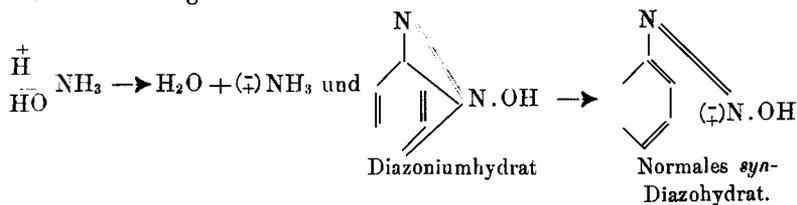


dem Übergang Ammoniumhydrat-Ammoniak andererseits hervorzutreten: In beiden Fällen verursacht der Übergang von fünfwertigem in dreiwertigen Stickstoff den völligen Wechsel im Charakter des Radikals: Behandelt man, wie ich dies zuerst getan habe<sup>1)</sup>, Ammoniak und Ammoniakderivate als amphotere Elektrolyte, so ergibt sich folgende Übereinstimmung:



### 621. Edmund O. von Lippmann: Aceton-dicarbonensäure aus Zuckerkalk.

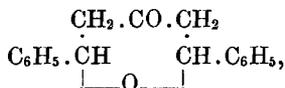
(Eingegangen am 10. November 1908.)

Wie ich vor längerem mitteilte<sup>2)</sup>, tritt unter nicht näher erforschten Verhältnissen zuweilen Aceton-dicarbonensäure als Produkt der allmählichen Zersetzung reinen Zuckerkalkes auf. Weitere Erfahrungen über diesen bemerkenswerten Vorgang sind meines Wissens seit 1893 nicht bekannt geworden, und ich selbst begegnete der Substanz erst vor einiger Zeit wieder; in einer Fabrik wurde nämlich, gelegentlich meines Besuches, zufälliger Weise eine größere Glasflasche geöffnet, die, ziemlich gefüllt mit einem Präparate reinen dreibasischen Zuckerkalkes, mehrere Jahre im Laboratoriumsschranke stehen geblieben war, und hierbei machte sich ein außergewöhnlich starker Geruch nach Aceton bemerklich. Daraufhin schritt man nun zu Versuchen, das Material meiner früheren Beschreibung gemäß aufzuarbeiten, und erhielt hierbei tatsächlich eine größere Menge weißer, schön krystallisierter Substanz, die bei 136° schmolz und dabei Kohlensäure und Aceton entwickelte.

Hr. Prof. Dr. D. Vorländer hatte die besondere Freundlichkeit, die Identifizierung vorzunehmen und mir nachstehenden Bericht zu schicken, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank ausspreche. Die gelieferte Säure gibt die Eisenchloridfärbung der  $\beta$ -Ketonsäuren und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1704 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 3057 [1893].

geist bei 135°, unter Zersetzung in Kohlensäure und Aceton, übereinstimmend mit der Literatur. Die Kohlensäure wurde mit Barytwasser nachgewiesen. Zum Nachweis des Acetons wurde die Säure nach v. Pechmann<sup>1)</sup> durch Kochen mit Kalilauge zersetzt; das abdestillierte Aceton gab bei der Kondensation mit Benzaldehyd und Natronlauge Dibenzalaceton vom Schmp. 112°, außerdem zeigte es auch die Jodoform-Reaktion. Des weiteren wurde die Säure nach Petrenko-Kretschenko<sup>2)</sup> in Diphenyl-tetrahydropyron,



übergeführt; die Lösung von 2 g der Säure in 6 g Benzaldehyd wird mit kochendem Chlorwasserstoff gesättigt, nach einstündigem Stehen gießt man die Reaktionsmasse in Sodalösung, entfernt den überschüssigen Benzaldehyd durch Ausäthern und säuert die alkalische Lösung an; das aus der sauren Flüssigkeit mit Äther ausgeschiedene gelbliche Öl hinterbleibt zunächst als eine klebrige Masse, erstarrt aber nach einem Tage krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist ist der Schmp. 129—130°, unter Sintern bei 126° (die Literatur gibt 131° an). Diese Versuche tun die Identität des gelieferten Präparates mit Aceton-dicarbonensäure hinreichend sicher dar, so daß eine besondere Elementaranalyse nicht erforderlich sein dürfte.\*

Vorstehenden Befunden zufolge kann also an der Entstehung von Aceton-dicarbonensäure bei der allmählichen Zersetzung des Zuckerkalkes nicht wohl gezweifelt werden. Wie diese aber vor sich geht, läßt sich auf die bisherigen Anhaltspunkte hin nicht des näheren beurteilen; an die Möglichkeit einer bakteriellen Zersetzung, die Lafar in der soeben erschienenen 18. Lieferung seiner ausgezeichneten »Mykologie« für nicht ganz ausgeschlossen erklärt<sup>3)</sup>, habe ich unter den vorliegenden Umständen so wenig gedacht, daß ich leider versäumte, eine besondere Untersuchung in dieser Richtung vornehmen zu lassen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 157.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2801 [1897].

<sup>3)</sup> Jena 1908, Bd. 2, 487.