünnten Salzsäure kocht. Bei beiden Versuchen wurde 6 Stdn. am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten.

Wendet man stärkere Salzsäure an, so wird dieses Gleichgewichtsverhältniss kaum geändert; aber schon als ein Gemisch von 1 Volumen concentrirter Salzsäure mit 2 Volumen Wasser benutzt wurde, beobachteten wir, dass das Product ausser den beiden isomeren Verbindungen noch eine kleine Menge einer in Wasser und Aether sehr schwer löslichen Säure enthielt, und diese entstand in erheblich grösserer Quantität als ein Gemisch von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser angewandt wurde. Es war verhältnissmässig leicht, diese Säure zu isoliren und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol zu reinigen. Sie bildete dann silberglänzende Blättchen, die bei 179° ohne Zersetzung schmolzen, und erwies sich als identisch

vorhanden sein muss; denn nur wenn an dem γ -Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, kann durch glatte Aufnahme von einem Sauerstoffatom eine solche Ketonsäure gebildet werden. Dadurch aber ist die Constitution der merkwürdigen polymeren Säure noch nicht völlig aufgeklärt, weil auch, wenn dieser Bedingung genügt wird, die Vereinigung der beiden einfachen Moleküle noch auf mehrfache Weise erfolgt sein kann. Weitere Versuche werden darüber wahrscheinlich klaren Aufschluss geben.

Einstweilen möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass der chemische Process bei dieser Polymerisirung ein ganz anderer ist, als bei der Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure und ebenfalls ein ganz anderer, als bei den sehr interessanten Polymerisirungen ungesättigter Säuren, welche von Pechmann in dem mir soeben zugegangenen Heft dieser Berichte (33, 3323) beschreibt.

587. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingeg. am 3. December; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

In ihren Mittheilungen über das Verhalten der sulfnitrosaminsauren Alkalisalze gegen Alkohole und primäre Amine hatten bereits C. Paal und Lowitsch¹⁾, sowie C. Paal und Deybeck²⁾ auf das analoge Verhalten der Nitrosacylamine gegen Alkohol, resp. gegen primäre Basen, nämlich die Bildung entsprechender Aether, resp. secundärer Basen, hingewiesen. Die Reaction wurde später von C. Paal und mir genauer studirt³⁾. Während die Isolirung der Aether verhältnissmässig leicht ist, wie auch H. v. Pechmann⁴⁾ bei der Reaction zwischen Nitrosobenzoylbenzylamin und Aethylalkohol gezeigt hat, bot die Reindarstellung der gebildeten secundären Amine in Folge schwer zu entfernender Nebenproducte erhebliche Schwierigkeiten. So war es uns (l. c.) trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, aus dem Reactionsproduct zwischen Benzylnitrosacetamid und Allylamin das erwartete Benzylallylamin analysenrein zu erhalten. Der erhaltene Körper erwies sich zwar nach seinem Verhalten gegen salpetrige Säure als secundäre Base, doch gestattete die geringe Ausbeute keine genügende Reinigung.

Auch spätere Versuche, mit Hilfe von Benzoylchlorid die secundäre Base einwandfrei zu identificiren, misslangen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 869.

²⁾ Diese Berichte 30, 880.

³⁾ Diese Berichte 32, 78.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2640.