

Da in der Literatur der Schmelzpunkt des Amidophenazins zu 274° angegeben ist, wurde Amidophenazin durch Oxydation von Diamidodiphenylamin (aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol + Anilin und nachfolgende Reduktion mit Eisen und Salzsäure) mittels Bleioxyd ¹⁾ dargestellt und nach der Originalvorschrift 2-mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieses Produkt zeigte genau denselben Zersetzungspunkt, wie das aus Nitranilin und Anilin dargestellte. Nochmals aus Xylol umkrystallisiert, blieb die Substanz unverändert. Eine Mischprobe verhielt sich ebenso.

Amido-naphthophenazin.

1.4 g o-Nitranilin + 1.4 g Naphthylamin + 4.1 g Chlorzink werden wie vorher gemischt und auf 150° erhitzt. Nach ca. 4–5 Minuten tritt Reaktion ein; die Temperatur steigt bis auf 180° und wird noch 30 Minuten dabei gehalten. Die Schmelze liefert, wie beim Amidophenazin behandelt, ca. 0.5 g Sublimat, das unscharf bei ca. 293° schmilzt. Aus Xylol krystallisiert das Produkt in gelbbraunen, glänzenden Prismen, die bei ca. 294° unter Zersetzung schmelzen.

345. A. Wohl und R. Maag: Darstellung der Brenztraubensäure.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Bei rascher Destillation der Weinsäure für sich entsteht zwar ein hoher Prozentsatz an flüchtigen Säuren (als Brenztraubensäure berechnet über 70% der Theorie), aber es überwiegen Essigsäure und andere Umsetzungsprodukte, so daß an reiner Brenztraubensäure nur sehr geringe Mengen erhalten werden. Emil Erlenmeyer²⁾, der den Zusatz von Bisulfat bei der Weinsäuredestillation vorgeschlagen hat, gibt eine Ausbeute von 50–60% der Theorie an Brenztraubensäure vom Sdp. $165\text{--}170^{\circ}$ an, hat aber die Art des Arbeitens nicht näher beschrieben. Döbner³⁾, der diese Lücke ausfüllte, schreibt 4–5-stündige Destillation aus dem Ölbad unter 220° und in einem sehr geräumigen Kolben vor und verzeichnet eine regelmäßige Ausbeute von 50% der Theorie, Simon⁴⁾ erhält 60% der Theorie, braucht aber auch sehr große Destillierkolben und innigste Mischung der feinst gepulverten Materialien. E. Fischers Anleitung zur Darstellung organischer Präparate schließt sich Döbners Vorschrift an, gibt aber nur eine Ausbeute von

¹⁾ Diese Berichte **3**, 127 [1870]; **28**, 2969 [1895]; **29**, 1875 [1896].

²⁾ Diese Berichte **14**, 32 [1881].

³⁾ Ann. d. Chem. **242**, 269.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **13**, 335.

32—42 % der Theorie. Das Döbnersche Verfahren ist dabei durch die Notwendigkeit, sehr große Ölbäder zu benutzen und durch das lästige Schäumen der Reaktionsmasse recht unbequem. Gelegentlich synthetischer Versuche, zu denen Brenztraubensäure in größerem Maßstabe gebraucht wurde, haben wir das Erlenmeyersche Verfahren unter wechselnden Versuchsbedingungen nachgeprüft und gefunden, daß die Bedingung für ein bequemes Arbeiten und vortreffliche Ausbeuten gerade in der entgegengesetzten Richtung liegen, wie sie die besonderen Vorsichtsmaßnahmen der Döbnerschen Vorschrift anzuzeigen scheinen. Das Wesentliche der Neuerung ist die Benutzung einer Metallretorte und rasches Erhitzen mit starker Flamme. Unter diesen Umständen können 500 g gestoßene Weinsäure mit 780 g technischem Kaliumbisulfat grob gemischt aus einer Kupferretorte von 2 l Inhalt destilliert werden, ohne daß der Inhalt störend aufschäumt oder gar übersteigt. Die Kupferretorte wird gegen den ziemlich starken Angriff des geschmolzenen Bisulfates innen zweckmäßig durch eine Auskleidung mit Asbestpapier und Wasserglas geschützt und mit einem kräftigen Gaskocher (Fletschers Radialbrenner) erhitzt; die Destillation dauert $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Destillat fängt man in einer mit Kältegemisch gekühlten Vorlage auf, die außerdem mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist; ein Wattepfropf am Ende des Kühlers hält noch ein wenig sonst nicht kondensierbare Brenztraubensäure zurück. Gewicht des Destillates 350 g, daraus werden durch fraktionierte Destillation an der 5-Kugelkolonne im Vakuum 176 g reine kristallisierte Brenztraubensäure, Sdp. 59—60° bei 12 mm (Badtemperatur 70°) gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 60 % der Theorie. Vorlauf 134 ccm = 142 g, darin sind nach Titration und spez. Gewicht noch 27 g Brenztraubensäure enthalten, somit insgesamt 193 g entsprechend 69 % entstanden.

Die vorstehende Beobachtung ist im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Arbeiten gemacht worden, für welche die Jubiläumstiftung für die Deutsche Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

346. Emil Fischer und Géza Zemlén: Nachtrag zu den Mitteilungen über ϵ -Amino- α -guanido-capronsäure¹⁾ und über neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidon-derivaten²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Bei der Spaltung der ϵ -Benzoylamino- α -guanido-capronsäure mit Salzsäure entsteht, wie schon berichtet, das Dihydrochlorid eines Anhydrids der ϵ -Amino- α -guanidocapronsäure, welche wir mit dem salzsauren Kreatinin verglichen haben. Um daraus die freie Base,

¹⁾ Diese Berichte 43, 934 [1910]. ²⁾ Diese Berichte 42, 4878 [1909].