

gegebenen Weise verarbeitet. Das Anhydrid, die Dicarbonsäure und der unveränderte Ester liessen sich leicht isoliren. Ein α -Ketodihydronaphthalinsäureester oder gar ein Indonessigester bezw. deren zugehörige Säuren, konnten in keinem Falle, selbst nicht in Spuren, nachgewiesen werden.

Wir haben also gesehen, in wie verschiedener Weise die Schwefelsäure auf die beiden stereoisomeren Dicarbonsäuren wirkt; auf die Isosäure lediglich unter Indonbildung, auf die niedriger schmelzende Isomere unter alleiniger Bildung des normalen Säureanhydrides. So wichtig diese Thatsachen für die Configurationsbestimmung sind, so sind sie andererseits interessant im Hinblick auf die Wirkungsweise anderer Anhydrisirungsmittel, z. B. des Acetylchlorides. Dieses reagirt nach meinen früheren Versuchen ebenfalls sehr leicht mit den beiden Dicarbonsäuren, aber in beiden Fällen nur unter Bildung der normalen Anhydride.

Methyl-phenyl-isoitaconsäure Schmp. 183° \longrightarrow Anhydrid Schmp. 138°
 Methyl-phenyl-itaconsäure \searrow 171° \longrightarrow » » 114°.

Ueber Indonisirungen und Anhydrisirungen anderer γ -Arylitaconsäuren werde ich später berichten. Augenblicklich untersuche ich die Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Isomerenpaar der Phenylitacon- und Phenylaticon-Säure¹⁾. Der eine Theil dieser Arbeit, derjenige über die erste Säure ist bereits abgeschlossen, der andere wird leider durch die recht mühsame Beschaffung genügender Mengen reiner Phenylaticonsäure verzögert.

250. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der Nitrocellulose. II.

(Eingegangen am 13. April 1904.)

Zwecks Isolirung des beim Kochen von Nitrocellulose mit Alkalilauge entstehenden flüchtigen Körpers²⁾ wurde das wässrige Destillat nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure theilweise abdestillirt und die zuerst übergegangene Parthie unter Kühlung mit Pottasche versetzt. Das hierdurch abgeschiedene, eigenthümlich riechende Oel ist jedoch keine einheitliche Verbindung. Bei dem Versuch, dieses Oel unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, trat eine tiefgreifende Zersetzung ein, weshalb die Operation im Vacuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wurde. Dabei ging eine

¹⁾ R. Fittig, Ann. d. Chem. 305, 85 [1899]; 330, 298 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 3956 [1903].

farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, während eine verhältnissmässig grosse Quantität eines rothen, in Wasser unlöslichen und zur weiteren Untersuchung nicht einladenden Harzes zurückblieb.

Diese Flüssigkeit löst sich leicht in Wasser; sie liefert mit Jodkalium und Natronlauge reichlich Jodoform, reducirt aber — abweichend von dem ursprünglichen wässrigen Destillat — ammoniakalische Silberlösung auch bei längerem Stehenlassen nicht. Nach einmaliger Rectification beginnt sie unter Atmosphärendruck bei 60° zu sieden, worauf das Thermometer allmählich über 80° steigt.

Da eine zur Zerlegung in ihre einzelnen Bestandtheile ausreichende Menge dieser Flüssigkeit nicht erhalten werden konnte, so wurde der Rest der Elementaranalyse unterworfen, wobei sich Werthe ergaben, welche einem ungefähren Gehalt von 5.4 pCt. Stickstoff auf 56 pCt. Kohlenstoff und 10 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Hiernach dürfte die Flüssigkeit im wesentlichen aus der oximartigen Verbindung eines Aldehyds oder eines Ketons bestehen. Das Vorkommen eines derartigen Körpers unter den Zersetzungsproducten der Nitrocellulose durch kochende Laugen hat nichts Auffallendes, wenn man sich erinnert, dass die Bildung von Aldehyden bei der Verseifung von Alkylnitraten bereits von J. U. Nef¹⁾ beobachtet worden ist, und dass Maquenne²⁾ schon früher auf die Möglichkeit der Entstehung von Aldehyden und Ketonen aus Salpetersäureestern hingewiesen hat.

Im Anschluss hieran möchte ich noch erwähnen, dass ein Jodoform lieferndes Destillat nicht nur bei Verwendung von faseriger, sondern auch von amorpher Nitrocellulose erhalten wird, gleichgültig, ob diese durch Fällen einer Lösung von Colloidiumwolle in Essigester mittels Benzol oder durch Behandeln von aus Kupferoxydammoniaklösung abgeschiedener Cellulose mit Nitrirsäure hergestellt worden ist.

Wie die Nitrocellulose verhalten sich übrigens auch andere nitrirte Kohlehydrate, so insbesondere Nitroinulin, Nitrostärke, Nitromilch- und Nitrotrauben-Zucker³⁾, sowie das von G. Lunge und E. Weintraub⁴⁾ durch Einfließenlassen von Salpetersäure in eine Lösung von Cellulose in Schwefelsäure gewonnene Nitroamylöid.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 181. ²⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 24, 522.

³⁾ Diese Präparate wurden nach den Angaben von W. Will und F. Lenze, diese Berichte 31, 68 [1898], hergestellt.

⁴⁾ Zeitschr. für angewandte Chem. 1899, 448.