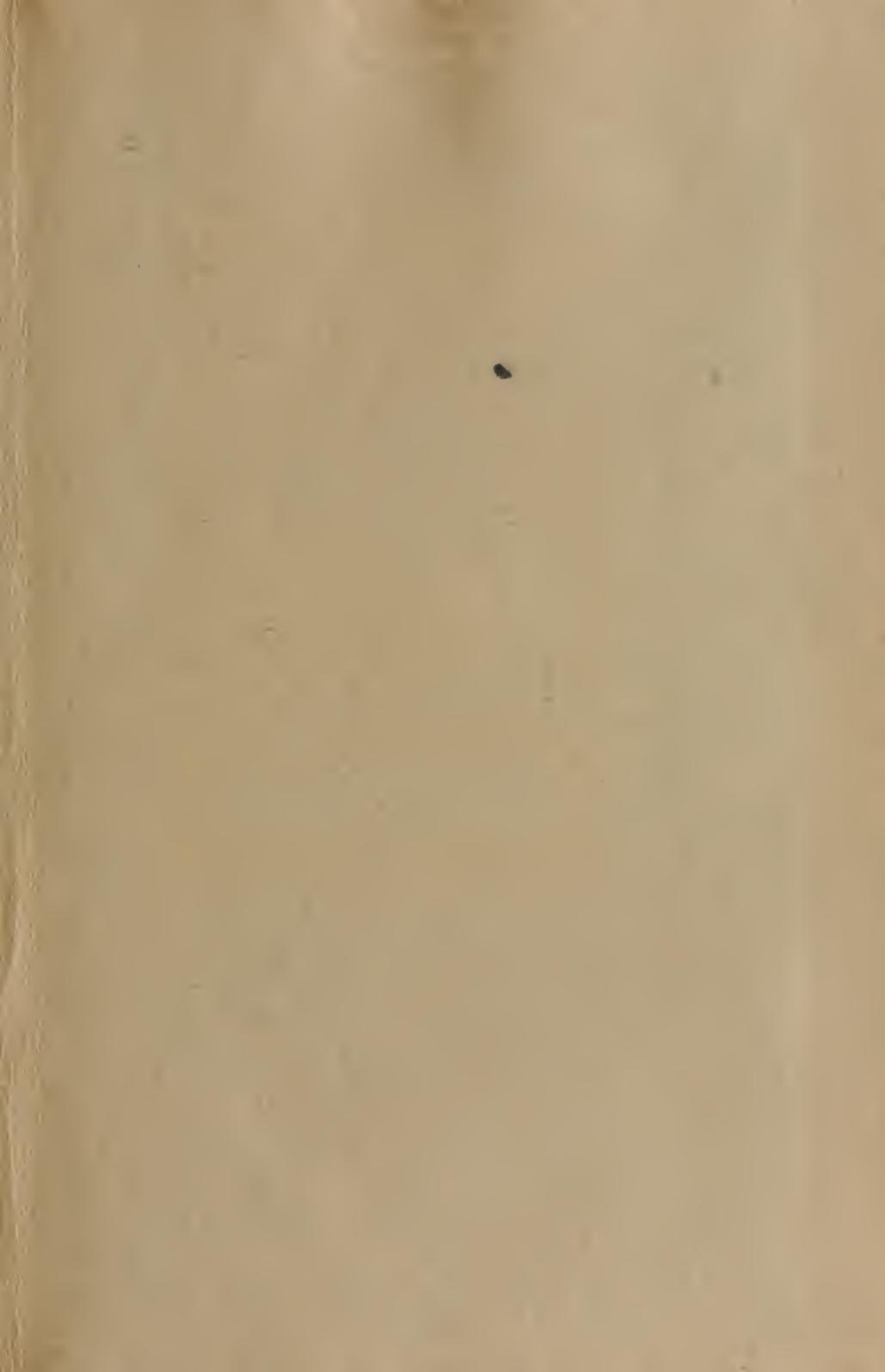




No 3972. 213

B.1







ERGÄNZUNGSBÄNDE  
ZUR DRITTEN AUFLAGE DES  
HANDBUCHS  
DER  
ORGANISCHEN CHEMIE  
VON  
F. BELLSTEIN.

ERSTER ERGÄNZUNGSBAND.



# ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

## HANDBUCHS

DER

# ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

\*3973.213

A

ERSTER ERGÄNZUNGSBAND,

ENTSPRECHEND DEM ERSTEN BANDE DES HAUPTWERKES.

SCHLUSSTERMIN FÜR DIE

VOLLSTÄNDIGE BERÜCKSICHTIGUNG DER LITTERATUR: 1. JULI 1899.

DEUTSCHE CHEMISCHES GESELLSCHAFT  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG

DEUTSCHE CHEMISCHES GESELLSCHAFT  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG

4

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1901.

Alle Rechte vorbehalten.

1899

1899

f. 9. 1899



## VORWORT.

Das „Handbuch der organischen Chemie von F. BEILSTEIN“ erschien in erster Auflage während der Jahre 1880—1882. Seitdem ist es ein unentbehrliches Hülfsmittel für Jeden geblieben, welcher sich über den Stand unserer Kenntnisse von den organischen Verbindungen unterrichten will. Der ersten Auflage folgte eine zweite in den Jahren 1885—1889, eine dritte in den Jahren 1892—1899. Diese dritte Auflage stellt die letzte, von dem Begründer des Werkes selbst durchgeführte Bearbeitung dar. In dem ihr mitgegebenen Vorwort hat Herr F. BEILSTEIN seinen Lesern bereits mitgetheilt, dass die Deutsche chemische Gesellschaft die Sorge für den zukünftigen Fortbestand des von ihm geschaffenen Handbuchs übernommen und sich zunächst entschlossen hat, Ergänzungsbände zur dritten Auflage herauszugeben<sup>1)</sup>. Mit deren Bearbeitung beauftragt, möchte ich beim Abschluss des ersten Ergänzungsbandes kurz mittheilen, in welcher Weise und nach welchen Grundsätzen das neue Material gesammelt und geordnet ist.

Als der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft mich mit der Vorbereitung der „Ergänzungsbände“ betraute (Ende des Jahres 1896), waren seit dem Erscheinen der ersten Lieferungen der dritten Auflage mehr als 4 Jahre verflossen, und die dritte Auflage war zu etwa zwei Drittel vollendet. Es wäre nicht möglich gewesen, den letzten Lieferungen der dritten Auflage die ersten Lieferungen der Ergänzungsbände im unmittelbaren Anschluss folgen zu lassen, wenn nicht Herr BEILSTEIN seine unermüdliche Sammelthätigkeit auch für die bereits in dritter Auflage erschienenen Theile bis zum Jahresschluss 1896 fortgesetzt und alle seine Nachträge der Deutschen chemischen Gesellschaft für die Herausgabe der Ergänzungsbände zur Verfügung gestellt hätte. Diejenigen Angaben der Ergänzungsbände also, welche der wissenschaftlichen Litteratur bis zu dem genannten Zeitpunkt entnommen sind, rühren noch — mit wenigen Ausnahmen — von dem Begründer des Werkes selbst her. An dieser Stelle ihm nochmals Dank zu sagen für die grosse Erleichterung, welche er durch die Ueberlassung der von ihm gesammelten Nachträge der Fortführung seines Werkes schuf, ist mir Bedürfniss und Pflicht.

Seit dem Beginn des Jahres 1897 nun erfolgt die Sammlung des neu hinzukommenden Materials im engen Anschluss an die Berichterstattung des „Chemischen Centralblattes“, welches seit diesem Zeitpunkt von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben wird. Die Mitarbeiter des Centralblattes

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber die Protocolle der Generalversammlungen der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 13. Dec. 1895 (*B.* 28, 3306), vom 18. Dec. 1896 (*B.* 29, 3046) und vom 15. Dec. 1899 (*B.* 32, 3708).

liefern aus den gleichen Arbeiten, über welche sie für das Centralblatt referiren, soweit diese Arbeiten geeigneten Stoff enthalten, Auszüge für das Handbuch, die dann im Redactionsbureau der Deutschen chemischen Gesellschaft geprüft, bearbeitet und systematisch geordnet werden.

Der in den beiden ersten Auflagen bezüglich der Auswahl der zu beschreibenden Verbindungen befolgte Grundsatz, nur analysirte Verbindungen aufzunehmen, ist nicht mehr streng festgehalten worden. Seine Durchführung verbietet sich schon deshalb, weil aus den Veröffentlichungen der heutigen Litteratur häufig gar nicht zu ersehen ist, ob die neu beschriebenen Verbindungen analysirt sind oder nicht. Es sind daher zuweilen auch solche Verbindungen aufgenommen worden, für welche von den Autoren nicht ausdrücklich angegeben ist, dass ihre Zusammensetzung analytisch controlirt wurde, oder deren Eigenschaften die Analyse bisher nicht zuliesse. Voraussetzung ist indess hierfür, dass sie durch physikalische Constanten oder durch Umsetzungen genau charakterisirt sind, und dass ihre Bildungsweisen bezw. Umsetzungen einen Zweifel an der für sie angenommenen Zusammensetzung unbegründet erscheinen lassen.

Bei der Excerptirung der Original-Litteratur ist vollständige Aufnahme der Angaben in Bezug auf das Vorkommen, die Bildungsweisen, die für den Chemiker wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die chemischen Umsetzungen in knappster Form und soweit erstrebt, als es die Rücksicht auf den Raum zuliesse. Eine gewisse Beschränkung aber erschien geboten, damit das Werk nicht einen gar zu unhandlichen Umfang annimmt; so sind Bildungsweisen und Umwandlungen, die für jedes Glied einer Körpergruppe gelten, bei den Homologen und Analogen im Allgemeinen nicht aufgeführt, sofern nicht besondere Gründe dafür sprachen. Wenn demnach die inhaltlichen Angaben des einzelnen Artikels nicht in allen Fällen das über die Verbindung Festgestellte vollständig registriren, so ist doch auf die Anführung aller Litteraturstellen<sup>1)</sup>, welche zur Charakterisirung der Verbindung im obigen Sinne beitragen können, seit Beginn des Jahres 1897 besonderer Werth gelegt. In gleicher Art registrierte auch Herr BEILSTEIN die Litteratur, soweit es sich um Bildungsweisen und physikalische Constanten handelt, fügte indess bei den Umwandlungen der Raumersparniss wegen die Citate in der Regel nicht hinzu, sondern überliess es dem Leser, den Artikel über das Product der Umwandlung nachzuschlagen, in welchem dann das gesuchte Citat als Beleg der entsprechenden Bildungsweise zu finden ist. Von diesem Gebrauch abzugehen, schien mir rathsam, damit der einzelne Artikel dem Benutzer des Werkes direct eine möglichst vollständige Sammlung aller Quellennachweise bietet, an deren Hand er sich leicht aus der Original-Litteratur die näheren Aufschlüsse über die behandelte Verbindung verschaffen kann. Denn einen Ersatz der Original-Arbeiten kann ein Handbuch niemals bieten; wohl aber soll es ein zuverlässiger und

<sup>1)</sup> Ueber Doppel-Veröffentlichungen vgl. S. VIII—IX.

bequemer Führer in die Original-Litteratur sein. Im Hinblick hierauf sind auch die Angaben über Darstellung neuerdings weniger ausführlich abgefasst und meist auf die Anführung des Principis beschränkt, da für das Nacharbeiten im Laboratorium doch fast stets die Originalarbeit zu Rathe gezogen werden muss. — Zahlreiche Hinweise wird man, wie im Hauptwerk so auch in den Ergänzungsbänden, auch auf die Litteratur bezüglich solcher physikalischer Eigenschaften, deren Untersuchung dem eigentlichen chemischen Laboratorium fern liegt, in Bezug auf analytische Methoden, technische Anwendungen, physiologisches Verhalten u. s. w. finden; doch liegt eine vollständige Sammlung aller solcher nicht zur rein chemischen Charakteristik der Verbindungen gehöriger Nachweise nicht im Plane des Werkes.

Die Hauptaufgabe der Ergänzungsbände ist es, die seit dem Erscheinen der dritten Auflage neu erworbenen Forschungsergebnisse für den Benutzer dieser Auflage übersichtlich zusammen zu stellen. Damit dieser Zweck erreicht werde, war es nöthig, den Gebrauch der Ergänzungsbände im Anschluss an das Hauptwerk thunlichst zu erleichtern, so dass der Benutzer des Hauptwerkes rasch die entsprechende Stelle des Ergänzungsbandes auffinden kann und umgekehrt. Wie das Hauptwerk, so gliedert sich daher auch das Ergänzungswerk in vier Bände, deren jeder die Nachträge für den entsprechenden Band des Hauptwerkes bringt. Zahlreiche Hinweise auf das Hauptwerk im Text und in den Seitenüberschriften — vgl. die Zeichen-Erklärung auf S. XXIV — werden, wie ich hoffe, eine möglichst rasche und sichere Auffindung der einander entsprechenden Stellen gewährleisten. Auch ist der leichteren Uebersicht wegen die Druckeinrichtung des Hauptwerkes — abgesehen von der Einführung einiger neuer Abkürzungen (vgl. das Verzeichniss S. XXIV) — beibehalten worden.

Damit die Beziehung zum Hauptwerk an jeder Stelle deutlich ersichtlich ist, musste das System des Hauptwerkes vollständig, die Nomenclatur grösstentheils beibehalten werden. Dass nun gerade das System einer gründlichen Umarbeitung bedarf, hat Herr BEILSTEIN selbst in dem Vorwort zur dritten Auflage hervorgehoben. Die Erfüllung der hierauf bezüglichen Wünsche muss aber naturgemäss hinausgeschoben werden, bis eine neue Auflage in Angriff genommen wird. Die Ergänzungsbände können nur insoweit die jetzt empfundenen Uebelstände mildern, als sie auf Inconsequenzen der Anordnung durch passend angebrachte Hinweise aufmerksam machen.

Auch die Nomenclatur schliesst sich derjenigen des Hauptwerkes stets soweit an, dass eine Schwierigkeit im Auffinden der entsprechenden Artikel des Hauptwerks und Supplements nicht entstehen kann. Nach Möglichkeit ist ferner auf die in der periodischen Original-Litteratur gebräuchlichen Benennungen Rücksicht genommen, in der Fettreihe endlich fast durchgehends die zur Bezeichnung der aliphatischen Verbindungen so sehr bequeme Genfer Nomenclatur benutzt worden.

Die in die Namen eingefügten Stellungenbezeichnungen (Ziffern bezw. Buchstaben) sind stets derart angeordnet, dass ein Zweifel über ihre Zugehörigkeit nicht entstehen kann, wenn man die folgende Regel beachtet:

„Jedes ohne Klammer gesetzte Stellungszeichen bezieht sich auf ein unmittelbar folgendes Wortelement, jedes eingeklammerte Stellungszeichen auf ein unmittelbar vorhergehendes Wortelement.“

Beispiele: 1-Brom-2-Methylpropen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHBr}$ ,  
 1-Brombuten(2)  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$ ,  
 Butanon(3)-Säure(1)  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ ,  
 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

Auswahl der Litteratur. Die nach dem Original regelmässig zu berücksichtigenden Zeitschriften sind in der Uebersicht auf S. XXIII durch Cursiv-Druck hervorgehoben. Gegenüber denjenigen Zeitschriften, welche von Herrn BEILSTEIN regelmässig excerptirt wurden, sind hinzugekommen:

Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie.  
 Archiv der Pharmacie.  
 Chemische Industrie.  
 Chemiker-Zeitung.  
 Elektrochemische Zeitung.  
 Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen.  
 Pharmaceutische Centralhalle.  
 Atti della reale Accademia dei Lincei.  
 Zeitschrift für angewandte Chemie.  
 „ „ Biologie.  
 „ „ Elektrochemie.  
 „ „ Krystallographie.

Dagegen ist weggefallen:

Buletinul societății de științe din Bucuresci.  
 DINGLER's polytechnisches Journal.

Diejenigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, welche nicht in den cursiv gedruckten Zeitschriften der auf S. XXIII gegebenen Uebersicht erscheinen, werden nach den Referaten des Chemischen Centralblattes citirt. Hervorgehoben sei ferner, dass nur solche Veröffentlichungen berücksichtigt werden, welche als Original-Abhandlungen der Autoren erscheinen, nicht aber die Mittheilungen, die in Sitzungsprotocollen enthalten sind.

Eine grössere Zahl von Autoren begnügt sich nicht damit, ihre Resultate an einer Stelle mitzuthemen, sondern bringt Veröffentlichungen über denselben Gegenstand an zwei oder gar drei Stellen, theils ziemlich gleichzeitig und gleichlautend, theils nach gewissen Zeitabständen unter Hinzufügung von Ergänzungen oder Berichtigungen und event. in ausführlicherer Fassung. Es giebt gewiss einzelne Fälle, in denen ein solches Verfahren vollberechtigt ist; in dem Umfang aber, den diese Doppel-Veröffentlichungen heute angenommen haben, sind sie sicherlich nicht berechtigt und geradezu als ein Misstand unserer Litteratur zu bezeichnen. Ich halte mich für verpflichtet dies hervorzuheben, indem ich auf die Folgen hinweise, die daraus für die Registrirung der Litteratur in Sammelwerken, wie das vorliegende, sich einstellen. Bei der Organisation, die zur Zeit

behufs Sammlung der neuen Forschungs-Ergebnisse für den „Beilstein“ getroffen ist (vgl. S. V—VI), muss die Bearbeitung nach derjenigen Veröffentlichung geschehen, welche zuerst erscheint und über die demnach zuerst im Centralblatt referirt wird. Erfolgt nun später eine Veröffentlichung an anderem Ort, so wird sie mit der früheren verglichen<sup>1)</sup> und findet lediglich in Bezug auf solche Stellen sowohl für das Centralblatt wie für „Beilstein“ Berücksichtigung, welche wesentliche Ergänzungen oder event. Berichtigungen bringen; dagegen bleibt für alle diejenigen Angaben, welche in der zweiten bezw. dritten Veröffentlichung eine wesentliche Bereicherung und Veränderung nicht erfahren, als Litteraturnachweis das Citat der ersten, häufig einen vorläufigen Charakter tragenden Veröffentlichung stehen. Die Autoren könnten nun vielleicht ein solches Verfahren der Redaction tadelnswerth finden und das Verlangen stellen, dass das Citat der neuen Veröffentlichung auch an allen denjenigen Stellen gebracht wird, für welche die neue Veröffentlichung die gleichen oder nur unwesentlich vervollständigten bezw. ausführlicher gefassten Angaben bringt, die schon in der älteren Veröffentlichung enthalten sind. Solchen Ansprüchen gegenüber ist zu erwidern, dass ihre Berücksichtigung einen Zuwachs der redactionellen Arbeiten bedingen würde, von dessen Grösse die Autoren schwerlich die richtige Vorstellung haben; in der That würde diese Arbeit bei der derzeitigen Ausstattung der Redaction mit Hilfskräften kaum zu bewältigen, ihre Ausführung also ohne Vertheuerung des redactionellen Apparats nicht möglich sein. Es würde aber auch geradezu eine Ungerechtigkeit begangen werden, wenn die Redaction den Publicationen derjenigen Autoren, welche ihre Arbeiten einmal in unfertiger, ein zweites Mal in halbfertiger und ein drittes Mal endlich in abgerundeter Form veröffentlichen, drei Mal so viel Zeit zuwenden wollte, als den gleich inhaltreichen Veröffentlichungen derjenigen Autoren, die sich mit einmaliger Mittheilung in abgerundeter Form begnügen. Wer also durch mehrfach wiederholte Veröffentlichungen über eine und dieselbe Arbeit die Aufmerksamkeit seiner Zeitgenossen besonders zu fesseln sich bestrebt, muss es sich gefallen lassen, wenn in die Sammelwerke häufig gerade das Citat derjenigen Publication übergeht, welche er von der Nachwelt am wenigsten beachtet zu sehen wünscht. Auf diese Verhältnisse einmal nachdrücklich hinzuweisen, schien mir im Interesse unserer sonst so übersichtlichen Litteratur geboten. Vielleicht trägt dieser Hinweis dazu bei, die Zahl der Doppelveröffentlichungen auf solche Fälle zu beschränken, in denen ihre Berechtigung anerkannt werden muss. Am sichersten freilich würde dieses Ziel erreicht werden, wenn die Redactionen der

<sup>1)</sup> Diese Vergleichung ist eine recht mühsame und zeitraubende Arbeit. Sie könnte wesentlich erleichtert werden, wenn die Herren Autoren sowohl der Redaction des Chemischen Centralblattes (Leipzig, Gustav Adolfstrasse 14 I) wie des „Beilstein“ (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) je einen Sonderabdruck zusenden würden, in welchem das neu Hinzugekommene roth bezeichnet ist. Auch Herrn Dr. M. M. RICHTER (Karlsruhe i./B., Ettlinger Strasse 67) würde, wie ich in seinem Namen mittheile, für die Fortführung seines „Lexikons der Kohlenstoffverbindungen“ der Empfang derart bezeichneter Sonderabdrücke sehr erwünscht sein.

Zeitschriften allgemein die Wiederholung schon publicirter Ergebnisse nicht zulassen würden, sofern sich eine solche nicht durch stichhaltige Gründe rechtfertigen lässt.

Eine wesentliche Neuerung gegenüber dem Hauptwerk besteht in der Berücksichtigung der Patent-Litteratur, und zwar an der Hand der deutschen Patentschriften. Seit dem 1. Januar 1897 werden diese regelmässig in derselben Weise wie die wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Anschluss an die entsprechenden Referate des Centralblattes bearbeitet. Auch die ältere Patent-Litteratur ist — soweit sie in P. FRIEDLAENDER'S „Fortschritten der Theerfarb-fabrication“ (Th. I: Berlin 1888; Th. II: 1891; Th. III: 1896; Th. IV: 1899) enthalten ist — auf Angaben durchgesehen, welche zur Aufnahme in das Handbuch geeignet erscheinen. Damit hat also die gesammte deutsche Patent-Litteratur seit dem Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes Berücksichtigung gefunden. Freilich konnte die Auswahl der aufzunehmenden Angaben nur eine beschränkte bleiben. Man wird vom „Beilstein“ nicht erwarten dürfen, dass er etwa eine jede Azocombination, die in den Patenten erwähnt ist, registrirt. Solche Angaben würden nicht einem allgemein-wissenschaftlichen Interesse dienen und müssen Specialwerken vorbehalten bleiben. Von den Producten, welche in der Patent-Litteratur besprochen sind, wurden vielmehr nur diejenigen aufgenommen, welchen eine Charakterisirung in ähnlicher Weise, wie sie in wissenschaftlichen Publicationen üblich ist, zu Theil geworden ist. In einer sehr grossen Zahl von Patentschriften — namentlich denjenigen, die auf die Farbstoff-Industrie Bezug haben — ist eine solche Charakterisirung der Producte nicht zu finden; vielmehr beschränkt sich die Charakterisirung vielfach im Wesentlichen auf die Angabe derjenigen Eigenschaften, welche den technischen Werth erläutern sollen. Diese Producte sind als solche nicht aufgenommen und können in sehr vielen Fällen schon deshalb überhaupt nicht aufgenommen werden, weil sich ihre Zusammensetzung nicht beurtheilen lässt, ihnen also ein bestimmter Ort im Handbuch gar nicht zugewiesen werden kann. Wohl aber glaubte ich mannigfachen Interessen zu dienen, wenn ich in solchen Fällen bei den Ausgangsmaterialien Hinweise darauf aufnahm, dass sie für gewisse, technisch wichtige Reactionen Anwendung bezw. Prüfung gefunden haben. Man findet demgemäss häufig Hinweise wie:

Verwendung für Azofarbstoffe: D.R.P. Nr. ....

„ „ Triphenylmethanfarbstoffe: „ „ .... u. s. w.,

wird aber nicht erwarten, hier alle Patentschriften angeführt zu sehen, in denen die betreffende Verbindung unter vielen anderen Analogon als für den bezeichneten Zweck verwendbar genannt wird, sondern nur diejenigen suchen dürfen, in welchen ihre Verwendung als neu oder besondere Vorzüge bietend hervortritt.

Schluss-Termine. Auf dem Titelblatt eines jeden Ergänzungsbandes findet man den Termin angegeben, bis zu welchem die Litteratur für den betreffenden Band vollständig bearbeitet ist, im Journal-Abkürzungsverzeichniss (vgl. für Bd. I: S. XXIII), ferner die entsprechenden Band- und Seiten-Zahlen der einzelnen Zeitschriften. Für den ersten Ergänzungsband ist der

1. Juli 1899 Schlusstermin, für den zweiten: 1. Januar 1901, für den dritten voraussichtlich 1. Juli 1902, für den vierten voraussichtlich 1. Juli 1903. Die Aufnahme der Litteratur wird auch während des Druckes nach Möglichkeit — jedoch ohne Gewähr für Vollständigkeit — noch fortgesetzt, soweit dem nicht erhebliche redactionelle Schwierigkeiten entgegenstehen. Das Datum der Correctur findet man in den Seitenüberschriften verzeichnet. Der auf dem Titelblatt mitgetheilte Schlusstermin giebt also an, bis zu welchem Zeitpunkt die Litteratur vollständig berücksichtigt sein soll; das in der Seitenüberschrift verzeichnete Datum giebt an, bis wann die Litteratur äussersten Falles berücksichtigt sein kann.

**Berichtigungen.** Berichtigungen von wichtigeren Druckfehlern oder irrthümlichen Angaben des Hauptwerkes, soweit sie der Redaction zur Kenntniss gekommen sind, findet man an der entsprechenden Stelle der Ergänzungsbände aufgeführt. Die Berichtigungen zu den Ergänzungsbänden selbst und diejenigen zum Hauptwerk, welche erst nach Drucklegung der entsprechenden Stellen der Ergänzungsbände bekannt geworden sind, werden in besonderen Verzeichnissen am Schluss der einzelnen Bände mitgetheilt. Es kann nicht häufig genug darum gebeten werden, dass die Benutzer des Werkes alle Versäumnisse und Fehler, welche sie bemerken, der Redaction zur Kenntniss bringen. Für zahlreiche Einsendungen dieser Art spreche ich hier meinen Dank aus; besonders hervorheben muss ich, ebenso wie Herr BEILSTEIN im Vorwort zur 3. Auflage, die Fürsorge, welche Herr Dr. M. M. RICHTER in Karlsruhe der Zuverlässigkeit des Werkes angedeihen lässt, indem er auch die Angaben der Ergänzungsbände systematisch mit den von ihm für sein treffliches „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ gesammelten Angaben vergleicht.

Indem ich diese Erläuterungen über Zweck, Entstehung und Bearbeitung der „Ergänzungsbände“ mit dem Wunsche, dass letztere sich als brauchbar erweisen mögen, schliesse, kann ich es mir nicht versagen, allen denjenigen wärmsten Dank zu sagen, deren Arbeit zum Zustandekommen des Werkes beiträgt. Wie sehr Herr BEILSTEIN daran betheilt ist, wurde oben bereits hervorgehoben. Desgleichen wurde schon erwähnt, dass die Herren Mitarbeiter des „Chemischen Centralblatts“ seit Beginn 1897 sich der oft recht mühsamen Arbeit unterziehen, die Auszüge aus der Original-Litteratur für das Handbuch zu liefern. Bei der Bearbeitung der einlaufenden Auszüge, ihrer Controle und der Zusammenstellung für den Druck unterstützt mich seit etwa zwei Jahren Herr Dr. B. PRAGER in trefflichster Weise. Die Herren Dr. M. KRÜGER (jetzt in Breslau) und Dr. F. SACHS haben sich um die Uebertragung der von Herrn BEILSTEIN noch gesammelten Nachträge in den jetzt eingerichteten Zettelkatalog der organischen Verbindungen, Herr Dr. R. STELZNER endlich um die Bearbeitung der älteren Patent-Litteratur verdient gemacht.

Berlin, im März 1901.

**Paul Jacobson.**

Mitarbeiter  
des  
**Chemischen Central-Blattes**

(Redacteur: Prof. Dr. R. ARENDT in Leipzig),

welche Auszüge für die

**Ergänzungsbände**

geliefert haben, waren in dem Zeitraum vom 1. Januar 1897 bis 1. April 1901 die Herren:

Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig.  
Dr. W. BÖTTGER in Leipzig.  
Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga.  
Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg.  
Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B.  
Dr. HAEFCKE in Cassel.  
Dr. A. HAFNER in Berlin.  
Dr. R. HEFELMANN in Dresden.  
J. HAZARD in Leipzig.  
Dr. HELLE in Leipzig.  
Dr. A. HESSE in Leipzig.  
Dr. O. LUTZ in Riga.  
Dr. L. MAI in Berlin.  
Dr. Rich. Jos. MEYER in Berlin.  
Dr. F. MUHLERT in Elberfeld.

Dr. S. PINKUS in London.  
Dr. Th. POSNER in Greifswald.  
Dr. B. PRAGER in Berlin.  
Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin.  
Dr. B. RASSOW in Leipzig.  
Dr. W. ROTH in Breslau.  
Dr. O. RUFF in Berlin.  
Reg.-Rath Dr. U. SACHSE in Berlin.  
Dr. W. SCHMITZ-DUMONT in Tharandt.  
Prof. Dr. M. SIEGFRIED in Leipzig.  
Dr. H. v. SODEN in Leipzig.  
Dr. R. STELZNER in Berlin.  
Rector Dr. V. WACHTER in Ingolstadt.  
Dr. R. Woy in Breslau.

# INHALT.

## Ergänzungen zur Einleitung.

### Bestimmung des Molekulargewichtes von gelösten Körpern.

Kryoskopische Methode 1. Siedemethode 2. Fernere Methoden 3.

### Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Farbe 3. Löslichkeit 3. Spezifisches Gewicht 3. Cohäsion, Transpiration 3. Siedepunkt 3. Schmelzpunkt 4. Verbrennungswärme 4. Optische Eigenschaften 4. Elektrisches Verhalten 5.

### Verhalten der organischen Körper gegen Reagentien.

III. Wirkung der Metalloide 5. Chlor 5. Jod 5. — IV. Wirkung der Metalle 5. Natrium 5. Zink 6. Aluminium 6. Palladium 6. — V. Wirkung der Oxyde und Basen 6. Wasserstoff-superoxyd 6. — VI. Wirkung der Säuren und Säureanhydride 6. Jodwasserstoff 6. Stickoxyd 6. Salpetrige Säure 7. Salpetersäure 7. Schwefelsäure 7. Sulfamidsäure 7. — VII. Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide 7. Sulfurylchlorid 7. Selentetrachlorid 7. Tellurtetra-chlorid 7. Siliciumchlorid 7. Zinkchlorid 7. Aluminiumchlorid 7. Chromylechlorid 8. Eisen-chlorid 8. — IX. Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren 8. Kaliumpermanganat 8.

### Nomenclatur 8.

Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850 bis 1899 9.

## Specieller Theil.

### Fettreihe.

	Seite		Seite
<b>I. Kohlenwasserstoffe.</b>		<i>Isomere Kohlenwasserstoffe der hydroaromatischen Reihe s. auch Hptw. Bd. II, S. 19 ff. u. Spl. dazu; Terpene s. Hptw. Bd. III, S. 515 ff. u. Spl. dazu.</i>	
(Vgl. Inhalt des Hptw. S. VI.)			
<b>A. Grenzkohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n+2}$		<b>E. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-6}$	31
Methan, Aethan u. s. w. . . . .	10	Diacetylen, Dipropargyl u. s. w.	
<b>B. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n}$	15	<i>Aromatische Kohlenwasserstoffe s. Hptw. Bd. II, S. 20 ff. u. Spl. dazu</i>	
Aethylen, Propylen u. s. w.			
<i>Cyclohexan und Homologe s. Hptw. Bd. II, S. 14 ff. u. Spl. dazu.</i>		<b>II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.</b>	
<b>C. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-2}$	21	(Vgl. Inhalt des Hptw. S. VI—VII.)	
Acetylen, Allylen u. s. w.		<b>A. Fluorderivate</b> . . . . .	32
<i>Isomere Kohlenwasserstoffe der hydroaromatischen Reihe s. auch Hptw. Bd. II, S. 16 ff. u. Spl. dazu.</i>		<b>B. Chlorderivate</b> . . . . .	32
<b>D. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-4}$	30		
Cyclopentadien, Hydrotropiliden u. s. w.			

	Seite		Seite
1. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	32	3. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	101
2. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ . . . . .	38	4. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	102
3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ . . . . .	40	<b>D. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	102
<b>C. Bromderivate</b> . . . . .	40	1. Alkohol $C_nH_{2n+2}O_4$ . . . . .	102
1. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	40	Erythrit u. s. w.	
2. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ . . . . .	49	2. Alkohole $C_nH_{2n}O_4$ bis $C_nH_{2n-8}O_4$	102
3. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ . . . . .	53	<b>E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	103
<b>D. Jodderivate</b> . . . . .	53	Arabid, Rhamnit u. s. w.	
1. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	53	<b>F. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	104
2. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ . . . . .	55	Mannit, Dulcit u. s. w.	
3. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ . . . . .	57	<b>G. Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	106
<b>III. Nitroso- und Nitro-Derivate.</b>		<b>H. Alkohole mit acht Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	107
(Vgl. Inhalt des Hptw. S. VII.)		<b>I. Alkohol mit neun Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	107
<b>A. Nitrosoderivate</b> . . . . .	58	<b>V. Einfache u. gemischte Aether.</b>	
<b>B. Nitroderivate</b> . . . . .	59	(Vgl. Inhalt des Hptw. S. X—XI.)	
1. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	59	<b>A. Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff</b>	108
2. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ . . . . .	69	1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	108
		Methyläther, Aethyläther u. s. w.	
		2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .	112
		Vinyläther, Methylalyläther u. s. w.	
		3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$	113
<b>IV. Alkohole.</b>		<b>B. Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	114
(Vgl. Inhalt des Hptw. S. VIII—X.)		1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$	114
<b>A. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff</b> . . . . .	70	Aether des Aethylglykols, Aethylenoxyd u. s. w.	
1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	71	2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$	116
Methylalkohol, Aethylalkohol u. s. w.		3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$	117
Substitutionsproducte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	78	4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$	117
2. Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	81	<b>C. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n+2}O_3</math></b>	117
Vinylalkohol, Allylalkohol u. s. w.		Orthoameisensäureäther, Glycerinäther u. s. w.	
3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	87	<b>D. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n}O_3</math></b>	118
Propargylalkohol u. s. w.		bis $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	118
4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	88	<b>E. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n+2}O_4</math></b>	118
<b>B. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	88	<b>H. Derivate der Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff</b>	119
1. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	88		
Aethylglykol u. s. w.		<b>VI. Ester.</b>	
2. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	93	(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XI—XII.)	
Acetylcarbinol u. s. w.		<b>A. Ester der einbasischen Säuren</b>	119
3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	96	1. Unterchlorigsäureester . . . . .	119
Dipropenylglykol u. s. w.		3. Ester der salpetrigen Säure . . . . .	119
4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	97	5. Ester der Salpetersäure . . . . .	119
5. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	97	<b>B. Ester mehrbasischer Säuren</b>	121
<b>C. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	98	Ester einer Säure $H_2S_2O_7$ . . . . .	121
1. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$	98	1. Ester der unterschwefligen Säure . . . . .	121
Glycerin u. s. w.		2. Ester der schwefligen Säure . . . . .	122
2. Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	100	3. Schwefelsäureester . . . . .	122
Dioxyaceton u. s. w.			

	Seite
4. Selenigsäureester . . . . .	124
6. Phosphorigsäureester . . . . .	124
8. Phosphorsäureester . . . . .	125
11. Borsäureester . . . . .	126
12. Kieselsäureester . . . . .	127

## VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XII—XIII)

<b>A. Mercaptane, Thioalkohole, Thiole</b> . . . . .	127
1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	127
Methanthiol, Aethanthiol u. s. w.	
3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ , Thioglykole, Dithiole . . . . .	128
5. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . . . .	129
<b>B. Sulfide</b> . . . . .	129
1. Sulfide $C_nH_{2n+2}S$ . . . . .	129
Methylsulfid, Aethylsulfid u. s. w.	
2. Sulfide $C_nH_{2n}S$ . . . . .	133
3. Sulfide $C_nH_{2n-2}S$ . . . . .	133
<b>C. Sulfinsäuren</b> . . . . .	133
2. Disulfinsäuren $C_nH_{2n+2}O_4S_2$ . . . . .	133
<b>D. Sulfonsäuren</b> . . . . .	134
1. Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$ . . . . .	134
Methansulfonsäure u. s. w.	
3. Sulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$ . . . . .	135
5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6S_2$ . . . . .	136
6. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_9S_3$ . . . . .	137
7. Sulfonsäuren der Alkohole . . . . .	137

## VIII. Selen- und Tellur-Derivate.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XIII.)

<b>A. Selenide und Telluride</b> . . . . .	139
2. Aethylselenverbindungen . . . . .	139

## IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XIII—XVI.)

<b>A. Säuren <math>C_nH_{2n}O_2</math> (Fettsäuren)</b> . . . . .	139
Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.	
Fette und fette Oele . . . . .	161
Wachsarten . . . . .	163
<b>Derivate der Fettsäuren</b> . . . . .	163
1. Säurefluoride . . . . .	163
Acetylfluorid u. s. w.	
2. Säurechloride . . . . .	164
Acetylchlorid u. s. w.	
5. Säureanhydride . . . . .	165
Essigsäureanhydrid, Acetodiphosphoride Säure u. s. w.	
6. Superoxyde . . . . .	166
Acetylsuperoxyd.	
7. Substitutionsproducte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	167
Fluoriderivate . . . . .	167
Chloriderivate . . . . .	167
Bromiderivate . . . . .	172

Jodderivate . . . . .	179
Nitrosoderivate (Isositrosoderivate, Oximidosäuren, Oximsäuren) . . . . .	180
Nitroderivate . . . . .	187
Nitroessigsäure, Essigesternitrosäure u. s. w.	
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b> . . . . .	187
Acrylsäure, Crotonsäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1126 ff. u. Spl. dazu.	
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_2</math></b> . . . . .	208
Propiolsäure, Tetrolsäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1129 ff. u. Spl. dazu.	
<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_2</math></b> . . . . .	217
Hydrotropilidencarbonsäure, Camphylsäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1131 ff. u. Spl. dazu.	
<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_2</math></b> . . . . .	218
Säuren $C_8H_8O_2$ s. Hptw. Bd. II, S. 1355 ff. u. Spl. dazu.	

## X. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVI—XVII.)

<b>A. Einbasisch zweiatomige Säuren (Oxysäuren) <math>C_nH_{2n}O_3</math></b> . . . . .	218
Kohlensäure, Glykolsäure, Milchsäure u. s. w.	
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_3</math></b> . . . . .	235
Chloräthanalensäure, Oxyacrylsäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1483 u. Spl. dazu.	
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_3</math></b> . . . . .	253
Mncochlorensäure, Tetrisäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1484 ff. u. Spl. dazu.	
<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_3</math></b> . . . . .	264
Pyromeconsäure, Carbacetessigsäure u. s. w.	
Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1485 u. Spl. dazu.	
<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_3</math></b> . . . . .	268
Citrylidenacetessigsäure u. s. w.	

## XI. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVIII—XX.)

<b>A. Einbasisch dreiatomige Säuren <math>C_nH_{2n}O_4</math></b> . . . . .	268
Glyoxylsäure, Glycerinsäure u. s. w.	
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_4</math></b> . . . . .	275
Oxalsäure, Malonsäure u. s. w.	
Dioxyheptahydrobenzoesäure $C_7H_{12}O_4$ s. Hptw. Bd. II, S. 1730 u. Spl. dazu.	
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_4</math></b> . . . . .	316
1. Einbasische Säuren $O_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	316

	Seite		Seite
Acetbrenztraubensäure, Oxymethylenacetessigsäure u. s. w.		<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1990 ff. u. Spl. dazu.</i>	
2. Zweibasische Säuren $C_{2n}H_{2n-4}O_4$ . . .	321	<b>F. Säure</b> $C_nH_{2n-12}O_8$ . . . . .	423
Fumarsäure, Itaconsäure u. s. w.			
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1731 ff. u. Spl. dazu.</i>		<b>XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.</b>	
<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	347	<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIII.)</i>	
Acetylendicarbonsäure, Aconsäure.		<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n}O_7$ . . . . .	424
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1732 ff. u. Spl. dazu.</i>		Glykonsäure, Rhamnohexonsäure u. s. w.	
<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	351	<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_7$ . . . . .	427
Campheroxalsäure, Citrylidenmalonsäure u. s. w.		Trioxylglutarsäure, Hydrouvinsäure u. s. w.	
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1733 ff. u. Spl. dazu.</i>		<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_7$ . . . . .	428
<b>XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.</b>		Oxäthyiltricarbonsäure, Citronensäure u. s. w.	
<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XX—XXI.)</i>		<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_7$ . . . . .	431
<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n}O_5$ . . . . .	353	Oxalmalonsäure, Oxalbernsteinsäure u. s. w.	
Trioxyessigsäure u. s. w.		<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_7$ . . . . .	433
<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_5$ . . . . .	354	Acetondioxalsäure, Acetaconit-säure u. s. w.	
Tartronsäure, Aepfelsäure.		<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2040—2041 u. Spl. dazu.</i>	
<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_5$ . . . . .	371	<b>F. Säuren</b> $C_nH_{2n-10}O_7$ . . . . .	434
Oxomalonsäure, Oxalessigsäure u. s. w.		Triketopentamethylendicarbonsäure.	
<i>Hexahydroxyisophtalsäure</i> $C_6H_{12}O_5$ s. <i>Hptw. Bd. II, S. 1917 u. Spl. dazu.</i>		<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2041 ff. u. Spl. dazu.</i>	
<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_5$ . . . . .	385	<b>G. Säure</b> $C_nH_{2n-12}O_7$ . . . . .	434
Oxymethylenglutaconsäure, Carboxytetrinsäure u. s. w.			
<i>Tetrahydroxyterephthalsäure</i> $C_8H_{10}O_5$ s. <i>Hptw. Bd. II, S. 1917 u. Spl. dazu.</i>		<b>XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.</b>	
<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_5$ . . . . .	388	<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIII—XXIV.)</i>	
Krokonsäure, Komensäure u. s. w.		<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n}O_8$ . . . . .	434
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1917 ff. u. Spl. dazu.</i>		Glykoheptonsäure u. s. w.	
<b>XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.</b>		<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_8$ . . . . .	435
<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXI—XXII.)</i>		Dioxyweinsäure, Zuckersäure u. s. w.	
<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n}O_6$ . . . . .	391	<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_8$ . . . . .	439
Arabonsäure, Saccharinsäuren u. s. w.		Desoxalsäure.	
<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_6$ . . . . .	394	<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_8$ . . . . .	439
Mesoxalsäure, Weinsäure u. s. w.		Aethantetracarbonsäure, Dicarboxylglutarsäure u. s. w.	
<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_6$ . . . . .	403	<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_8$ . . . . .	444
Methantricarbonsäure, Dioxymaleinsäure u. s. w.		Dicarbintetracarbonsäure, Dicarboxylglutaconsäure u. s. w.	
<i>Dioxyhexahydroisophtalsäure</i> s. <i>Hptw. Bd. II, S. 1990 u. Spl. dazu.</i>		<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2067 ff. u. Spl. dazu.</i>	
<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_6$ . . . . .	414	<b>F. Säuren</b> $C_nH_{2n-10}O_8$ . . . . .	446
Dioxobernsteinsäure, Aethenyltricarbonsäure u. s. w.		Allentetracarbonsäure u. s. w.	
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 1990 u. Spl. dazu.</i>		<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2068 ff. u. Spl. dazu.</i>	
<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_6$ . . . . .	421	<b>XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.</b>	
Allentricarbonsäure, Succinylbernsteinsäure u. s. w.		<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIV.)</i>	
		<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n}O_9$ . . . . .	447
		Galaoktensäure.	
		<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_9$ . . . . .	447
		Leukonsäure u. s. w.	

<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_9$ . . . . .	Seite	447
Oxypropylentetracarbonsäure . . . . .		447
Acetobutanetracarbonsäure . . . . .		448
<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-10}O_9$ . . . . .	448	
Aconitoxalsäure u. s. w.		
<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-12}O_9$ . . . . .	448	
Cyclopentenontetracarbonsäure u. s. w.		
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2089 ff. u. Spl. dazu.</i>		

**XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.**

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIV.)

Säuren $C_nH_8O_{10}$ . . . . .	448
Propargylpentacarbonsäure, Oxal- citronensäure u. s. w.	
Säuren $C_9H_{10}O_{10}$ . . . . .	449
Dioxalbernsteinsäure . . . . .	449
Oxalyldimalonsäure . . . . .	450
Säuren $C_9H_8O_{10}$ und $C_{10}H_{10}O_{10}$ . . . . .	450
Säuren $C_{11}H_{12}O_{10}$ bis $C_{17}H_{24}O_{10}$ . . . . .	451
Säuren $C_{10}H_8O_{10}$ . . . . .	451
<i>Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. II, S. 2094 u. Spl. dazu.</i>	

**XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.**

Dicarboxyleitronensäure $C_9H_8O_{11}$ . . . . .	451
Oxalisoallylentetracarbonsäure $C_9H_8O_{11}$ . . . . .	452

**XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.**

Aethanhexacarbonsäure $C_8H_6O_{12}$ . . . . .	452
Tetramethylsäure-Pentandisäure $C_9H_8O_{12}$ . . . . .	452
<i>S. auch Hptw. Bd. II, S. 2104 u. Spl. dazu.</i>	

**XX. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.**

Oxymethenyltrismalonsäure $C_{10}H_{10}O_{13}$ . . . . .	452
--	-----

**XXV. Schwefelderivate der Säuren.**

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV.)

<b>A. Thiosäuren</b> . . . . .	453
1. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	453
Thioessigsäure . . . . .	453
Thetinkörper . . . . .	453
2. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	455
Derivate der Kohlensäure, Glykolsäure, Milchsäure u. s. w.	
3. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	458
Thioäthylisocrotonsäure u. s. w.	
4. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ . . . . .	459
Derivate der Dithiopropionsäure, Dithio- buttersäure u. s. w.	

5. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	460
u. $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	460
Thiocarbacetessigester	
6. Thioderivate der Säuren mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff . . . . .	460
Thioäpfelsäure, Sulphydrilmaleinsäure, Thiobernsteinsäure u. s. w.	
7. Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff . . . . .	461
Thiorufinsäure . . . . .	461
<b>B. Sulfosäuren</b> . . . . .	462
1. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	462
Sulfoessigsäure, Sulfopropion- säure u. s. w.	
Sulfocamphylsäure $C_9H_{11}O_5S$ . . . . .	462
3. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	463
Sulfobernsteinsäure u. s. w.	
4. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	463
Sulfocampfersäure . . . . .	463

**XXVI. Selenderivate der Säuren.**

Selenderivate der Glykolsäure . . . . .	464
---	-----

**XXVII. Aldehyde.**

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI.)

<b>A. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O$ . . . . .	465
Formaldehyd, Acetaldehyd u. s. w.	
<b>B. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	482
Aerolein, Crotonaldehyd u. s. w.	
<b>C. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	483
Propargylaldehyd, Isolauro-nol- aldehyd u. s. w.	
<b>E. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	483
Glykolaldehyd, Oxypropion- aldehyd u. s. w.	
<b>F. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	485
Glyoxal, Malonsäurealdehyd u. s. w.	
<b>G. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-4}O_2$ bis $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	487
<b>H. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	487
Glycerinaldehyd.	
<b>I. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	488
<b>K. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	488

**XXVIIa. Aldazine.**

Formalazin . . . . .	488
Aethylidenazin . . . . .	488
Isobutylidenazin . . . . .	489

**XXVIII. Aldoxime.**

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI—XXVII.)

<b>A. Aldoxime</b> $C_nH_{2n+1}ON$ . . . . .	490
Formaldoxim, Acetaldoxim u. s. w.	
<b>B. Aldoxime</b> $C_nH_{2n-1}ON$ . . . . .	491
Aeroleinoxim u. s. w.	

	Seite
<b>Ba. Aldoxime</b> $C_nH_{2n+1}O_2N$ . . . . .	491
Propionaldoloxim, Dimethylbutanoloxim u. s. w.	
<b>Bb. Aldoxime</b> $C_nH_{2n-3}O_2N$ . . . . .	492
<b>C. Aldoxime (Glyoxime)</b> $C_nH_{2n}O_2N_2$ . . . . .	492
Glyoxim, Propandioxim u. s. w.	

**XXIX. Ketone.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXVII—XXIX.)

<b>A. Ketone</b> $C_nH_{2n}O$ . . . . .	493
1. Aceton . . . . .	494
2. Methyläthylketon u. s. w. . . . .	507
<b>B. Ketone</b> $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	514
Aethylidenacetone, Acetyltrimethylen u. s. w.	
<b>C. Ketone</b> $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	521
Hexachlorketopenten, Methylcyclopentanon u. s. w.	
<b>D. Ketone</b> $C_nH_{2n-6}O$ . . . . .	529
Bicyclopententanon u. s. w.	
<b>Da. Desoxyphoron</b> $C_{18}H_{38}O$ . . . . .	529
<b>E. Ketone (Diketone)</b> $C_{11}H_{2n-2}O_2$ . . . . .	530
Diacetyl, Acetylpropionyl u. s. w.	
<b>F. Diketone</b> $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	534
Diketopentamethylen, Cyclohexandion u. s. w.	
<b>G. Diketone</b> $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	538
Dichlordiketo-r-Pentene u. s. w.	
<b>H. Triketone</b> $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	541
Diacetylacetone u. s. w.	
<b>I. Triketone</b> $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . . .	542
Methylpentachlorcyclohexantrion, Filicinsäure u. s. w.	
<b>K. Ketone</b> $C_nH_{2n-6}O_4$ u. $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	544
Oxalyldiaceton, Tetrachlortetraketohexamethylen u. s. w.	
<b>L. Ketone</b> $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	545
Methylenbischydroresorein, Oxalyldimesityloxyd u. s. w.	
<b>M. Ketone mit 5 u. 6 Sauerstoffatomen</b> . . . . .	546
Methyltriäthanoylcyclopentendion u. s. w.	

**XXX. Ketazine.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXIX.)

Dimethylketazin, Methyläthylketazin u. s. w. . . . .	546
--	-----

**XXXI. Ketoxime.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXIX.)

<b>A. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n}O$ . . . . .	546
Acetoxim, Methyläthylketoxim u. s. w.	
<b>B. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	551
Cyclopentanoxim, Mesityloxim u. s. w.	
<b>C. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	554
Methylcyclopentenoxim u. s. w.	

	Seite
<b>Ca. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-6}O$ . . . . .	557
Biscyclopententanoxim u. s. w.	
<b>D. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	558
Diacetyldioxim u. s. w.	
<b>E. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-4}O_2$ und der <b>Triketone</b> . . . . .	559
Cyclopentandioxim u. s. w., Diacetylacetondioxim u. s. w.	

**XXXII. Zuckerarten und Kohlehydrate.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXXI—XXXI.)

<b>A. Tetrosen und Pentosen.</b> . . . . .	562
Erythrose, Arabinose u. s. w.	
<b>B. Glykosegruppe.</b> . . . . .	567
Formose, Galaktose u. s. w.	
<b>C. Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	579
Glykoheptose u. s. w., Galaktose u. s. w.	
<b>D. Zuckerarten</b> $C_{12}H_{22}O_{11}$ . . . . .	579
Lupose, Maltose u. s. w.	
<b>E. Einzelne Zuckerarten</b> . . . . .	582
Digitoxose, Fucose u. s. w.	
<b>F. Complexere Kohlehydrate</b> . . . . .	583
Cellulose, Stärke u. s. w.	
<b>G. Gummiarten</b> . . . . .	593
Gummi aus Ammoniakharz, Arabin u. s. w.	
<b>H. Pektinstoffe</b> . . . . .	594
<b>I. Zersetzungsproducte der Kohlehydrate</b> . . . . .	594
Caramelan, Huminstanzen.	

**XXXIII. Basen mit einem Atom Stickstoff.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXXI.)

<b>A. Basen</b> $C_nH_{2n+3}N$ . . . . .	594
Methylamin, Aethylamin u. s. w.	
<b>Anhang. Derivate des Hydroxylamins</b> . . . . .	614
Methylhydroxylamin u. s. w.	
<b>B. Basen</b> $C_nH_{2n+1}N$ . . . . .	617
Vinylamin, Isoallylamin u. s. w.	
<b>C. Basen</b> $C_nH_{2n-1}N$ . . . . .	622
Aminomethylheptadien, Aminocampolen u. s. w.	
<b>D. Basen</b> $C_nH_{15}N$ . . . . .	623

**XXXIV. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.**

(Vgl. Inhalt des Hptvr. S. XXXI—XXXII.)

<b>A. Basen</b> $C_nH_{2n+4}N_2$ . . . . .	623
1. Hydrazine . . . . .	623
Methylhydrazin u. s. w.	
2. Diaminbasen. . . . .	625

	Seite
Tetramethylmethylen-diamin, Aethylendiamin u. s. w.	
<b>B. Basen</b> $C_nH_{2n+2}N_2$ . . . . .	632
Formamidin, Acetamidin u. s. w.	
<b>Anhang. Hydroxylaminderivate mit zwei Hydroxylaminresten</b> . . . . .	635
Methylendiisonitramin, Aethylendi-hydroxylamin u. s. w.	

**XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.**

(Vgl. *Inhalt des Hptw. S. XXXII.*)

<b>B. Basen</b> $C_nH_{2n+3}N_3$ . . . . .	637
Guanidin.	
<b>D. Basen</b> $C_nH_{2n-1}N_3$ . . . . .	638
Succinimidin, Glutarimidin u. s. w.	

**XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.**

(Vgl. *Inhalt des Hptw. S. XXXII.*)

<b>A. Basen</b> $C_nH_{2n+6}N_4$ . . . . .	638
Triaminotriäthylamin.	
<b>B. Basen</b> $C_nH_{2n+4}N_4$ . . . . .	638
Aminoguanidin.	
<b>C. Basen</b> $C_nH_{2n+2}N_4$ . . . . .	641
Glutaramidin, Sebacinamidin.	
<b>D. Basen</b> $C_nH_{2n}N_4$ . . . . .	642
Hexamethylentetramin.	

**XXXVII. Aminoalkohole.**

(Vgl. *Inhalt des Hptw. S. XXXII.*)

<b>A. Derivate der Alkohole</b> $C_nH_{2n+2}O$	644
Methylaminomethanol, Aminoäthyl-alkohol u. s. w.	
<b>A<math>\alpha</math>. Derivate der Alkohole</b> $C_nH_{2n}O$	651
Aminocyclohexanol u. s. w.	
<b>B. Aminoderivate der Glykole</b> $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	651
Aminopropandiol u. s. w.	
<b>C. Aminoderivate der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.</b> . . . . .	652
Isobutylglycerylamin.	

<b>Anhang. Hydroxylaminderivate der Alkohole.</b> . . . . .	653
Tertiäres Isobutylglykol- $\beta$ -Hydroxylamin u. s. w.	

**XXXVIII. Aminosäuren.**

(Vgl. *Inhalt des Hptw. S. XXXII—XXXIII.*)

<b>A. Aminosulfonsäuren</b> . . . . .	654
Derivate der Sulfaminsäure . . . . .	654
Dipropylsulfaminsäure.	
Aminomethandisulfosäure, Ami-noäthansulfosäure u. s. w.	654

<b>B. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n}O_2$ .	655
Aminoessigsäure, Aminopropion-säure u. s. w.	
<b>C. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_2$	663
Aminoacrotensäure u. s. w.	
<b>D. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n}O_3$ .	665
Aminomilchsäure u. s. w.	
<b>D<math>\alpha</math>. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_3$	666
Aminoacetessigsäure u. s. w.	
<b>D<math>\beta</math>. Derivate einer Säure</b> $C_nH_{2n-4}O_3$	666
Aminomethylenacetessigsäure.	
<b>F. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_4$	667
Aminomalonsäure, Aminobernstein-säure u. s. w.	
<b>G. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_4$	669
Aminomaleinsäure u. s. w.	
<b>H. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_4$	670
<b>I<math>\alpha</math>. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_5$	670

**XXXVIIIa. Hydroxylaminosäuren.**

<b>A. Derivate der Säuren</b> $C_nH_{2n}O_2$ .	671
1. Hydroxylaminoessigsäuren . . . . .	671
N-Hydroxylaminoessigsäure . . . . .	671
O-Hydroxylaminoessigsäure . . . . .	671
2. Hydroxylaminopropionsäure . . . . .	671
3. Hydroxylaminobuttersäuren . . . . .	671
N-Hydroxylaminonormalbuttersäure . . . . .	671
O-Hydroxylaminonormalbuttersäure . . . . .	672
N-Hydroxylaminoisobuttersäure . . . . .	672
O-Hydroxylaminoisobuttersäure . . . . .	672
4. Hydroxylaminonormalvalerian-säure . . . . .	672
5. Hydroxylaminoisobutylessig-säure . . . . .	672
6. Hydroxylaminonormalecapron-säure . . . . .	672
<b>B. Hydroxylaminocampholacton</b> . . . . .	672

**XXXVIIIb. Isonitraminsäuren, Nitrosohydroxylaminosäuren.**

1. Isonitraminessigsäure . . . . .	673
2. Isonitraminpropionsäure . . . . .	673
3. Isonitraminbuttersäure . . . . .	673
4. Isonitraminisobuttersäure . . . . .	673
5. Isonitraminvaleriansäure . . . . .	674
6. Isonitraminacetessigsäure . . . . .	674

**XXXVIIIc. Hydrazinosäuren und verwandte Säuren.**

1. Derivate der Essigsäure . . . . .	674
Hydrazinoessigsäure . . . . .	674
Hydraziessigsäure. . . . .	674
2. Derivate der Propionsäure . . . . .	674
Hydrazinopropionsäure . . . . .	674
Hydrazopropionsäure . . . . .	675
3. Derivate der Buttersäuren . . . . .	675
Hydrazinonormalbuttersäure . . . . .	675
Hydrazinoisobuttersäure . . . . .	675

	Seite
Hydrazoisobuttersäure . . . . .	675
Azoisobuttersäure . . . . .	676
4. Hydrazinoisovaleriansäure . . . . .	676
5. Oxazomalonsäure . . . . .	676
6. Hydrazomethylenmalonsäure . . . . .	676

### XXXIX. Cyansäuren.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIII—XXXIV.)

A. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	677
Cyanameisensäure, Cyanessigsäure u. s. w.	
B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	680
Cyantrimethylenearbonsäure, Cyanpentensäure u. s. w.	
B $\alpha$ . Citronellalidencyanessigsäure und Citralidencyanessigsäure . . . . .	682
C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	682
Cyanmilchsäure, Cyanoxybuttersäure u. s. w.	
D. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	683
Formylcyanessigsäure, Cyanacetessigsäure u. s. w.	
D $\alpha$ . Dimethylcyanocyclopentanonearbonsäure . . . . .	685
E. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	685
Cyanmalonsäure, Cyanbernsteinsäure u. s. w.	
F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	687
Cyanacetopropanalsäure, Dicyan-glutaconsäure, Succinylcyanessigsäure.	
F $\alpha$ . Acetylbiscyanessigsäure und Methylsäure-Cyanpropa-nalsäure . . . . .	688
G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ . . . . .	688
Cyantricarballylsäure u. s. w.	
H. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ . . . . .	689
Cyancarboxylglutaconsäure u. s. w.	
I. Dicyandimethylsäure-Nonandi-säure . . . . .	689

### XXXX. Rhodansäuren.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIV.)

Rhodanameisensäure . . . . .	689
ms-Oxymethylthiazolcarbon-säure . . . . .	689
Rhodanäthylacetessigsäure . . . . .	689

### XXXXII. Aminoaldehyde.

Aminoäthanal, Aminopental u. s. w.	690
------------------------------------	-----

### XXXXIIa. Hydrazinoaldehyde.

Hydrazinoacetaldehyd . . . . .	691
Hydrazinoacetal . . . . .	691
Acetyl-dimethylhydrazoniumjodid . . . . .	691
Verbindung $C_4H_{11}ON_2Cl$ . . . . .	691

### XXXXIII. Aminoketone.

A. Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n}O$ . . . . .	691
Aminoacetone u. s. w.	
B. Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	695
Aminoocyclopentanone u. s. w.	
C. Aminopentachlorketo-R-Penten . . . . .	695
D. Aminomethylenacetylaceton . . . . .	695
E. Pentachloraminodiketo-R-Hexen . . . . .	695

### XXXXIIIa. Hydroxylaminoketone.

#### XXXXIV. Säureamide.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIV—XXXVII.)

B. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	696
Ameisensäureamid u. s. w.	
C. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	706
Acrylsäureamid, Crotonsäureamid u. s. w.	
D. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	707
Diallylacetylamid, Lauronsäureamid u. s. w.	
E. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	709
Amide der Kohlensäure, Glykolsäureamid, Milchsäureamid u. s. w.	
F. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	754
Brenztraubensäureamid, Ammoniak-derivate der Acetessigsäure u. s. w.	
G. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	757
Mucochlorsäureamid, Acetacrylsäureamid u. s. w.	
H. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ . . . . .	757
Glyoxylsäureamid, Allantoin u. s. w.	
I. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	758
Amide der Oxalsäure u. s. w.	
K. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	776
Amide der Fumarsäure, der Citracon-säure u. s. w.	
M. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ . . . . .	783
Amide der Tartronsäure, der Aepfel-säure u. s. w.	
N. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ . . . . .	784
Derivate der Oxaleessigsäure, der Acetyl-malonsäure u. s. w.	
P. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ . . . . .	786
Amide der Mesoxalsäure, der Wein-säure u. s. w.	
Q. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ . . . . .	788
Amide der Carboxylglutarsäure, der Camphoronsäure u. s. w.	
R. Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ . . . . .	788
Derivate der Carboxylglutaconsäure u. s. w.	
S. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_7$ . . . . .	788
Galactonsäureamid.	
T. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ . . . . .	789
Amide der Citronensäure.	

	Seite
<b>Ta. Triamid der Acetotricarballylsäure</b> . . . . .	791
<b>U. Amide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	791
Derivate der Dioxysäure, der Propantetracarbonsäure u. s. w.	
<b>V. Derivat der Propanpentacarbon-säure</b> . . . . .	793
<b>XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).</b>	
<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXVII—XXXIX.)</i>	
<b>A. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub></b> . . . . .	793
Ameisensäurenitril, Acetonitril u. s. w.	
<b>B. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub></b> . . . . .	808
Propennitril, Crotonsäurenitril u. s. w.	
<b>C. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>2</sub></b> . . . . .	810
Diallylacetonitril, Camphocensäurenitril u. s. w.	
<b>Cα. Citrylidenacetonitril</b> . . . . .	812
<b>D. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . .	812
Glykolsäurenitril, Milchsäurenitril u. s. w.	
<b>E. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . .	814
Glyoxylsäurenitril, Brenztraubensäurenitril u. s. w.	
<b>F. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . .	815
Methylecyanecyclopentenol, Camphol-säurecyanid u. s. w.	
<b>Fα. Isolauronolycyanid</b> . . . . .	815
<b>G. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>4</sub></b> . . . . .	815
Cyanhydrin des Isobutyraldols.	
<b>H. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub></b> . . . . .	816
b) Nitrile der zweibasischen Säuren Oxalsäurenitril, Malonsäurenitril u. s. w.	
<b>I. Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>4</sub></b> . . . . .	817
Cyantrimethylencarbonensäureamid.	
<b>K. Diacetobrenztraubensäurenitril</b> . . . . .	818
<b>L. Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	818
Tetraacetyl-arabonsäurenitril, Rhamnon-säurenitril u. s. w.	
<b>M. Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	819
Pentacetyl-galactonsäurenitril	
<b>XXXXVI. Isonitrile, Carbylamine.</b>	
<i>(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)</i>	
Methylisocyanid, Aethylisocyanid u. s. w.	819
<b>XXXXVIa. Säurehydrazide.</b>	
<b>A. Hydrazide der Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	820
1. Hydrazide der Ameisensäure . . . . .	820
2. Hydrazide der Essigsäure . . . . .	820
<b>B. Hydrazide der Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	822
1. Hydrazide der Kohlensäure. . . . .	822

Hydratzincarbonensäureester . . . . .	822
Hydratindiacarbonensäure . . . . .	822
Semicarbazid . . . . .	822
Alkylderivate des Semicarbazids . . . . .	823
Semicarbazidderivate mit Säureradicalen, Diformylsemicarbazid u. s. w.	823
Semicarbazidderivate mit Säureresten, Aminohydantoinsäureester u. s. w.	823
Semicarbazid und Aldehyde, Formaldehydsemicarbazon u. s. w. . . . .	825
Semicarbazid und Ketone, Acetonsemicarbazon u. s. w. . . . .	825
Semicarbazidderivate der Zuckerarten	828
Semicarbazone der Aldehyd- und Keton-Säuren . . . . .	828
Carbohydrazid . . . . .	830
Hydratinderivate der Thiokohlensäuren . . . . .	831
Dithiocarbazinsäure . . . . .	831
Thiosemicarbazid . . . . .	832
Hydrazinmonothiodicarbonamid . . . . .	833
1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol . . . . .	834
2. Glykolsäurehydrazid . . . . .	834
3. Lävulinsäurehydrazid . . . . .	834
<b>C. Hydrazide der Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	834
1. Hydrazide der Oxal-säure . . . . .	834
Oxalylhydrazid . . . . .	834
Hydrazioxalyl . . . . .	835
Semioxamazid . . . . .	835
Methylcyclohexanonsemioxamazon . . . . .	835
2. Malonylhydrazid . . . . .	835
3. Succinylhydrazid . . . . .	835
4. β-Methyladipinsäurehydrazid . . . . .	836
5. Korksäurehydrazid . . . . .	836
6. Fumarsäurehydrazid . . . . .	836
7. Sec.-Maleinsäurehydrazid . . . . .	836
<b>D. Weinsäurehydrazid</b> . . . . .	836

**XXXXVIb. Säureazide.**

1. Azide der Kohlensäure . . . . .	836
Stickstoffkohlen säuremethylester . . . . .	836
Carbaminsäureazid . . . . .	837
Allophansäureazid . . . . .	837
Guanidincarbon säureazidchlorhydrat . . . . .	837
Carbazid, Stickstoffkohlenoxyd . . . . .	837
2. Glykolsäureazid . . . . .	837
3. Oxalsäureazid . . . . .	837
4. Malonsäureazid . . . . .	837
5. Bernsteinsäureazid . . . . .	837
6. β-Methyladipinsäureazid . . . . .	838

**XXXXVII. Amidoxime.**

*(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)*

1. Methenylamidoxim . . . . .	838
2. Aethenylamidoxim . . . . .	838
3a. Azoisobuttersäureamidoxim . . . . .	838
7a. Lauramidoxim . . . . .	838
7b. Myristamidoxim . . . . .	838
7c. Palmitamidoxim . . . . .	838

	Seite
7d. Stearamidoxim . . . . .	838
7e. $\alpha$ -Campholenamidoxim . . . . .	839
9. Derivate der Oxalsäure . . . . .	839
9a. Derivate der Malonsäure . . . . .	839
10. Succinendiamidoxim . . . . .	840

### XXXXVIII. Iminoäther NH:CR.OR, und Iminohydrine NH:CR.OH.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)

<b>A. Derivate der Nitrile</b> $C_nH_{2n-1}N$	840
Formiminoäthyläther, Acetiminoäthyl- äther u. s. w.	
<b>B. Derivate der Nitrile</b> $C_nH_{2n-1}ON$	841
1. Iminokohlensäure . . . . .	841
1a. Iminoglykolsäure . . . . .	842
2. Iminomilchsäure . . . . .	842
3. Iminoxyisobuttersäure . . . . .	842
<b>C. Derivate der Nitrile</b> $C_nH_{2n-1}N_2$ und der entsprechenden Halbnitrile . . . . .	842
1. Derivate der Oxalsäure . . . . .	842
1a. Moniminomalondiäthylester . . . . .	843
4. Diäthylcyanacetiminoäthyl- äther . . . . .	843
5. Sebaciniminoisobutyläther . . . . .	843
<b>D. Iminoäther der Nitrile</b> $C_nH_{2n-7}N_3$	843

### XXXXIX. Diazoverbindungen.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX.)

<b>Diazoderivate der Kohlenwasser- stoffe . . . . .</b>	843
1. Diazomethan . . . . .	843
2. Diazoäthan . . . . .	844
<b>Diazosäuren . . . . .</b>	844
1. Diazoessigsäure . . . . .	844
Bisdiazoessigsäure . . . . .	845
Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure . . . . .	845
Isobisdiazomethan . . . . .	846
Bisdiazomethan . . . . .	846
4. Kohlensäurederivate . . . . .	846
Azodicarbonsäurediäthylester . . . . .	846
Hydrazodicarbonamid . . . . .	847
Aminotetrazol . . . . .	847
Diazotetrazol . . . . .	847

### XXXXIXa. Triazanderivate und Triazenderivate (Diazoamido- verbindungen).

Triazendicarbonsäure-Amidinäthylester . . . . .	847
Triazendicarbonsäure-Amidinamid . . . . .	847
Triazendicarbonsäure-Amidinmitril, Diazoguanidincyanid . . . . .	848

	Seite
Triazendicarbonsäure-Amidinamidoxim . . . . .	848
Triazendicarbonsäure-Amidiniminoäther . . . . .	848
Triazendicarbonsäure-Diamidin . . . . .	848
Triazendicarbonsäure-Amidinester- Sulfosäure . . . . .	848

### L. Phosphorverbindungen.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXIX—XXXX.)

<b>A. Phosphine</b> $C_nH_{2n+3}P$ . . . . .	849
Methylphosphin, Aethylphosphin u. s. w.	

### LI. Arsenverbindungen.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXV.)

<b>A. Arsine</b> $C_nH_{2n+3}As$ . . . . .	851
1. Methylverbindungen . . . . .	851
2. Aethylverbindungen . . . . .	852
3. Propylverbindungen . . . . .	852
3a. Butylverbindungen . . . . .	852
<b>B. Arsine</b> $C_nH_{2n+1}As$ . . . . .	852
Hexallyldiarsoniumhydroxyd . . . . .	852

### LII. Antimon- und Wismuth- verbindungen.

Antimontetramethylumhydrat . . . . .	853
--------------------------------------	-----

### LIII. Bor- und Siliciumverbin- dungen.

Tetraäthylsilicium . . . . .	853
Siliciumdibromäthylchlorid . . . . .	853
Trimethylensiliciumdichlorid . . . . .	853

### LIV. Metallorganische Verbin- dungen.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXV—XXXVI.)

<b>C. Magnesiumäthyl . . . . .</b>	853
<b>D. Zinkverbindungen . . . . .</b>	853
<b>F. Quecksilberverbindungen . . . . .</b>	854
Quecksilbermethyl . . . . .	854
Quecksilberäthyl . . . . .	854
Polyquecksilberverbindungen . . . . .	854
Aethanhexameracid . . . . .	854
Oxydimercuriessigsäure . . . . .	855
Trimercuriessigsäure . . . . .	855
<b>I. Zinnverbindungen . . . . .</b>	856
<b>K. Bleiverbindungen . . . . .</b>	856
<b>L. Wolframverbindungen . . . . .</b>	856
Berichtigungen . . . . .	857

## Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

### I. Verzeichniss der Litteratur-Quellen mit ihren Abkürzungen für das Hauptwerk und die Ergänzungsbände.

(Die für die Ergänzungsbände seit 1. Januar 1897 [s. Vorwort, S. V—VI, VIII—IX] regelmässig und im Original benutzten Zeitschriften sind durch Cursivdruck kenntlich gemacht.)

Abkürzung	T i t e l	Für den I. Ergänzungsband vollständig bearbeitet bis
A.	<i>Liebig's Annalen der Chemie</i>	307, 246
A. ch.	<i>Annales de chimie et de physique</i>	[7] 17, 288
Am.	<i>American chemical Journal</i>	21, 544
Am. Soc.	<i>Journal of the American chemical Society</i>	21, 556
A. Pth.	<i>Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie</i>	42, 466
Ar.	<i>Archiv der Pharmacie</i>	237, 240
B.	<i>Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft</i>	32, 1864
Bl.	<i>Bulletin de la société chimique de Paris</i>	[3] 21, 608
Bulet.	<i>Buletinul societății de științe din București.</i>	
C.	<i>Chemisches Centralblatt</i>	1899 II, 352
C. r.	<i>Comptes rendus de l'Académie des sciences</i>	128, 1618
Ch. J.	<i>Chemische Industrie.</i>	22, 276
Ch. Z.	<i>Chemiker-Zeitung (Cöthen)</i>	23, 580
Chem. N.	<i>Chemical News</i>	79, 300
D.	DINGLER'S Polytechnisches Journal.	
D.R.P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.	
El. Ch. Z.	<i>Elektrochemische Zeitschrift</i>	6, 67
Fr.	(Fresenius') <i>Zeitschrift für analytische Chemie</i>	38, 400
Frdl.	FRIEDLÄNDER'S Fortschritte der Theerfarbenfabrication (Berlin, SPRINGER).	
G.	<i>Gazzetta chimica italiana</i>	29 I, 347
Gm.	L. GMELIN'S Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Band 1—4 (1848—1870) u. Supplementband 1—2 (1867—1868).	
Grh.	GERHARDT, <i>Traité de chimie organique</i> . 4 Bde. (1853—1856).	
H.	(Hoppe-Seyler's) <i>Zeitschrift für physiologische Chemie</i>	27, 462
J.	Jahresbericht der Chemie.	
J. pr.	<i>Journal für praktische Chemie</i>	[2] 59, 596
J. Th.	Jahresbericht der Tierchemie.	
L. V. St.	<i>Landwirthschaftliche Versuchsstationen</i>	51, 480
M.	<i>Monatshefte für Chemie</i>	20, 423
P.	POGGENDORFF'S Annalen der Physik und Chemie	
P. C. H.	<i>Pharmaceutische Centralhalle</i>	40, 406
P. Ch. S.	<i>Proceedings of the Chemical Society</i>	15, 180
Ph. Ch.	<i>Zeitschrift für physikalische Chemie</i>	29, 192
R.	<i>Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas</i>	18, 232
R. A. L.	<i>Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)</i>	[5] 8 I, 618
Soc.	<i>Journal of the chemical Society of London</i>	75, 661
W.	<i>Annalen der Physik (Wiedemann)</i>	N. F. 68, 368
Z.	<i>Zeitschrift für Chemie.</i>	
Z. a. Ch.	<i>Zeitschrift für anorganische Chemie</i>	21, 88
Z. Ang.	<i>Zeitschrift für angewandte Chemie</i>	1899, 632
Z. B.	<i>Zeitschrift für Biologie</i>	38 (N. F. 20), 226
Z. El. Ch.	<i>Zeitschrift für Elektrochemie</i>	
Z. Kr.	<i>Zeitschrift für Krystallographie</i>	31, 320
Ж.	<i>Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft</i>	31, 477

Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899 s. im Text S. 9.

## 2. Fernere Abkürzungen.

<i>a.</i> = unsymmetrisch.	<i>K</i> = Elektrolytische Dis-	<i>rac.</i> = racemisch.
<i>B.</i> = Bildung.	sociationsconstante.	<i>s.</i> = symmetrisch.
<i>conc.</i> = concentrirt.	<i>Kp</i> = Siedepunkt.	<i>Schmelzp.</i> = Schmelzpunkt.
<i>corr.</i> = corrigirt.	<i>Kp</i> <sub>740</sub> = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.	<i>Spl.</i> = Supplement (Ergänzungsband).
<i>D.</i> = Dichte.	<i>n</i> (in Verbindung mit Namen) = normal.	<i>V.</i> = Vorkommen.
<i>D</i> <sup>10</sup> = Dichte bei 16°.	<i>n</i> (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.	<i>v.</i> = benachbart.
<i>D</i> <sup>16</sup> <sub>4</sub> = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.	$\frac{0}{10}$ = Procent.	<i>verd.</i> = verdünnt.
<i>Darst.</i> = Darstellung.	$\frac{0}{10}$ <i>ig</i> = procentig.	<i>m</i> = meta.
<i>Hptw.</i> = Hauptwerk (3. Aufl. von BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie).		<i>o</i> = ortho.
		<i>p</i> = para.
		<i>i. D.</i> = im Dampf.

## Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Vier Bände. Hamburg und Leipzig, 1893—1899).

1. Ein „Stern“ \* vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in Klammern gesetzten, *cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit \* bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifeter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursivschrift gesetzt.

## ERGÄNZUNGEN ZUR EINLEITUNG.

### Bestimmung des Molekulargewichtes von gelösten Körpern

(S. 2—5).

*Litteratur:* H. BILTZ: Praxis der Molekelgewichtsbestimmung (Berlin 1897).

#### 1. Kryoskopische Methode.

*Molekulare Depression für verschiedene Lösungsmittel* (1 Gramm-Molekül gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel):

Aethylenbromid <sup>14</sup> . . . . .	118,0	Essigsäure <sup>16</sup> . . . . .	39,0
Anilin <sup>3</sup> . . . . .	58,7	Methyloxalat <sup>8</sup> . . . . .	52,9
Benzol <sup>16</sup> . . . . .	50,0	Naphtalin <sup>5, 10, 11</sup> . . . . .	68,5
Bromoform <sup>2</sup> . . . . .	144,0	Nitrobenzol <sup>7</sup> . . . . .	69,1
p-Bromtoluol <sup>6</sup> . . . . .	82,1	Phenanthren <sup>9</sup> . . . . .	120,0
Dimethylanilin <sup>4</sup> . . . . .	58,0	Phenol <sup>15</sup> . . . . .	72,0
Diphenyl <sup>15</sup> . . . . .	79,4	Veratrol <sup>1</sup> . . . . .	63,8
Diphenylmethan <sup>15</sup> . . . . .	65,6	Wasser <sup>12, 13, 17</sup> . . . . .	18,5

1) PATERNÒ, *R. A. L.* [5] 4 II, 305. 2) AMPOLA, MANUELLI, *R. A. L.* [5] 4 I, 382.  
 3) AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 35. 4) AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 51. 5) AUWERS, INNES,  
*Ph. Ch.* 18, 598. 6) PATERNÒ, *R. A. L.* [5] 4 II, 223. 7) AMPOLA, CARLINFANTI, *R. A. L.*  
 [5] 4 II, 289. 8) AMPOLA, RIMATORI, *R. A. L.* [5] 5 II, 404. 9) GARELLI, FERRATINI,  
*R. A. L.* [5] 2 I, 275. 10) FABINYI, *Ph. Ch.* 3, 38. 11) EYKMAN, *Ph. Ch.* 3, 113. 12) PONSOT,  
*C. r.* 125, 869. 13) WILDERMANN, *Ph. Ch.* 25, 699. 14) EYKMAN, *Ph. Ch.* 3, 204. 15) EYK-  
 MAN, *Ph. Ch.* 4, 497. 16) RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 91. 17) RAOULT, *Ph. Ch.* 27, 617.

*Anomalien bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung* treten häufig auf:

a) wenn Lösungsmittel und gelöster Körper isomorph oder chemisch nahe verwandt sind; vgl. hierüber: VAN'T HOFF, *Ph. Ch.* 5, 322. BIJLERT, *Ph. Ch.* 8, 343. KÜSTER, *Ph. Ch.* 8, 577. CIAMICIAN, *Ph. Ch.* 13, 1. FERRATINI, GARELLI, *G.* 22 II, 245; 23 I, 442. GARELLI, *G.* 23 II, 354; 24 II, 263; 25 II, 173; 26 II 107, 380; *Ph. Ch.* 18, 51; *R. A. L.* [5] 4 II, 294; *B.* 29, 2972. GARELLI, MONTANARI, *G.* 24 II, 229. PATERNÒ, *G.* 25 I, 411. BRUNI, *G.* 28 I, 249, 259, 277. BRUNI, GORNI, *R. A. L.* [5] 8 I, 454, 570. GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 579.

b) bei der Untersuchung von hydroxylhaltigen Substanzen in gewissen Lösungsmitteln, wie Benzol, Diphenyl, Naphtalin, Nitrobenzol etc.; vgl. hierüber: BECKMANN, *Ph. Ch.* 2, 715. EYKMAN, *Ph. Ch.* 4, 497. PATERNÒ, *G.* 19, 640. AUWERS, *Ph. Ch.* 12, 689; 15, 33; 18, 595. AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 337. AUWERS, WALKER, *B.* 31, 3037. W. BILTZ, *Ph. Ch.* 27, 547.

In beiden Fällen pflegt man höhere Werthe des Molekulargewichts zu finden, als sie sich aus der Dampfdichtebestimmung (wenn eine solche durch die Flüchtigkeit der Substanz erlaubt ist) ergeben oder aus chemischen Gründen wahrscheinlich sind. Im Falle a ist dies — wie bei einigen Beispielen experimentell nachgewiesen werden konnte — dadurch bedingt, dass sich beim Gefrieren nicht reines Lösungsmittel, sondern ein Gemisch desselben mit der gelösten Substanz als Eis abscheidet; in diesem Falle lassen sich die beobachteten Zahlen für die Ableitung des Molekulargewichtes nicht verwerten. Im Falle b nimmt man an, dass Aggregate mehrerer Moleküle in der Lösung existiren, die bei wachsender Verdünnung mehr und mehr dissociirt werden; dementsprechend findet man bei abnehmender Concentration kleinere Werthe des Molekulargewichtes; indem man eine

Reihe von Bestimmungen bei wechselnden Concentrationen ausführt und die gewonnenen Werthe in einer Curve zusammenstellt, kann man auf das einfache Molekulargewicht einen Schluss ziehen.

*Apparate für kryoskopische Untersuchungen:* vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **21**, 1432. RAOULT, *C. r.* **104**, 268; *Bl.* [3] **7**, 130.

*Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes von concentrirten Lösungen:* vgl. ROLOFF, *Ph. Ch.* **18**, 572.

*Vorrichtungen zum Abhalten der Feuchtigkeit, zum Rühren und Einimpfen:* BECKMANN, *Ph. Ch.* **21**, 239 (Anwendung eines elektromagnetischen Rührers). BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 616 (Rührer mit Quecksilbersverschluss). RAOULT, *C. r.* **104**, 268; *Bl.* [3] **7**, 130 (Anwendung eines drehenden Rührers aus Platinnetz). MEYERHOPFER, *Ph. Ch.* **22**, 619 (Anwendung des WITTSchen Rührers und eines fest mit dem Apparate verbundenen, mit Wasserkühlung versehenen Impfstiftes). BILTZ, *Praxis der Molekulargewichtsbestimmung*, S. 71 (Mechanisches Rührwerk, das durch elektrischen Motor oder durch Wasserturbine betrieben wird).

## 2. Siedemethode.

*Molekulare Siedepunkterhöhung für verschiedene Lösungsmittel.*

(1 Gramm-Molekül gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel.)

Aceton <sup>2</sup> . . . . .	17,1	Isobutylalkohol <sup>2</sup> . . . . .	20,1
Aethylacetat <sup>2</sup> . . . . .	26,8	Menthol <sup>2</sup> . . . . .	65,2
Aethyläther <sup>2</sup> . . . . .	21,6	Menthon <sup>2</sup> . . . . .	62,5
Aethylalkohol <sup>2</sup> . . . . .	11,7	Methylacetat <sup>2</sup> . . . . .	20,6
Aethylbromid <sup>2</sup> . . . . .	27,9	Methylal <sup>2</sup> . . . . .	21,1
Aethylenbromid <sup>2</sup> . . . . .	64,5	Methylformiat <sup>2</sup> . . . . .	15,8
Aethylformiat <sup>2</sup> . . . . .	21,2	Methyljodid <sup>2</sup> . . . . .	42,3
Aethyljodid <sup>2</sup> . . . . .	51,6	Methylpropylketon <sup>2</sup> . . . . .	30,3
Amylenhydrat <sup>2</sup> . . . . .	24,6	Nitroäthan <sup>2</sup> . . . . .	25,5
(tert. Amylalkohol)		Nitrobenzol <sup>2</sup> . . . . .	46
Benzol <sup>2</sup> . . . . .	26,1	Paraldehyd <sup>2</sup> . . . . .	41,8
Campher <sup>2</sup> . . . . .	58,5	Propionitril <sup>2</sup> . . . . .	22,6
Chloroform <sup>2</sup> . . . . .	35,9	Propylalkohol (n.) <sup>2</sup> . . . . .	15,9
Cymol <sup>2</sup> . . . . .	55,2	Schwefelkohlenstoff <sup>2</sup> . . . . .	23,5
Essigsäure <sup>1</sup> . . . . .	25,3	Wasser <sup>2</sup> . . . . .	5,1
Isoamylacetat <sup>2</sup> . . . . .	48,3		

1) BECKMANN, *Ph. Ch.* **6**, 437. 2) BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 473.  
3) H. BILTZ, *Ph. Ch.* **19**, 424.

*Modifikationen des Beckmann'schen Apparates:* BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 656; **21**, 245. HITE, *Am.* **17**, 507. ORNDORFF, CAMERON, *Am.* **17**, 517. JONES, *Am.* **19**, 581. WILEY, *Am. Soc.* **18**, 1063.

*Veränderungen am Siedegeßäß.* Anwendung von angeschmolzenen Kühlern: BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 666. Anwendung von eingeschliflenen Kühler- und Thermometer-Einsätzen: VANDENBERGHE, *Ch. Z.* **19 I**, 878. Anwendung von Quecksilberschlüssen: FUCHS, *Ph. Ch.* **22**, 530.

*Veränderungen am Siedemantel und Heizkasten.* Siedemantel aus Porzellan: BECKMANN, *Ph. Ch.* **15**, 666. Heizkasten und Mantel aus Metall: FUCHS, *Ph. Ch.* **22**, 530.

Als Füllmaterial eignet sich nach ORNDORFF, CAMERON (*Ph. Ch.* **17**, 638) und BECKMANN (*Ph. Ch.* **21**, 248) am besten Platin.

Zum Einführen der Substanz verwenden SCHALL (*Ph. Ch.* **12**, 147) und VANDENBERGHE (*Ch. Z.* **19 I**, 878) konisch geformte, beiderseits offene Röhren.

*Vorschriften zur Reinigung und zum Aufbewahren der Lösungsmittel:* BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 496.

Ueber die Siedepunktsbestimmung wässeriger Lösungen im BECKMANN'schen Apparat: S. MARCKWALD, CHWOLLES, *B.* **31**, 791.

Bestimmungen in flüssigem Ammoniak: S. FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **20**, 836.

*Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung durch Einleiten des Dampfes des reinen Lösungsmittels in die Lösung der zu untersuchenden Substanz:* SAKURAI, *Soc.* **61**, 989. *Apparat hierzu und Ausführung der Methode:* LANDSBERGER, *B.* **31**, 458; *Z. a. Ch.* **17**, 422. *Modification der Landsberger'schen Methode:* WALKER, LUMSDEN, *Soc.* **73**, 502.

## 3. Fernere Methoden.

a) Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der *relativen Löslichkeiterniedrigung*: NERNST, *Ph. Ch.* 16, 573. KÜSTER, *B.* 27, 324, 328; *Ph. Ch.* 13, 445; 17, 357. *Apparat* hierzu: TOLLOCZKO, *B.* 28, 804; *Ph. Ch.* 20, 389.

b) Molekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten durch Messung der *Oberflächen-spannung*: RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* 12, 433.

c) Molekulargewichtsbestimmung von homogenen Flüssigkeiten oder gelösten Stoffen *aus dem specifischen Gewicht* der Flüssigkeiten bzw. der Lösungen: J. TRAUBE, *Z. a. Ch.* 8, 323, 338; *B.* 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; *A.* 290, 43, 88, 410; *B.* 29, 1023; 30, 273; vgl. auch NASINI, *R. A. L.* [5] 6 II, 175, 199.

## Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen

(S. 22—47).

*Litteratur*: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von ARZRUNI, HORSTMANN, G. KRÜSS, H. KRÜSS, MARCKWALD, PÄBREM, RIMBACH, SCHÖNROCK herausgegeben von H. LANDOLT (3. Abtheilung des ersten Bandes von GRAHAM-OTTO's ausführlichem Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1898).

## Farbe (S. 22).

Verbindungen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen farblos erscheinen, zeigen häufig bei Betrachtung in genügend dicker Schicht eine charakteristische Färbung. Nach SPRING (*R.* 16, 1) nähert sich diese Färbung bei hydroxylhaltigen Verbindungen um so mehr einem tiefen Blau, je kürzer die mit der OH-Gruppe verbundene Kohlenstoffkette ist. Hydroxylfreie, sogenannte farblose Verbindungen sind in dicker Schicht goldgelb.

Ueber den Ursprung der Farbe vgl. ARMSTRONG, *B.* 27 Ref., 21; HARTLEY, *Soc.* 63, 243. Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution: SCHÜTZE, *Ph. Ch.* 9, 109.

## Löslichkeit (S. 23—24).

Versuch zur Aufstellung allgemeiner Gesetzmässigkeiten und zur Beurtheilung des Einflusses der Configuration auf die *Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen*: VAUBEL, *J. pr.* [2] 59, 30 ff.

## Specifisches Gewicht (S. 24—27).

Specifisches Volum des *Phosphors*: vgl. KOWALEWSKY, *Ж* 29, 220; *C.* 1897 II, 333.

## Cohäsion, Transpiration (S. 27—29).

Beziehungen zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer Constitution: THORPE, *Ph. Ch.* 14, 361.

## Siedepunkt (S. 29—37).

Von *isomeren aliphatischen Verbindungen* (Alkoholen, Alkylhalogenen, Estern, Aminen etc.) hat diejenige den höchsten Siedepunkt, welche die funktionelle Gruppe (OH, J, O.CO.CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> etc.) am Ende der Hauptkette enthält; je näher die Seitenketten der funktionellen Gruppe rücken, um so mehr sinkt der Siedepunkt (MENSCHUTKIN, *B.* 30, 2784).

Wenn *Fluor* den Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen ersetzt, steigt der Siedepunkt; tritt aber *Fluor* neben andere negative Elemente, Cl oder O, so sinkt der Siedepunkt (HENRY, *C.* 1897 I, 1089).

Berechnung der Siedepunkte von *Aethern*: WALKER, *Soc.* 65, 193.

Ueber die *Änderungen der Siedepunkte durch Änderung des Drucks* und ihren Zusammenhang mit der optischen Dispersion s. KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 577.

*Apparate zum fractionirten Destilliren*: CLAUDON, MORIN, *Fr.* 31, 299; OTTO, *Bl.* [3] 11, 197; TIXIER, CHENAL-FERRON-DONILLET et Co., *Bl.* [3] 17, 392; YOUNG, *Soc.* 75, 679.

Ueber *Vacuum-Destillation* unter Benutzung der continuirlich wirkenden *Quecksilber-luftpumpe* s. KRAFFT, DYES, *B.* 28, 2583; KRAFFT, WEILAND, *B.* 29, 1316, 2240; KRAFFT, *B.* 32, 1623.

### Schmelzpunkt (S. 37-39).

*Bestimmung des Schmelzpunktes.* Verbindungen, welche bei hoher Temperatur luftempfindlich sind, erhitzt man in evacuirten Capillarröhrchen (TAFEL, A. 301, 305 Anm.). Schmelzpunktsbestimmungen niedrig schmelzender Körper: v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 224.

*Regeln über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen:* FRANCHIMONT, R. 16, 126. Ueber Beziehungen zwischen der Constitution und dem Schmelzpunkt N-haltiger Fünfringe vgl. WEDEKIND, B. 31, 949.

Ueber die Maximal-Erniedrigung des Gefrierpunktes von Gemischen vgl. PATERNÒ, AMPOLA, G. 27 I, 481.

### Verbrennungswärme (S. 41-42).

*Litteratur:* M. BERTHELOT, Thermochemie (Paris 1897). Litteraturübersicht über STOHMANN's thermochemische Untersuchungen: B. 30, 3224.

Bei den homologen einbasischen Säuren wächst die Verbrennungswärme für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH<sub>2</sub> um 156,6 Cal. für feste Säuren und um 157,2 Cal. für flüssige Säuren. Eine Ausnahme macht nur die Ameisensäure, deren Differenz gegen Essigsäure nur 147,7 Cal. beträgt. Isomere einbasische Säuren besitzen dieselbe Verbrennungswärme (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 110).

Bildungswärme von Alkoholen und Aethern: BERTHELOT, A. ch. [7] 6, 5, von Aldehyden: BERTHELOT, A. ch. [7] 6, 59.

### Optische Eigenschaften (S. 42-46).

I. *Brechungsvermögen. Refraktionsäquivalente der Elemente.* Schaltet man bei ihrer Berechnung die Anfangsglieder homologer Reihen, welche eine durch Association der Moleküle bedingte Sonderstellung einnehmen, aus, so ergeben sich nach J. TRAUBE (B. 30, 39, 43) die folgenden Werthe, bezogen auf die rothe Wasserstofflinie und auf die LORENZ-LORENTZ'sche Formel:

C . . . . .	2,68	Br . . . . .	8,79
H . . . . .	0,98	J . . . . .	13,74
O' (Hydroxylsauerstoff) . . . . .	1,51	⌈ (Doppel C-Bindung) . . . . .	1,49
O'' (Carboxylsauerstoff) . . . . .	1,96	⌈ (Dreifache C-Bindung) . . . . .	1,82
O <sup>2</sup> (Aethersauerstoff) . . . . .	1,57	N (Dreierwerth. N in Aminen)	
Cl . . . . .	6,00	Nitrilen u. ähnl. Verbb.)	2,63

Gegen die TRAUBE'sche Berechnung der Refraktionsäquivalente vgl.: BRÜHL, Ph. Ch. 25, 591 Anm.

Refraktionsäquivalente des Jods in verschiedenen Verbindungsformen: SULLIVAN, Ph. Ch. 28, 526; des Stickstoffs (bezw. stickstoffhaltiger Gruppen) in den verschiedenen Verbindungsformen: BRÜHL, Ph. Ch. 25, 647; des Phosphors: vgl. KOWALEWSKY, Z. 29, 221; C. 1897 II, 334; des Schwefels (in seinen Verbindungen): NASINI, COSTA, Ph. Ch. 9, 638; des Fluors: SWARTS, C. 1897 II, 1043; des Siliciums: ABATI, G. 27 II, 437.

II. *Drehungsvermögen. Litteratur:* LANDOLT: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Inactive Formen der Verbindungen, welche in optisch activen Modificationen auftreten können, sind entweder mechanische Gemenge gleicher Mengen der Rechts- und Links-Modification oder molekulare Verbindungen von Rechts- und Links-Modification (Racem-Verbindungen). Näheres hierüber vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 67 ff.; vgl. auch KÜSTER, B. 31, 1847; KIPPING, POPE, Soc. 75, 36; B. 32, 2225; LADENBURG, B. 32, 864, 1822. KIPPING und POPE (Soc. 71, 989; Z. Kr. 30, 443) unterscheiden racemische und pseudoracemische Substanzen; vgl. dazu VAN'T HOFF, DAWSON, B. 31, 528. Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate: BAKHUIS-ROOZEBOOM, B. 32, 537, 2172; Ph. Ch. 28, 494; vgl. dazu auch BRUNI: R. A. L. [5] 8 I, 332.

Beim Zusammenbringen von + und - drehenden Verbindungen erfolgt Contraction (LIEBISCH, A. 286, 140). Spec. Gew. der d- oder l-Weinsäure = 1,759 (spec. Vol. = 0,568), der ± Traubensäure = 1,785 (spec. Vol. = 0,559).

*Drehungserhöhung:* Alkalische Uranylsalzlösung steigert die Drehung optisch activer Säuren, welche gleichzeitig freie Hydroxylgruppen enthalten (WALDEN, B. 30, 2889).

Gewisse Bromderivate von Säuren bezw. ihre Ester verringern bei andauerndem Stehen ihre optische Activität oder verlieren sie völlig (Autoracemisirung) (WALDEN, B. 31, 1416).

Die *Molecularrotation* wird in manchen homologen Reihen von einem bestimmten Gliede der Reihe an annähernd constant (Tschüchaeff, *B.* 31, 360, 1775).

Die Untersuchungen über *Beziehungen zwischen der Grösse des Drehungsvermögens und der chemischen Zusammensetzung* vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 268; vgl. ferner: FRANKLAND, *Price*, *Soc.* 71, 253; FRANKLAND, *Soc.* 75, 347. S. 45, Z. 5 v. u. statt: „*K.* 20, 574, 686“ lies: „*J.* pr. [2] 49, 137“.

*Magnetisches Drehungsvermögen* von Ketonen und Ketonsäuren: PERKIN, *Soc.* 61, 800; für einige Säuren und Salze: HUMBURG, *Ph. Ch.* 12, 401.

III. *Fluorescenz. Experimentaluntersuchungen*: HARTLEY, *Soc.* 63, 248.

Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird nach R. MEYER (*Ph. Ch.* 24, 468) durch die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen — „*Fluorophore*“ — im Molekül veranlasst, welche zwischen andere dichtere Atomcomplexe, z. B. Benzolkerne, gelagert sind. Fluorophore sind besonders gewisse sechsgliedrige Ringe (Pyron, Azin-Ring etc.). Substituenten bringen in gewissen Stellungen die Fluorescenz besonders zur Geltung, in anderen Stellungen schwächen sie oder verhindern sie dieselbe.

Vorrichtung zur *Demonstration* der Fluorescenz: R. MEYER, *B.* 31, 513.

V. *Absorptionsspectra. Spectra* der Azofarbstoffe: GREBE, *Ph. Ch.* 10, 697; der Chromsalze organischer Säuren: LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 305. SPRING (*R.* 16, 1) untersuchte die *Absorptionsspectren* von sogenannten „*farblosen*“ Verbindungen und fand, dass sie a) keine Absorptionsstreifen geben, wenn ihr Molekül aus C-Ketten gebildet ist, um welche Atome oder substituierende Gruppen symmetrisch angeordnet sind; b) Absorptionsstreifen zeigen, wenn die substituierenden Gruppen an einem Ende der Kette angehäuft sind. *Absorption ultravioletter Strahlen*: vgl. auch PAUER, *W. (N. F.)* 61, 363; HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* 73, 598.

S. 46, Z. 16 v. u. statt: „*Lapraik*“ lies: *Lapraik*“.

### Elektrisches Verhalten (S. 47).

*Leitungsvermögen* von Estern und deren Gemischen mit Alkoholen und Phenol: BARTOLI, *G.* 24 II, 156.

Messung der *Dielectricitäts-Constante* und der *elektrischen Absorption*: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 267. — Hydroxylhaltige organische Flüssigkeiten besitzen *anomale elektrische Absorption*, hydroxylfreie dagegen im Allgemeinen nicht (DRUDE, *B.* 30, 940). Die Prüfung auf die Fähigkeit und Unfähigkeit zur anomalen elektrischen Absorption kann daher nach DRUDE Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution, namentlich zur Entscheidung zwischen der Ketoform —  $\text{CH}_2\text{CO}$  — und der Enolform —  $\text{CH}:\text{C}(\text{OH})-$  — liefern. Doch findet man die elektrische Absorption auch bei gewissen hydroxylfreien Substanzen, so bei den aromatischen Nitrokörpern (*Ph. Ch.* 28, 684). Nach KAUFFMANN (*Ph. Ch.* 28, 673) ist das Vorhandensein von lockeren Bindungen für die Absorption elektrischer Schwingungen maassgebend.

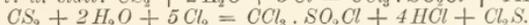
Fähigkeit organischer Verbindungen zu *elektrischer Luminiscenz*: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* 26, 719; 28, 688.

## Verhalten der organischen Körper gegen Reagentien (S. 63—96).

### III. \* Wirkung der Metalloide (S. 64—68).

#### 4. \* Chlor (S. 64).

S. 64, Z. 16 v. u. statt:  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl} = \text{CCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} + 4\text{HCl} + \text{ClS}$  lies:



*Lösungsmittel für Chlor*: Ein gutes Lösungsmittel für Chlor ist Tetrachlorkohlenstoff; die Lösungen halten sich unverändert und sind sehr geeignet für Additionen von Chlor an ungesättigte Körper (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 225).

6. \* Jod (S. 67). Zur Jodirung in alkalischer Lösung vgl. SEIDEL, *J. pr.* [2] 59, 135. S. 68, Z. 18 v. u. statt: „*thiocarbaminsaure Salze*“ lies: „*dithiocarbaminsaure Salze*“.

### IV. \* Wirkung der Metalle (S. 68—71).

1. \* Natrium (S. 68). Bei Reductionen mit Natrium und Amylalkohol ist zu beachten, dass Amylalkohol selbst durch längeres Kochen mit Natriumamylat unter Bildung höhersiedender Produkte verändert wird (vgl. GUERBET, *C. r.* 128, 511).

2. \*Zink (S. 70—71). Zinkstaub kann in Gegenwart von Eisessig auf leicht oxydable Verbindungen in Folge seines Sauerstoffgehaltes auch oxydierend wirken (ASCHAN, B. 30, 657).

7. Aluminium. Amalgamirtes (activirtes) Aluminium eignet sich zu Reductionen in neutralen Lösungen. Entölte Aluminiumabfälle (Gries) werden geseiht und die feineren Körner in Natronlauge (von 10%) eingetragen. Man wäscht mit Wasser, lässt auf das noch mit Wasser bedeckte Aluminium einige Secunden lang Sublimatlösung von 1% einwirken, spült den gebildeten schwarzen Schlamm mit Wasser weg und wäscht mit Alkohol und Aether (H. WISLICENUS, KAUFMANN, B. 28, 1324; H. WISLICENUS, J. pr. [2] 54, 55). Soll ein wasserfreies Präparat benutzt werden, so löst man  $HgCl_2$  in absolutem Alkohol oder gewöhnlichem Aether, verdünnt die gesättigte Lösung mit dem 10-fachen Vol. absoluten Alkohols oder Aethers und giesst die Lösung auf Aluminiumkörner. Nach einigen Secunden spült man mit absolutem Alkohol und Aether nach.

8. Palladium. Kann in Form von Zinkpalladium in Folge seiner Eigenschaft, Wasserstoff zu occludiren, als Reduktionsmittel verwendet werden.

*Bereitung des Zinkpalladiums:* Feinkörniges Zink oder Zinkspähne werden mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Nach Beginn der Wasserstoff-Entwickelung wird die Schwefelsäure decantirt, das Zink mit Wasser gut ausgewaschen und zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine mit etwas HCl angesäuerte 1—2% ige Palladiumchlorürlösung hinzugefügt. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen, festhaftenden Schicht von Palladiummoir; das so hergestellte Palladiumzink wird von der Flüssigkeit befreit, mit Alkohol gewaschen und event. getrocknet.

*Reduction mit Hilfe von Zinkpalladium:* In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben wird das Zinkpalladium mit so viel absolutem Alkohol übergossen, dass ein Theil aus der Flüssigkeit herausragt. Durch den Tropftrichter wird tropfenweise bei 0° gesättigte HCl eingelassen; der gebildete Wasserstoff wird zunächst vom Palladium lebhaft absorbiert, bald beginnt die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Jetzt wird die zu reducirende Substanz in kleinen Mengen eingetragen, und beim Nachlassen der Reaction weitere Mengen HCl eingelassen. Nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet. Das im Kolben hinterbleibende Zinkpalladium wird zur Entfernung etwa gebildeten Zinkoxyds mit etwas HCl und Alkohol gewaschen und ist dann wieder zu neuen Versuchen verwendbar (ZELINSKY, B. 31, 3204—3205).

## V. \* Wirkung der Oxyde und Basen (S. 71—75).

2. \*Wasserstoffsperoxyd (S. 72). Oxydirt N-Alkylpiperidine zu N-Alkylpiperidinoxiden  $CH_2 \begin{matrix} < CH_2-CH_2 > N < O \\ < CH_2-CH_2 > < R \end{matrix}$  (WERNICK, WOLFFENSTEIN, B. 31, 1553. AUERBACH, WOLFFENSTEIN, B. 32, 2507), tertiäre aromatische Amine zu Dialkylanilinoxiden  $RR'N(C_6H_5)_2$ : O (BAMBERGER, TSCHIRNER, B. 32, 344).

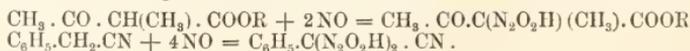
S. 73, Z. 29 v. o. statt:  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + 3KOH = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2K + K_2CO_3 + 6H$  lies:  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + 4KOH = OK \cdot C_6H_4 \cdot CO_2K + K_2CO_3 + 3H_2 + H_2O$ .

## VI. \* Wirkung der Säuren und Säureanhydride (S. 75—86).

S. 76, Z. 19 v. u. statt: „Kuhlbeg“ lies: „Kuhlberg“.

3. \*Jodwasserstoff (S. 77—78). Bei hoher Temperatur ersetzt HJ in gesättigten cyclischen Verbindungen nicht nur OH bezw. Halogene durch H, sondern bewirkt oft Verschiebung oder Abspaltung von Alkylgruppen, sowie Ueberführung höher-gliedriger Ringe in niedriger-gliedrige (vgl. MARKOWNIKOW, B. 30, 1214).

Vor 6. Sticksoxyd. Diejenigen Körper, die mit salpetriger Säure unter Bildung von Isonitrosoverbindungen zu reagieren vermögen, addiren bei Gegenwart von Alkali in der Regel NO unter Entstehung der Natriumsalze von Isonitraminen oder Diisonitraminen, z. B.:



Wenn zwei  $N_2O_2H$ -Gruppen aufgenommen werden, treten sie immer an dasselbe C-Atom. Die Isonitramine — identisch mit den Nitrosohydroxylaminen — sind starke Säuren und in freiem Zustande sehr labil. Die Natriumsalze sind meist beständig (W. TRAUBE, A. 300, 81).

6. \* **Salpetrige Säure** (S. 78—80). Viele *secundäre*, cyclische Amine (z. B. Methyl-anilin) werden durch salpetrige Säure bei längerer Einwirkung in Nitronitrosamine (z. B.  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3$ ) verwandelt (STRÖRMER, B. 31, 2523). Ueber die Nitrierung von Dialkylanilinen durch  $\text{N}_2\text{O}_5$  vgl. PINNOW, B. 31, 2982. Ueber Nitrierung rein *aromatischer tertiärer* Amine durch salpetrige Säure vgl. HÄUSSERMANN, BAUER, B. 31, 2987.

S. 78, Z. 28 v. u. statt: „Zerlegung“ lies: „Erkennung“.

S. 78, Z. 11 v. u. statt: „tertiäre Amine“ lies: „aliphatische tertiäre Amine“.

7. \* **Salpetersäure** (S. 80—83). Verdünnte Salpetersäure (D: 1,075) wirkt nitrend auf Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , cyclische Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten ein, doch muss dabei im Rohr auf  $130^\circ$  erhitzt werden (KONOWALOW, Z. 26, 86). Die Nitrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt hierbei in der Seitenkette, am schwersten im  $\text{CH}_3$ —, am leichtesten im  $\text{RR}_1\text{CH}$ —. Einfluss der Anwesenheit von  $\text{HNO}_2$  beim Nitriren: VELEY, B. 28, 929.

Ueber *Reduction von Nitrokörpern* durch Zn-Staub mit oder ohne Eisen unter Anwendung von Salzlösungen vgl. v. DECHEND, DRP. 43230, *Frdl.* I, 462.

Ueber *Reduction von aromatischen Nitrokörpern* s. Spl. zu II, 79—80. THIELE, DIMROTH (A. 305, 114) empfehlen zur *Reduction* von Nitrokörpern eine eisessig-salzsäure Lösung von Zinnchlorür, welche man erhält, indem man 450 g Zinnchlorür durch Einleiten von ca. 200 g arsenfreier gasförmiger Salzsäure in Eisessig löst, die Lösung zum Liter auffüllt, einige Tage absitzen lässt und dann klar abgiesst.

*Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern.* Man reducirt die Substanz mit einem Ueberschuss von Zinkstaub von bekanntem Gewicht und bekanntem Gehalt in Gegenwart von Salmiak und titriert das übrig gebliebene metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat (GREEN, WAHL, B. 31, 1080). Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe: vgl. auch YOUNG, SWAIN, C. 1897 II, 1162.

S. 81, Z. 25 v. o. statt „einer Substanz“ lies: „einem Benzolkern“.

9. \* **Schwefelsäure** (S. 83—85). 73%ige Schwefelsäure (entsprechend dem Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) bewährt sich häufig besonders gut als *Condensationsmittel* (BISTRZYCKI, FLATAU, B. 30, 124 Anm.).

Die *sulfurirende* Wirkung der Schwefelsäure wird durch Gegenwart von Infusorien-erde (WENDT, D.R.P. 71556, *Frdl.* III, 19) oder von Thierkohle (Act.-Ges. f. Anil.-Fabr., D.R.P. 74 639, *Frdl.* III, 20) sehr begünstigt.

14. **Sulfamidäure**  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ . Beim Erhitzen mit primären Basen entstehen Ammoniumsalze von alkylirten Sulfonsäuren:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONH}_4$  (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3160).

## VII. \*Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide

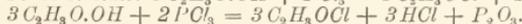
(S. 86—90).

6. \* **Sulfurylchlorid**  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (S. 87). Ueber seine Verwendung zur Darst. von Säureanhydriden, Säurechloriden und gechlorten Säuren vgl. Verein f. chem. Ind. Frankfurt, DRP. 63 593, *Frdl.* III, 8.

6a. **Selentetrachlorid** und **Tellurtetrachlorid**  $\text{SeCl}_4$ , und  $\text{TeCl}_4$ , reagiren sehr leicht auf viele organische Verbindungen (Phenoläther, Ketone) unter Bildung von Verbindungen des Typus  $\text{R}_3\text{SeCl}_2$  bezw.  $\text{R}_3\text{TeCl}_2$  (MICHAELIS, B. 30, 2822).

7. \* **Siliciumchlorid**  $\text{SiCl}_4$  (S. 87). Verhalten gegen Säuren: RAUTER, A. 270, 260.

S. 87, Z. 20 v. o. statt:  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OH} + \text{PCl}_5 = 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} + \text{PH}_3\text{O}_3$  lies:



S. 87, Z. 21 v. o. statt: „1 Mol.  $\text{PCl}_5$  liefert also 3 Mol. Säurechlorid“ lies:

„2 Mol.  $\text{PCl}_5$  liefern also 3 Mol. Säurechlorid“ (vgl. THORPE, Soc. 37, 186).

14. \* **Zinkchlorid**  $\text{ZnCl}_2$  (S. 88). Verwendung einer 33%ig. Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  in Eisessig als *Condensationsmittel*: vgl. STÖRMER, B. 30, 1701.

16. \* **Aluminiumchlorid**  $\text{AlCl}_3$  (S. 89).

*Darst.:* Man leitet trockenes  $\text{HCl}$ -Gas über (mit Alkohol ausgekochte und mit Aether gewaschene) erhitzte Aluminiumspähne (GATTERMANN, STOCKHAUSEN, B. 25, 3521). Vgl. auch: ESCALES, B. 30, 1314.

Wegen der Unbeständigkeit des  $\text{AlCl}_3$  schlägt RAZDIEWANOWSKI (B. 28, 1136) vor, bei den Synthesen an Stelle des Chlorids Aluminiumspähne anzuwenden und  $\text{HCl}$ -Gas einzuleiten.

Aluminiumchlorid kann auch zur *Verseifung von Phenoläthern* dienen (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3531; DRP. 70 718, *Frdl.* III, 52).

Zur *Wirkungsweise des Aluminium-Chlorids und -Bromids* vgl. auch: MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 177—185; NEF, *A.* **298**, 253.

**18. \*Chromylchlorid** (*S.* 89). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf in  $CS_2$  gelöste Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzyl-Reihe entsteht meist als in  $CS_2$  lösliches Product ein in der Seitenkette chlorirter Kohlenwasserstoff und durch Zersetzung des Chromatniederschlages ein Aldehyd oder Keton (WEILER, *B.* **32**, 1050).

**20. \*Eisenchlorid**  $FeCl_3$  (*S.* 89). Sublimirtes Eisenchlorid kann ähnlich wie Aluminiumchlorid zur Condensation von Alkylchloriden und Acylchloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen unter  $HCl$ -Abspaltung benutzt werden (vgl. NENCKI, *B.* **30**, 1766; **32**, 2414).

Eisenchlorid wirkt auch für sich chlorirend auf aromatische Verbindungen (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212).

## IX. \* Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren (*S.* 92-- 93).

**7. \*Kaliumpermanganat**  $KMnO_4$  (*S.* 93). Allgemeines Verhalten der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate gegen Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung bei Siedetemperatur (Verhältniss der gebildeten Kohlensäuremenge zur Ameisensäuremenge): PERDRIX, *Bl.* [3] **17**, 100.

## \* Nomenclatur (*S.* 96).

Ueber die Beschlüsse des internationalen *Genfer Congresses* (April 1892) zur Regelung der chemischen Nomenclatur vgl. den Bericht von TIEMANN: *B.* **26**, 1595. Die einzelnen Beschlüsse sind im Text des Hauptwerkes bezw. der Ergänzungsbände in den einleitenden Abschnitten der einzelnen Körpergruppen wiedergegeben.

*Nomenclatur der Radicale*: Die einwerthigen Reste der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sollen „Alphyle“, diejenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe „Arryle“ genannt werden (VORLAENDER, *J. pr.* [2] **59**, 247).

Litteratur (S. 98). — Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899.

A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	B.	Bh.	C. r.	G.	H.	J. pr.	M. Ph. Ch. R.	Soc.	F. A. L.	Z.
1850—1854	73—92					30—39		49—63			3—7		
1855—1859	93—112				1	40—49		64—78			8—12		
1860—1864	113—132				2—5. N. S.: 1, 2	50—59		79—93			13—17		
1865—1869	133—152			1, 2	N. S.: 3—12	60—69		94—108			18—22		1
1870—1874	153—176			3—7	13—22	70—79	1—4	11, 1—10			23—27		2—6
1875—1879	177—200	1		8—12	23—32	80—89	5—9	11, 20			28—36		7—11
1880	201—206	1, 2		13	33, 34	90, 91	10	21, 22	1		37, 38		12
1881	207—210	2, 3		14	35, 36	92, 93	11	23, 24	2		39, 40		13
1882	211—216	3, 4		15	37, 38	94, 95	12	25, 26	3		41, 42		14
1883	217—222	4, 5		16	39, 40	96, 97	13	27, 28	4		43, 44		15
1884	223—226	5, 6		17	41, 42	98, 99	14	29, 30	5		45, 46		16
1885	227—232	6, 7		18	43, 44	100, 101	15	31, 32	6		47, 48		17
1886	233—236	7, 8		19	45, 46	102, 103	16	33, 34	7		49, 50		18
1887	237—242	9		20	47, 48	104, 105	17	35, 36	8		51, 52		19
1888	243—249	10		21	49, 50	106, 107	18	37, 38	9	1	53, 54		20
1889	250—255	11		22	III, 1, 2	108, 109	19	39, 40	10	2	55, 56		21
1890	256—260	12		23	3, 4	110, 111	20	41, 42	11	3, 4	57, 58		22
1891	261—266	13		24	5, 6	112, 113	21	43, 44	12	5, 6	59, 60		23
1892	267—271	14	13, 14	25	7, 8	114, 115	22	45, 46	13	7, 8	61, 62		24
1893	272—277	15	14, 15	26	9, 10	116, 117	23	47, 48	14	9, 10	63, 64		25
1894	278—283	16	15, 16	27	11, 12	118, 119	24	49, 50	15	11, 12	65, 66		26
1895	284—288	17	17	28	13, 14	120, 121	25	51, 52	16	13—15	67, 68		27
1896	289—293	18	18	29	15, 16	122, 123	26	53, 54	17	16—18	69, 70		28
1897	294—298	19	19	30	17, 18	124, 125	27	55, 56	18	19—21	71, 72		29
1898	299—303	20	20	31	19, 20	126, 127	28	57, 58	19	22—24	73, 74		30
1899	304—308	21	21	32	21, 22	128, 129	29	59, 60	20	25—27	75, 76		31

# SPECIELLER THEIL.

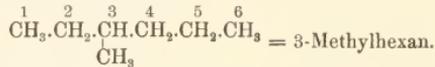
## FETTREIHE.

### I. Kohlenwasserstoffe.

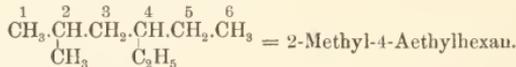
#### A. \* Grenzkohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ (S. 99–109).

*Anzahl der Isomerieen:* vgl. LOSANITSCH, *B.* 30, 1917, 3059; HERRMANN, *B.* 30, 2423; 31, 91; GOLDBERG, *Ch. Z.* 22, 395.

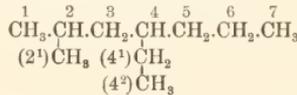
*Nomenclatur:* Man benennt nach den Beschlüssen des Genfer Congresses (1892, vgl. *B.* 26, 1595) die normalen, gesättigten Kohlenwasserstoffe nach den griechischen Zahlwörtern unter Anfügung der Endsilbe: an. Bei Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten wird derjenige Kohlenwasserstoff als die Stammsubstanz betrachtet, welcher der längsten normalen Kette, die sich in dem zu bezeichnenden Kohlenwasserstoff findet, entspricht. Zur Bezifferung des Ortes der Seitenkette fängt man bei dem Kohlenstoffatom zu zählen an, das einer Seitenkette am nächsten steht.



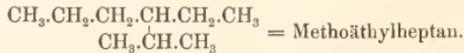
Sind zwei Seitenketten gleich weit von den Endatomen entfernt, so fängt man dort an zu zählen, wo sich die kleinere Seitenkette befindet:



Die Kohlenstoffatome der Seitenkette erhalten dieselbe Zahl wie das Kohlenstoffatom, mit dem sie verbunden sind, unter Hinzufügung eines Index:



Die Radicale: Methyl-, Aethyl- etc. erhalten die Bezeichnung Metho-, Aetho- etc., sobald sie in einer Seitenkette vorkommen:



V. Im amerikanischen Petroleum (MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 243; MABERY, *Am.* 19, 419). In den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch mässige Ueberhitzung der Dämpfe (CRACKING-Process) oder durch Destillation unter Ueberdruck erhalten werden (ENGLER, *B.* 30, 2908).

B. \* 1. Aus den Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ : c) {Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  lassen sich durch Reduction der Fettsäuren mit HJ darstellen}; (BERTHELOT, *Bl.* 7, 62; *A. ch.* [4] 20, 478). — \* 3. Aus den Jodiden  $C_nH_{2n+1}J$ : c) {Durch Erhitzen von 3 Mol. der Alkyl-

oxide mit 1 Mol.  $\text{AlCl}_3$  auf 120—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 560).} Je höher hierbei die Temperatur ist, um so kleiner ist das Molekulargewicht des entstehenden Grenzkohlenwasserstoffs; so liefert secundäres Hexyljodid bei 80° Hexan, bei 128° Butan und bei 225° Propan (KLUGE, *A.* 282, 214).

Compressibilität und spec. Wärme der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  bis  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  aus pennsylvanischem Petroleum: BARTOLI, *G.* 26 I, 466, 472.

Durch Zersetzung der mittleren Grenzkohlenwasserstoffe bei etwa 900° entstehen hauptsächlich Methan, Olefine, Acetylen, Benzol und seine Homologen, daneben condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Anthracen etc.) und andere Producte. Vgl. WORSTALL, BURWELL, *Am.* 19, 815.

Beim Schütteln mit 5%iger Kaliumpermanganat-Lösung werden Methan und Aethan sehr langsam, Propan und Isobutan selbst bei 1-stdg. Schütteln nicht merklich angegriffen (V. MEYER, SAAM, *B.* 30, 1938).

Einwirkung von Salpetersäure und von Salpeterschwefelsäure auf Paraffine. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Rohr können Grenzkohlenwasserstoffe in ihre secundären, bezw. tertiären Nitroderivate übergeführt werden (KONOWALOW, *C. r.* 114, 26; *B.* 28, 1852). Salpeterschwefelsäuregemisch (Nitroschwefelsäure, gelöst im Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) wirkt auf Paraffine nicht bei gewöhnlicher Temperatur und nur schwach beim Erwärmen. Concentrirte  $\text{HNO}_3$  (D: 1,53) hingegen wirkt langsam bei gewöhnlicher Temperatur auf normale Paraffine und sehr energisch auf Paraffine, welche ein tertiäres H-Atom enthalten; im letzteren Falle sind die Oxydationsproducte hauptsächlich  $\text{CO}_2$  und flüchtige Fettsäuren, ausserdem entstehen zweibasische Säuren und unbedeutende Mengen von Polynitroverbindungen (MARKOWNIKOW, *Ж.* 31, 47; *C.* 1899, 1064; *B.* 32, 1441; *J. pr.* [2] 59, 556). Durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure werden die mittleren und höheren Kohlenwasserstoffe theils zu primären Nitroverbindungen und primären Dinitroverbindungen nitriert, theils zu  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure oxydirt (WORSTALL, *Am.* 20, 202; 21, 211). Isoparaffine werden durch rauchende Salpetersäure auf dem Wasserbade leichter angegriffen als Normalparaffine (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 928).

Die mittleren Glieder der Reihe werden bei ihrem Siedepunkt durch rauchende Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt (WORSTALL, *Am.* 20, 664).

Chlorsulfonsäure wirkt in der Kälte weit weniger energisch auf normale Paraffine, als auf Isoparaffine, die Methylderivate von Polymethylenen oder auf aromatische Kohlenwasserstoffe; dieser Umstand kann für die Reinigung der Normalparaffine benutzt werden (YOUNG, *Soc.* 75, 172—175).

## 1. \*Methan $\text{CH}_4$ (*S.* 100).

*B.* Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei 1200° (BONE, JERDAN, *Soc.* 71, 42). Entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Aluminiumcarbid (MOISSAN, *Bl.* [3] 11, 1012; 15, 1285), Berylliumcarbid (LEBEAU, *C. r.* 121, 498), auf Thoriumcarbid und Uraniumcarbid neben anderen Kohlenwasserstoffen (MOISSAN, ÉTARD, *A. ch.* [7] 12, 429; MOISSAN, *Bl.* [3] 17, 15), auf Mangancarbid (neben H) (MOISSAN, *C. r.* 122, 423). Beim Ueberleiten von Aethylen über erhitztes, fein vertheiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 617). — *Darst.* Das nach DUMAS aus Natriumacetat und BaO dargestellte Methan enthält nach LADENBURG, KRÜGEL (*B.* 32, 1820) Beimengungen. Reines Methan gewinnt man aus Zinkmethyl durch Zersetzung mit Alkohol oder Wasser. —  $\text{Kp}_{740}$ : —152,5° (L., K.). Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 213,5 Cal. (BERTHELOT, MATIONON, *Bl.* [3] 11, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Nickel: BERTHELOT, *C. r.* 126, 568. Wirkung des elektrischen Lichtbogens: BONE, JERDAN, *Soc.* 71, 59. Methan wird von kalter rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr langsam, aber bei längerer Beobachtungszeit merklich absorbiert (WORSTALL, *Am.* 21, 246).

## 2. \*Aethan $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_3$ (*S.* 101).

*B.* Durch Zersetzung des Hydroäthylidcyanmethylendioxyppyridins (aus Cyanessigester,  $\text{NH}_3$  und Methyläthylketon) in neutraler wässriger Lösung oder beim Erhitzen auf 120° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1898 II, 544). Durch Vereinigung von Acetylen mit Wasserstoff beim Ueberleiten über reducirtes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 128, 1173). — *Darst.* Ein Gemisch von gleichen Vol. Aethylen und Wasserstoff wird über eine gegen 150° erhitzte Schicht von reducirtem Ni geleitet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 1360). — Schmelzp.: —171,4°.  $\text{Kp}_{740}$ : —83,4° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821).  $\text{Kp}$ : —93°; 0° bei 23,8 Atm.; +29° bei 46,7 Atm. (OLSZEWSKY, *B.* 27, 3306).  $\text{Kp}_{735}$ : —89,5°. Spec. Gew. des flüssigen Aethans: 0,446 bei 0°; 0,396 bei +10,5° (HAINLEN, *A.* 282, 245). Kritische Constanten: OLSZ.; HAINLEN; KUENFN. *C.* 1897 II, 540. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 372,3 Cal. (BERTHELOT,

MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 559). Aethan wird beim Ueberleiten über reducirtes, auf 325° erhitztes Nickel zersetzt unter Bildung von Kohlenstoff und Methan. Verhalten bei der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 569. Wird von kalter rauchender Schwefelsäure etwas stärker als Methan absorbiert (WORSTALL, *Am. Soc.* 21, 249).

3. \***Propan**  $C_3H_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (*S. 101*). Kp:  $-38^\circ$  bis  $-39^\circ$ ; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei  $0^\circ = 0,533$ , bei  $15,9^\circ = 0,512$ . Dampfspannung bei verschiedenen Temp.: L. MEYER, *B.* 26, 2071. Kp:  $-45^\circ$ ;  $0^\circ$  bei 5 Atm.;  $+20^\circ$  bei 8,8 Atm.;  $+43^\circ$  bei 17,7 Atm. (OLSZEWSKY, *B.* 27, 3306).  $Kp_{760} = -37^\circ$ .  $D^0 = 0,536$ .  $D^{62} = 0,524$ .  $D^{14,5} = 0,520$ .  $D^{15,9} = 0,515$  (HAINLEN, *A.* 282, 245). Kritische Constanten: OLSZ.; HAINLEN. Molekulare Verbrennungswärme = 528,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 560).

4. \***Butane**  $C_4H_{10}$  (*S. 102*).

1) \***Primäres (normales) Butan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *V.* Kommt nach MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 254, im amerikanischen Petroleum nicht vor. *B.* Aus Butyljodid und Aluminiumamalgam (WISLICENUS, *J. pr.* [2] 54, 52).

2) \***Secundäres Butan**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_3$ . Wurde durch oftmalige Fractionirung aus pennsylvanischem und Ohio-Petroleum isolirt (MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 243). —  $Kp_{760} = ca. 0^\circ$ .  $D^0 = 0,6029$ . Giebt bei der Chlorirung Isobutylchlorid.

*S. 102, Z. 21 v. o. statt: „0,9 Thln.“. lies: „9,9 Thln.“*

5. \***Pentane**  $C_5H_{12}$  (*S. 102*).

1) \***Primäres (normales) Pentan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* 73, 906). *B.* Beim Erhitzen von Hexan mit  $AlCl_3$  (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 593). — Kp:  $36,3^\circ$ . Ausdehnung =  $1 + 0,0014646t + 0,0309319t^2 + 0,016084t^3$ .  $D^0 = 0,6475$ .  $D^{36,6} = 0,6120$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 274).  $Kp_{760} = 36,3^\circ$ .  $D^0 = 0,6454$  (YOUNG, *Soc.* 71, 446). Latente Verdampfungswärme = 74,89 (JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Kritische Constanten: YOUNG; ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590. Elektromagnetische Drehung = 5,811 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785).

2) \***Secundäres Pentan**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* 73, 906). Kp:  $30,4^\circ$ .  $D^0 = 0,63872$ .  $D^{30,4} = 0,60857$ . Ausdehnung =  $1 + 0,00146834t + 0,03509626t^2 + 0,036979t^3$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 275).  $Kp_{760} = 27,95^\circ$ .  $D^0 = 0,63930$ . Kritische Constanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 71, 440).

3) \***Tetramethyl-Methan**  $C(CH_3)_4$ . *V.* In den gasförmigen Theilen der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *B.* 32, 1449). — Kp:  $9^\circ$ ; sehr widerstandsfähig gegen conc. Salpetersäure.

4) **Pentan**  $C_5H_{12}$  von unbekannter Structur. Aus Rohpetroleum von Ohio und Pennsylvanien (MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 251). Kp:  $29-30^\circ$ . Giebt ein Monochlorpentan  $C_5H_{11}Cl$  vom Kp:  $96-97^\circ$ , ein Pentylacetat vom Kp:  $134-135^\circ$ , einen Alkohol  $C_5H_{11}OH$  vom Kp:  $117-120^\circ$ .

6. \***Hexane**  $C_6H_{14}$  (*S. 102-103*).

1) \***Normales Hexan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* 73, 906). — Kp:  $68,95^\circ$  (Y.),  $68,6^\circ$  (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 592).  $D_4^0 = 0,67693-0,67713$  (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 930).  $D^{20} = 0,6603$ . Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* 27, 1066; EYKMAN, *R.* 14, 187. Latente Verdampfungswärme = 89,16 (JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Molekulare Verbrennungswärme = 991,2 Cal. (STOHMANN, *A.* 278, 115). Ausdehnungscoefficient: THOMAS, YOUNG, *Soc.* 67, 1071. Kritische Constanten: ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590. Elektromagnetische Drehung = 6,661 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Dielektricitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 297. Bei allmählichem Versetzen von 10 g siedendem Normalhexan (bei Gegenwart von Eisendraht) mit 63 g Brom entsteht 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromhexan (HERZFELDER, *B.* 26, 2437). Beim Erhitzen von Hexan mit  $AlCl_3$  entsteht Pentan, welches seinerseits bei weiterer Einwirkung von  $AlCl_3$  in Butan übergeht (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 592). Giebt beim Kochen mit starker Salpetersäure am Rückflusskühler primäres Mononitrohexan und primäres 1,1-Dinitrohexan nebst  $CO_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, *Am.* 20, 206).

*S. 103, Z. 15 v. o. statt: „A.  $10^\circ$ “ lies: „B.  $10^\circ$ “.*

2) \***Diisopropyl**  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *V.* Im Petroläther aus Baku (ASCHAN, *B.* 31, 1801). In kaukasischer Naphta (MARKOWNIKOW, *A.* 301, 179). — Beim Chloriren entsteht hauptsächlich tertiäres Monochlordiisopropyl und nur wenig der primären Mono-

chlorverbindungen. Reagirt lebhaft mit Chlorsulfonsäure unter Bildung eines zugleich fusel- und sulfid-artig riechenden Oeles.

S. 103, Z. 27 v. o. statt: „432<sup>6</sup> lies: „437<sup>4</sup>“.

3) \* **Aethylisobutyl, 2-Methylpentan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . V. Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, Soc. 73, 906). B. Bei 16stündigem Erhitzen auf 180° von 3 g)  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propylenen-D-Buttersäure mit (0,3 g) rothem Phosphor und (25 ccm) HJ (D: 1,96) (JOHANNY, M. 15, 426). — Kp: 62°. D<sup>0</sup>: 0,6766. D<sup>20</sup>: 0,61744. Ausdehnung =  $1 + 0,00137022t + 0,0,97649t^2 + 0,0,29819t^3$  (THORPE, JONES, Soc. 63, 276).

5) \* **Tertiäres Hexan, Trimethyläthylmethan, 2,2-Dimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  (S. 103). V. In kaukasischer und amerikanischer Naphta (MARKOWNIKOW, B. 32, 1446). B. Durch Einwirkung von  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  auf tertiäres Butyljodid bei 95° (neben Aethyl- und Isobutylen) (SIMONOWITSCH, Z. 31, 38; C. 1899 I, 1066). — Kp<sub>760</sub>: 49,6—49,7°. D<sup>20</sup>: 0,6488 (M.).

7. \* **Heptane**  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (S. 103—104).

1) \* **Normales Heptan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ . V. Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, Soc. 73, 906). — Kp: 98,2—98,5°. D<sup>4</sup>: 0,70186 (FRANCIS, YOUNG, Soc. 73, 921). D<sup>50</sup>: 0,6665.  $\rho^{20}$ : 0,6416. Magnetisches Drehungsvermögen = 7,666 bei 15° (PERKIN, Soc. 69, 1236). Kritische Constanten: YOUNG, Soc. 73, 675; FRANCIS, YOUNG, Soc. 73, 921. — Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflusskühler entstehen Mono- und Dinitroheptan selbst  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, Am. 20, 209).

2) \* **Isoheptan, Aethylisoamyl, 2-Methylhexan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . V. Im amerikanischen Petroleum (FRANCIS, YOUNG, Soc. 73, 906, 922). — Kp: 89,9—90,4°. D<sup>4</sup>: 0,70670.

4) \* **Methyläthylpropylmethan, 3-Methylhexan**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Aus  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Natrium (WELT, Bl. [3] 11, 1182; A. ch. [7] 3, 121). — Flüssig. Kp: 80—88°. D<sup>17</sup>: 0,7806. D<sup>60</sup>: 0,729.  $[\alpha]_D = 5,22^\circ$  bei 17°.

8. \* **Oktane**  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  (S. 104).

1) \* **Normales Oktan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ . Verdampfungswärme, spezifische Wärme: LOUQUINE, A. ch. [7] 13, 289; Verbrennungswärme: ZOUROW, Z. 30, 926; C. 1899 I, 86. Kritische Constanten: ALTSCHUL, Ph. Ch. 11, 590. Dielectricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 297. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNRÖCK, Ph. Ch. 11, 785. Giebt bei Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflusskühler Mono- und Dinitrooktan neben  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, Am. 20, 212).

3) **3-Methylheptan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{J}$  und Natrium (WELT, A. ch. [7] 6, 121). — Kp: 110—120°. D<sup>16</sup>: 0,7075. D<sup>24</sup>: 0,680  $[\alpha]_D = 2,28^\circ$  bei 16°.

4) **Oktan unbekannter Structur**. V. Im Ohiopetroleum (MABERY, HUDSON, Am. 19, 55). — Kp<sub>760</sub>: 119,5°. D<sup>20</sup>: 0,7243. Giebt ein Oktylchlorid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$  vom Kp<sub>50</sub>: 83—84°, Kp<sub>760</sub>: 164—166°.

5) **Oktan unbekannter Structur**. V. Neben dem Oktan vom Kp: 119,5° (s. Nr. 4) in Ohiopetroleum (MABERY, HUDSON, Am. 19, 255). — Kp: 124—125°. D: 0,7134. Giebt in Oktylchlorid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$  vom Kp<sub>50</sub>: 89—91°, Kp<sub>760</sub>: 173—174°.

S. 104, Z. 13 v. u. statt: „für  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  sind 20<sup>6</sup> lies: „für  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  sind 35“.

S. 101, Z. 13 v. u. statt: „802 Formen“ lies: „802 structurisomere Formen“.

S. 104, Z. 12 v. u. statt: „Hermann, B. 13, 702<sup>6</sup> lies: „Hermann, B. 13, 792“.

9. \* **Nonane**  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  (S. 104—105).

4) **2,5-Dimethylheptan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . Kp: 128—134° (WELT, A. ch. [7] 6, 122). D<sup>16,5</sup>: 0,8813. D<sup>65</sup>: 0,8373  $[\alpha]_D = 5,64^\circ$  bei 20°.

5) **Dipropyläthylmethan**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ (?). B. Entsteht neben Diäthyl- $\alpha$ -oxäthylpentanäthyl(?) beim Erhitzen von Dibromdipropyl-Isopropylalkohol mit absolutem Alkohol und Zinkstaub (OBERREIT, B. 29, 2003). — Kp: 138—139°. D<sup>20</sup>: 0,7407.  $\rho^{20}$ : 1,41564.

10. \* **Dekane**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (S. 105).

1) \* **Normaldekan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ . V. In pennsylvanischem, canadischem und Ohiopetroleum (MABERY, Am. 19, 419; MABERY, HUDSON, Am. 19, 482). Kp: 173—174°.

D<sup>20</sup>: 0,7467. n: 1,4093. Latente Verdampfungswärme = 60,83 cal. (LOUGUINE, *B.* [3] 15, 47).

2) \* **Diisoamyl** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. V. In pennsylvanischem, canadischen und Ohio Petroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp: 163°. D<sup>20</sup>: 0,7479. n: 1,4083 (M., H.). Kp: 159,66°; Spec. Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *A. ch.* [7] 13, 289. Brechungsvermögen und Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 297. Kritische Temperatur = 330,4°; Kritischer Druck = 21,3 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Elektromagnetische Drehung = 10,988 (SCHÖNRÖCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Mit HNO<sub>3</sub> entstehen zwei Mononitroderivate C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(NO<sub>2</sub>) (Kp: 129—132° und 132—135°) und ein Dinitroderivat C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (KONOWALOW, *B.* 29, 2199).

3) \* **3,6-Dimethyloktan** CH<sub>3</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 153—157°. D<sup>21</sup>: 0,7301. D<sup>58</sup>: 0,7049. [α]<sub>D</sub> = 12,08° bei 21° (WELT, *A. ch.* [7] 6, 122).

7) **Dekan** von *unbekannter Structur*. B. Entsteht beim Erhitzen von Roseöl (Rosenöl) mit HJ (bei 0° gesättigt) auf 200° (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Z.* 24, 679). — Fl. Kp: 158—159°. D<sup>0</sup>: 0,77003.

II. \* **Normalundekan** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 105). V. In pennsylvanischem und Ohio Petroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp: 196° bis 197°. D<sup>20</sup>: 0,7581. n: 1,4158 (M., H.). Kp<sub>100</sub>: 127,8—128,2° (SCHALL, *B.* 25, 1490).

Dasselbe (?) Undekan findet sich im flüchtigen Ameisenöl (erhalten durch Destillation von Formica rufa L. mit Wasser oder Alkohol) (SCHALL, *B.* 25, 1489). Kp<sub>730</sub> = 192—194°. D<sup>4</sup> = 0,73995.

12. \* **Normaldodekan** C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 105). V. In pennsylvanischem und Ohio Petroleum (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>760</sub>: 214—216°. D<sup>20</sup>: 0,7684. n: 1,4209.

16. \* **Hexadekane** C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (*S.* 106).

3) **Hexadekan** von *unbekannter Structur*. Der feste, geruchlose Bestandtheil des Rosenöls besteht aus C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Z.* 24, 685). Geruchlose Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 36,5—36,8°. Kp: 350—380°. Schwer löslich in Alkohol von 75%.

*S.* 106, *Z.* 25 r. u. statt: „7,8-Dimethyltetradekon“ lies: „7,8-Dimethyltetradekän“.

17. \* **Normalheptadekan** C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 106). Kp<sub>0</sub>: 81°. Kp<sub>15</sub>: 170° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

18. \* **Normaloktadekan** C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 106). Kp<sub>0</sub>: 98° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

19. \* **Normalnonadekan** C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 106). Kp<sub>0</sub>: 111° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

20. \* **Eikosane** C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> (*S.* 107).

1) \* **Normalaikosan** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>.CH<sub>3</sub>. Kp<sub>0</sub>: 121° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

2) **Bryonan**. V. In den Blättern von Bryonia dioica (ETARD, *B.* 25 Ref., 287). — Nadeln, Schmelzp.: 69°; Kp: 400°; unlöslich in Alkohol.

21. \* **Normalheneikosan** C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 107). Kp<sub>0</sub>: 129° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

22. \* **Normaldokosan** C<sub>22</sub>H<sub>46</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 107). Kp<sub>0</sub>: 136,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

23. \* **Normaltrikosan** C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>21</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 107). Kp<sub>0</sub>: 142,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Brechungscoefficient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

26. \* **Heptakosane** C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> (*S.* 107).

1) \* **Normalheptakosan** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>25</sub>.CH<sub>3</sub>. Kp<sub>0</sub>: 172° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323).

2) **Heptakosan(?) von unbekannter Structur.** V. Im Neroli-Oel (E. u. H. ERDANN, B. 32, 1214). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzpz.: 54—56°.

7. \* **Normalhentriakontan**  $C_{31}H_{64} = CH_3(CH_2)_{29}CH_3$  (S. 107).  $Kp_0$ : 199° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1323).

8. \* **Dotriakontan**  $C_{32}H_{66}$  (S. 107).  $Kp_0$ : 205° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1323).

\* **Petroleum** (S. 108). Das Petroleum aus Pennsylvanien und aus Ohio enthält in dem von 150°—220° siedenden Theile als Hauptbestandtheile die Grenzkohlenwasserstoffe neben Beimengungen, unter denen die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu nennen sind. Das canadische Petroleum enthält in den Fractionen zwischen 196° und 214° Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$ , welche aber nicht zu den Olefinen gehören und sich auch von den Naphtenen des russischen Petroleums durch geringeres specifisches Gewicht unterscheiden (MABERY, Am. 19, 419). Amerikanisches, russisches und galizisches Petroleum enthalten die gleichen Klassen von Kohlenwasserstoffen (Paraffine, Polymethylene der „Naphtene“ und aromatische Kohlenwasserstoffe) in verschiedenem Mengenverhältnisse; das russische Petroleum ist am reichsten, das amerikanische Petroleum am ärmsten an Naphtenen (YOUNG, Soc. 73, 918). In einem südamerikanischen Petroleum sind Producte von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Naphtene enthalten (MABERY, MITTELBERGER, Am. 19, 374).

**Kaukasische Naphta.** Specifisches Gewicht der zwischen 30° und 100° in Abständen von 2 zu 2° aufgefangenen Destillate: MARKOWNIKOW, B. 30, 974. — Vorkommen an cyclischen Kohlenwasserstoffen in den niedrigsiedenden Theilen der kaukasischen Naphta: MARKOWNIKOW, B. 30, 974.

**Ozokerit.** Eintheilung in folgende Varietäten:

	C	H	D	Schmelzpz.
Ozokerit . . .	84—86 %	13,5—14,5 %	0,85—0,93	61—65,5°
Pietrizikit . .	84—85 %	14—15 %	0,94—0,95	82—90°
Moldovit . . .	84,5—85 %	14—15 %	0,96—0,97	95—100°

FRATI, C. 1897 I, 1222).

S. 108, Z. 8 v. u. statt: „ $C_{27}H_{58}$ “ lies: „ $C_{27}H_{56}$ “.

**B. \* Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$**  (S. 109—125).

*Cyclohexan und Homologe desselben sind in Bd. II, S. 14—16, bezw. dem Supplement dazu zu suchen!*

**Nomenclatur der Alkylene:** Die Bezeichnung erfolgt wie bei den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  (s. S. 10) unter Zufügung der Endsilbe „en“ (statt „an“). Sind keine Seiten-

ketten vorhanden, so steht die 1 der doppelten Bindung am nächsten, z. B.  $CH_2^1:CH:CH_2^3$  Propen. Den Ort der doppelten Bindung bezeichnet man mit der Ziffer desjenigen, an der Doppelbindung betheiligten Kohlenstoffatoms, welchem die niedrigere Ziffer zukommt:

$CH_2^2-CH^3-CH_2^4-CH:CH_2^5$  2-Methyl-Penten(4). Geschlossene Ringe erhalten denselben Namen

wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffzahl, dazu die Vorsilbe „cyclo“:



V. Olefine finden sich in den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch flüssige Ueberhitzung der Dämpfe (CRACKING-Process) oder durch Destillation unter Ueberdruck erhalten werden (ENGLER, B. 30, 2908).

B. Naphtene entstehen neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Fetten unter Druck (ENGLER, LEHMANN, B. 30, 2367, 2565).

**Darst. cyclischer Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ .** Aus ihren Brom- und Jod-Substitutionsproducten, welche aus den entsprechenden Alkoholen durch HBr bezw. HI entstehen, durch Reduktion mit Zinkpalladium in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (ZELINSKY, B. 31, 3205).

Die in den Destillaten der natürlichen Petroleumarten, des Steinkohlen- und des Braunkohlen-Theers und in den Druckdestillaten aus Fetten enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe nehmen beim längeren Stehen in verschlossenen Gefässen merklich an specifischem Gewicht unter Polymerisirung zu (ENGLER, B. 30, 2358).

Ueber Einwirkung von *Salpetersäureanhydrid*, *Untersalpetersäure* und *salpetriger Säure* auf Alkylene vgl. DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064; IPATJEW *Ж* 31, 441; *C.* 1899 II, 178. *Nitrosylchlorid* bildet aus Alkylenen  $RR_1C:CHR_n$  die Chlorketoxime  $RR_1CCLC:(N.OH).R_n$  (IPATJEW, *Ж* 31, 426; *C.* 1899 II, 176).

Carbüre der Form  $R_1R_nC:CH_2$  liefern Additionsproducte mit 2 Mol. *Chlorzink* (KONDAKOW, *Ж.* 25, 359). Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung tertiärer Alkohole und HCl-Gas erzeugt tertiäre Chloride.  $R_1R_nC:CH_2 + H_2O = R_1R_nC(OH).CH_3$ ;  $R_1R_nC:CH_2 + HCl = R_1R_nCCL.CH_3$ . Alkylene verbinden sich mit *Quecksilbersulfat* zu in Wasser unlöslichen Verbindungen:  $(SO_4Hg.HgO)_3C_nH_{2n} = (SO_4 \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle O)_3C_nH_{2n}$  (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1145).

Bei 300° verbinden sich Alkylene mit *Essigsäure* zu Acetaten  $C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1}$  (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* 114, 676). Bei Gegenwart von Chlorzink entstehen aus den tertiären Alkylenen durch Einwirkung von *organischen Säuren* schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ester tertiärer Alkohole (KONDAKOW, *B.* 26 Ref., 1013).

**I. \*Aethylen**  $C_2H_4 = CH_2:CH_2$  (*S.* III). *B.* Bei der Zersetzung von Uraniumcarbide mit Wasser (neben anderen gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff) (MOISSAN, *Bl.* [3] 17, 15). Aus Glykolbromhydrin durch Einwirkung von Zinkstaub und Weingeist (MOKIEWSKY, *Ж.* 30, 900; *C.* 1899 I, 591). Bei der Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium:  $3C_2H_2 + 2NH_3Na = C_2Na_2.C_2H_2 + C_2H_4 + 2NH_3$  (MOISSAN, *C. r.* 127, 914). — *Darst.* Das aus Alkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Aethylen enthält in geringer Menge eine leicht condensirbare Beimengung, welche zurückbleibt, wenn man das Aethylen verflüssigt und dann gegen  $-80^\circ$  wieder verdampft. Das aus Alkohol durch Einwirkung von Borsäureanhydrid bereitete Aethylen ist dagegen frei von solchen Beimengungen (VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 389). — Schmelzp.:  $-169^\circ$ .  $Kp_{755}^{\circ} = -102,7^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 49, 1821). Dichte des flüssigen Aethylen: 0,6095 (L., K., *B.* 32, 1417). Dampfspannung bei Temperaturen von  $-104^\circ$  bis  $+9,9^\circ$ : VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 395. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei constantem Druck = 341,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 557). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 569. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung polymerisirt sich Aethylen zu einer gelben, schwer beweglichen Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehm Geruch, die über 200° siedet (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 138). Wird beim Ueberleiten über fein vertheiltes Ni, welches auf ca. 300° erhitzt ist, in Kohlenstoff, Aethan, Methan unter gleichzeitiger Bildung von H (Folge einer secundären Reaction) zersetzt; Cu, Co, Fe, Pt, Pd üben eine solche Wirkung nicht aus (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 616, 1358). Wird beim Schütteln mit 5%<sub>0</sub>ig.  $KMnO_4$ -Lösung fast momentan oxydirt (V. MEYER, SAAM, *B.* 30, 1939). Geschwindigkeit der Absorption durch  $H_2SO_4$  im Hinblick auf die etwaige Verwerthung zur technischen Darstellung von Alkohol: FRITSCHÉ, *Ch. J.* 20, 266. Durch Einwirkung von  $N_2O_4$  entsteht Aethylennitrit  $C_2H_4N_2O_3$ , von  $N_2O_5$  Aethylenglykoldinitrat (DEMJANOW, *C.* 1899, I, 1064).

*S.* 112, *Z.* 20 *v. u.* füge nach „Bullerow“ hinzu „Gorjainow“.

*S.* 112, *Z.* 19, *v. u.* statt: „193“ lies: „196“.

*Quantitative Bestimmung* in Gasgemengen durch Addition von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr: HARBECK, LUNGE, *Z. a. Ch.* 16, 26.

**Aethylen-Hydrat**,  $C_2H_4.6H_2O$ . *B.* aus  $C_2H_4$  und Wasser unter Druck bei niedriger Temperatur. — Reguläre Krystalle; Dissociationsspannung bei  $0^\circ$  5,5 Atm., bei  $17^\circ$  44,8 Atm. Molekulare Bildungswärme = 15,4 Cal. (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 367).

*Gemischte Hydrate* von Aethylen mit  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  und anderen Halogenderivaten: FORCRAND, THOMAS, *C. r.* 125, 109.

## 2. \*Propylen $C_3H_6$ .

1) \* **Propylen**, *Propen*  $CH_3.CH:CH_2$  (*S.* III). *B.* Beim Durchleiten von Trimethylen durch glühende Röhren (TANATAR, *B.* 32, 702, 1965). Aus 1-Brompropyläthyläther, sowie aus Allylbromid durch Einwirkung von Zinkstaub in 95%<sub>0</sub>igem Alkohol (WOLKOW, B. N. MENSCHUTKIN, *Ж.* 30, 559; *B.* 31, 3071). — Bleibt in flüssiger Luft flüssig;  $Kp_{1740}^{\circ} = -50,2^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei const. Druck = 499,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] 11, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 571. Verhalten gegen Quecksilbersulfat: DENIGÈS, *C. r.* 126, 1147. 1 g reine conc.  $H_2SO_4$  löst bei  $18^\circ$  470 cem Propylen unter Bildung von  $[(CH_3)_2CH]_2SO_4$  (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 104).

2) \* **Trimethylen, Cyclopropan** CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  (S. 114). Das aus gewöhnlichem Trimethylenbromid, Zinkstaub und Alkohol dargestellte Trimethylen enthält nach WOLKOW u. B. N. MENSCHUTKIN (B. 31, 3067; vgl. dazu auch TANATAR, B. 32, 702) in der Regel 20—25% Propylen, von welchem es durch Waschen mit Brom befreit wird. Nach GUSTAVSON (C. r. 128, 437; J. pr. [2] 59, 302) stammt das Propylen daher, dass das gewöhnliche Trimethylenbromid eine Beimengung von Propylenbromid enthält; man erhält indessen auch aus gewöhnlichem Trimethylenbromid ein fast propylenfreies Trimethylen, wenn man die ersten Portionen des entwickelten Gases verwirft und nur die folgenden aufsammt. — Schmelzp.: —126°. Kp<sub>740</sub>: ca. —35° (LADENBURG, KRÜGEL, B. 32, 1821). Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck = 507,8 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, Bl. [3] 11, 739). Liefert beim Durchleiten durch glühende Röhren Propylen (TANATAR, B. 32, 702, 1965). Trimethylen bleibt beim Erhitzen zur dunklen Rothgluth unverändert, liefert bei höherem Erhitzen Aethylen und Zersetzungsprodukte desselben; beim Durchleiten von Trimethylen mit Luft durch ein glühendes Rohr entsteht Formaldehyd (WOLKOW, B. N. MENSCHUTKIN, B. 31, 3067). Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 572. 1 g reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert langsam 480 ccm Trimethylen (BERTHELOT, A. ch. [7] 4, 102) unter Bildung von (CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>. {Chlor wirkt an der Sonne explosionsartig; im zerstreuten Tageslicht; entstehen Mono- und Dichlormethylen, Trimethylenchlorid, 1,3,3-Trichlorpropan und wenig 1,2,3-Trichlorpropan (GUSTAVSON, J. pr. [2] 50, 381). Bei der Einwirkung von Brom entstehen stets neben Trimethylenbromid nennenswerthe Mengen von Propylenbromid (GUSTAVSON, C. r. 128, 437; J. pr. [2] 59, 302).

### 3. \* Butylene C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

2) **2-β-Butylen (Pseudobutylen, Buten(2), symmetrisches Dimethyläthylen)** (S. 114) existirt in 2 stereoisomeren Modificationen.

a) \* **cis-Pseudobutylen**  $\begin{matrix} \text{H.C.CH}_3 \\ \text{H.C.CH}_3 \end{matrix}$  ist die im Hauptwerk angeführte Verbindung. B. Wird aus Hydrojodtigliensäure beim Kochen des Natriumsalzes erhalten. Kp: +1° bis 1,5°. Giebt mit Brom ein Pseudobutylenbromid vom Kp 158°, das durch alkoholisches Kali in Brombutylen vom Kp 93,5° übergeht (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, C. 1897 II, 262).

b) **trans-Pseudobutylen**  $\begin{matrix} \text{H.C.CH}_3 \\ \text{CH}_3.\text{C.H} \end{matrix}$ . B. Entsteht aus Hydrojodangelicasäure durch Kochen des Na-Salzes. Sehr leicht bewegliche und verdampfende Flüssigkeit. Kp: +2,5°. Addirt Brom unter Bildung des Pseudobutylen dibromürs vom Kp 161°, das durch alkoholisches Kali Bromwasserstoffcrotonylen vom Kp 85° liefert (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, C. 1897, II, 261).

3) \* **γ-Butylen, Methylpropen** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH<sub>2</sub> (S. 114). Verbindet sich in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> mit Acetylchlorid zu einem Keton (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CH<sub>2</sub>.CO CH<sub>3</sub>, das in der Wärme sofort in Mesityloxyd und HCl zerfällt (KONDAKOW, Z. 26, 12); liefert beim Stehen mit Essigsäureanhydrid + ZnCl<sub>2</sub> tertiären Essigsäurebutylester und Mesityloxyd.

**Verbindungen mit Metallsalzen:** Dimethyläthylenmercurosomercurinitrat C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>< $\begin{matrix} \text{HgNO}_3 \\ \text{Hg}_2\text{NO}_3 \end{matrix}$ . B. Beim Kochen einer Lösung von HgNO<sub>3</sub> mit Trimethylcarbinol (DENIGÈS, C. r. 126, 1043). Explodirt durch Stoss und Erhitzen, entwickelt beim Behandeln mit HCl reichliche Mengen Methylpropen. — Verbindung mit Quecksilbersulfat (SO<sub>4</sub>< $\begin{matrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{matrix}$ >)C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. B. Durch Einleiten von Methylpropen in eine warme, saure Lösung von Quecksilbersulfat (DENIGÈS, C. r. 126, 1147). Löst sich in HCl unter Aufbrausen, indem der Kohlenwasserstoff entweicht.

4) **Methylcyclopropan** CH<sub>3</sub>.CH< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen, erst auf 40—45°, schliesslich auf 80°, von einem Gemisch aus 10 g 1,3-Dibrombutan, 12 g Zinkstaub und 20 g Alkohol (von 70%) (DEM JANOW, B. 28, 22). — Gas, verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei +4° bis +5°. D<sub>20</sub>: 0,6912. Liefert mit HJ (spec. Gew. 1,96) 2-Jodbutan. Mit Vitriolöl entsteht Butylalkohol u. A.

4. \* **Amylene** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (S. 116—118). Bei der Einwirkung von ZnCl<sub>2</sub> auf Fuselöl entsteht auch (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und wenig CH<sub>3</sub>.CH:CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (KONDAKOW, Z. 24, 113).

1) \* *Normales 1-Amylen, Penten (1)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$  (S. 116). Die in Hptw. angegebene Bildungsweise aus Fuselöl und  $\text{ZnCl}_2$  ist zu streichen (vgl. KONDAKOW, *Z.* 24, 113).

2) \* *Isopropyläthylen, 2-Methylbuten (3)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$  (S. 116). B. Aus Isopropyläthyldibromid und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (IPATIEW, *Z.* 30, 292; C. 1898 II, 472). Aus Fuselöl und  $\text{ZnCl}_2$  (KONDAKOW, *Z.* 24, 113). — Verbindet sich nicht mit  $\text{ZnCl}_2$  (K.).

3) \* *s-Methyläthyläthylen, Penten (2)*  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{CH}_3$  (S. 116). B. Aus aktivem Amylalkohol (TISSIER, *Bl.* [3] 9, 100) und  $\text{ZnCl}_2$  (KONDAKOW, *Z.* 24, 113). Verbindet sich nicht mit  $\text{ZnCl}_2$  (K.).

4) \* *a-Methyläthyläthylen, 2-Methylbuten (1)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$  (S. 116). Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\cdot 2\text{ZnCl}_2$ . Aeusserst zerfliessliche Prismen, erhalten durch Stehen von feuchtem 2-Methylbuten (1) mit  $\text{ZnCl}_2$  (KONDAKOW, *Z.* 25, 354). Liefert mit Wasser 2-Methylbutanol(2) und mit HCl-Gas 2-Methyl-2-Chlorbutan.

5) \* *Trimethyläthylen, 2-Methylbuten (2)*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_3$  (S. 117). V. Im „Isopen“ aus Kautschuk (IPATIEW, WITTOFF, *J. pr.* [2] 55, 3). B. Aus 2,3-Dibrom-3-Methylbutan und aus 2,4-Dibrom-2-Methylbutan durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung (IPATIEW, *Z.* 30, 292; C. 1898 II, 472). — Darst. Durch Zutropfenlassen von tertiärem Amylalkohol zu auf 60—70° erwärmt krystallisirter Oxalsäure (KAHLBAUM, DRP. 66 866, *Frdl.* III, 980). — Kp: 35—38° (J.). Ausdehnung:  $1 + 0,00145871.t + 0,0338435.t^2 + 0,0339536.t^3$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 277).  $D_4^0$ : 0,68499. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; C. 1899 I, 586. Magnetisches Drehungsvermögen = 6,208 (PERKIN, *Soc.* 67, 256). Liefert mit Acetylchlorid (und etwas  $\text{ZnCl}_2$ ) 2,3-Dimethyl-2-Chlor-Pentanon(4). Mit Essigsäureanhydrid (+  $\text{ZnCl}_2$ ) entstehen tertiärer Essigsäureamylester, Methylmesityloxyd  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  und die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Verbindungen mit Metallsalzen  $\text{C}_5\text{H}_{10}\cdot 2\text{ZnCl}_2$ . Prismen, erhalten beim Stehen von feuchtem 2-Methylbuten (2) mit festem  $\text{ZnCl}_2$  (KONDAKOW, *Z.* 25, 35). Liefert mit Wasser 2-Methyl-Butanol(2) und mit HCl-Gas 2-Chlor-2-Methylbutan. —  $(\text{SO}_4\text{Hg}\cdot\text{HgO})_3\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}$ . B. Aus Quecksilbersulfat und Trimethyläthylen (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1146). Gelb, löslich in HCl unter Abspaltung des Kohlenwasserstoffs.

7) \* *Pentamethylen, Cyclopentan*  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}$  (S. 117). V. In der Siedefraction 48—51° der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *B.* 30, 975). Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* 73, 906). — B. Man versetzt eine Lösung von 1 Th. Jodyclopentan in 5 Th. Alkohol mit Zinkgranalien und fügt allmählich rauchende HCl hinzu (J. WISLUTENS, HENTZSCHEL, *A.* 275, 327). — Oel. Kp: 50,2—50,8°.  $D_4^{20,5}$ : 0,7506. Brechungsvermögen: W., H. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur ein und dann substituierend. Gibt bei Behandlung mit  $\text{HNO}_3$ , neben einem secundären Nitroproduct, Glutarsäure.

S. 118, Z. 20 v. u. statt: „A. 13<sup>ca</sup> lies: „A. 113<sup>ca</sup>“.

8) *1,1-Dimethyltrimethylen, 1,1-Dimethylcyclopropan*  $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B.

Durch Behandeln von Pentaglykolbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$  mit Zinkstaub und 75%igem Alkohol (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 58, 458). — Besitzt schwachen Naphtageruch. Kp: + 21°;  $D_4^{20}$ : 0,6604;  $n_D^{20}$ : 1,3659. Nimmt Br unter Entfärbung und Zischen auf, ist aber gegen 1%ige  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ziemlich beständig. Ist zum Unterschiede vom Isopropyläthylen bei 0° in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 Vol. Säure, 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) löslich. Geht beim Schütteln mit rauchender HJ in Dimethyläthylcarbinjodid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CJ}(\text{CH}_3)_2$  über.

Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ONCl}$  aus Amylen und Nitrosylchlorid (S. 118, Z. 9 v. o.) ist hier zu streichen; vgl. dagegen *Spl.* zu S. 1030.

5. \* *Hexylene*  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (S. 118—119).

1) \* *Normal-Hexylen, Hexen (1)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$  (S. 118). B. Scheint auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf secundäres Hexyljodid (aus Mannit) zu entstehen (WELT, *B.* 30, 1494).

2) \* *s-Methylpropyläthylen, Hexen (2)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$  (S. 118). Das von HECHT und STRAUSS (*A.* 172, 62) aus Hexyljodid + alkoholischem KOH dargestellte Hexylen dürfte z. Th. aus Normal-Hexylen  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{CH}_2$  bestehen (WELT, *B.* 30, 1494). —  $D_4^0$ : 0,70271—0,0392892.t; Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 302. Latente Verdampfungswärme = 92,76 (JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 933; C. 1899 I, 586. Magnetische Drehung = 7,453 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785; PERKIN, *Soc.* 67, 257).

3) \* **Pseudobutyläthylen** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH:CH<sub>2</sub> (S. 119). Die im Hptv. befindlichen Angaben sind zu streichen, da sie sich auf Tetramethyläthylen beziehen. — B. Entsteht neben Tetramethyläthylen bei 2-tägigem Kochen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CHBr.CH<sub>3</sub> mit festem Kali (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 470). — Flüssigkeit. Kp: 56—58°. D<sup>0</sup>: 0,6795. Mischbar mit Alkohol, Aether und CS<sub>2</sub>.

4. \* **Tetramethyläthylen, 2,3-Dimethylbuten(2)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 119). B. Aus Pinakolinjodid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CHJ.CH<sub>3</sub> und Silberacetat oder bei der Destillation dieses Jodids mit Wasser (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1873**, 339). Entsteht neben (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH:CH<sub>2</sub> beim Kochen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CHBr.CH<sub>3</sub> mit festem Kali (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 476). Wird am besten dargestellt durch 6-tägiges Erhitzen, im Rohr auf 100° von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CHBr.CH<sub>3</sub> mit 1 Mol.-Gew. conc. wässrigem Ammoniak (C.). Bei allmählichem Eintragen, bei höchstens 15—20°, von 20 g Zinkstaub in 40 g Tetramethyläthylenbromid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, verteilt in 200 cem Eisessig (THIELE, *B.* **27**, 455). Aus Tetramethyläthylenbromid entsteht durch Einwirkung von Kali ein Gemisch von viel Tetramethyläthylen mit Diisopropylen (?) und hochsiedenden Producten (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **59**, 294). Entsteht auch bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf Tetramethyläthylenbromid (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). Bei der Destillation von Dimethylisopropylarbinol mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5) (REFORMATSKY, PLESCONOSOW, *B.* **28**, 2841). — Kp: 70° (Fr., S.). Kp: 71—74° (So.). Verbindet sich in der Kälte mit HJ. Mit Natriumnitrit und alkoholischer HCl entsteht unter Blaufärbung der Reaktionsflüssigkeit das 2-Chlor-3-Nitroso-2,3-Dimethylbutan (THIELE, *B.* **27**, 455).

7) \* **Methylpentamethylen, Methylcyclopentan**  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (S. 119). V.

In der Fraction 69—71° der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1223; ASCHAN, *B.* **31**, 1803). Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). — B. Bei der Reduction des β-Jodmethylcyclopentans mit dem Zn-Cu-Paar (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1222, 1225; *Ж.* **31**, 214; *C.* **1899** I, 1211; *A.* **307**, 336). Bei Einwirkung von conc. HJ auf β-Oxy- (vgl. auch ZELINSKY, *B.* **30**, 390) bezw. Amido-Methylpentamethylen bei 210° bezw. 250° (M.). Durch Erhitzen von Benzol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 280° während 24 Stunden (KIJNER, *J. pr.* [2], **56**, 364; *Ж.* **29**, 584; vgl. WREDEN, ZNATOVICZ, *A.* **187**, 163). Durch 6-stündiges Erhitzen auf 230° von 1 Vol. Jodecyclohexan (aus Cyclohexanon) mit 9 Vol. HJ (D: 1,96) (ZELINSKY, *B.* **30**, 388; vgl. auch *B.* **28**, 1023). Beim Erhitzen von Amido- oder Chlor-Cyclohexan mit HJ auf 250° (M.). — Flüssig. Kp<sub>749</sub>: 71,5—72,5°. D<sup>21</sup>: 0,7501. n = 1,4105 bei 18° (Z.). Kp<sub>759</sub>: 71—72°. D<sup>0</sup>: 0,76406. D<sup>20</sup>: 0,7430 (M.). Kp<sub>759</sub>: 72—73°. D<sup>20</sup>: 0,7489. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4101 (K.). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* **30**, 926; *C.* **1899** I, 586. Riecht benzinartig. Wird durch eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure auch in der Wärme schwer angegriffen; von rother Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt, wobei Ameisensäure, viel Essigsäure und Glutarsäure entstehen. Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,075) auf 115—120° entsteht, neben zweibasischen Säuren, ein tertiäres Nitroproduct; beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entstehen Bernsteinäure, Essigsäure und ein indifferentes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether leicht lösliches Körper vom Schmelzp. 185—187°, der campherartig riecht. Beim Erhitzen mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure entsteht etwas Nitrobenzol (ASCHAN, *B.* **31**, 1804). Ueber Chlorirungsproducte siehe: MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 235; *C.* **1899** I, 1212.

13) **Cyclohexan, Hexamethylen** CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub> siehe Hptv. II, S. 14 (Hexahydrobenzol) und *Spl. dattu*.

## 6. \* Heptylene C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (S. 119—120).

1) \* **Normales Heptylen, Hepten(1)** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CH:CH<sub>2</sub> (S. 119). B. Bei längerem Erhitzen von Palmitinsäure-n-heptylester in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 350° (Ausbeute: 95 %) (WELT, *B.* **30**, 1495.) — Kp: 95°.

3) \* **2,4-Dimethylpenten** (—) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 120). B. Entsteht neben α-α-γ-Tetramethylbutyrolacton bei 7-stündigem Erhitzen auf 160° von αα-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure (1:5) (REFORMATSKY, *B.* **28**, 2844).

9) \* **Heptylen aus der Harzessenz** (S. 120). B. Beim Behandeln des Heptins C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> (aus Harzessenz) mit Vitriolöl (RENARD, *A. ch.* [6] **1**, 234; MAQUENNE, *B.* **25** Ref., 420).

15) **Methyläthyläthylen, 3-Aethylpenten(2)** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub>. B. Aus Triäthylarbinol durch Erhitzen mit Oxalsäure auf dem Wasserbade (SAYTZEW JUN., *J. pr.* [2] **57**, 38.) — Flüssigkeit; D<sup>16</sup>: 0,72544; Kp: 97—98°. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat neben regenerirtem Triäthylarbinol nur Propionsäure und Essigsäure.

16) **1,3-Dimethylcyclopentan**  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CH}_2$ . B. Bei 6-stündigem Erhitzen

auf 220° von 1,3-Dimethylcyclopentanol(2) mit HJ (D: 1,96) (ZELINSKY, RUDSKY, B. 29, 404). — Flüssig.  $K_{p745}$ : 93°.  $D_{20}^4$ : 0,7543.  $n_{20}^{20}$ : 1,4130.

17) \***Kohlenwasserstoff**  $C_7H_{14}$  (*Dimethylcyclopentan?*). V. In der Fraction 91—93° der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, LASKOWSKY, B. 30, 976). — Giebt beim Nitriren, neben anderen Producten, einen tertiären Nitrokohlenwasserstoff  $C_7H_{13}NO_2$  ( $K_{p40}$ : 98—99°), aus welchem ein Amin (Kp: 131—132°,  $D_0^0$ : 0,8299) und weiter mit  $NaNO_2$  ein tertiärer Alkohol (Kp: 144—145°) dargestellt wurden.

18) **Heptamethylen, Cycloheptan, Suberan**  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} B$ . Man ver-

setzt ein Gemisch aus Suberylchlorid  $C_7H_{13}J$  und Kupferzink mit wenig HCl und fügt, im Laufe von 5 Tagen, allmählich die theoretische Menge HCl hinzu (MARKOWNIKOW, *Ж.* 25, 548). — Oel.  $K_{p745}$ : 117—117,5° (i. D.).  $D^0$ : 0,8253,  $D^{17}$ : 0,8094. Molekulare Verbrennungswärme = 1097,0 Cal. (STOHMANN, *Ж.* 27, 292). Beim Erhitzen mit Brom im Rohr entsteht Pentabromtoluol.

7. \* **Oktylene**  $C_8H_{16}$  (S. 121—122).

1) \***Normales Caprylen(?)**  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot CH_2$  (S. 121). B. Durch Erhitzen von Oktyljodid mit Chinolin (KONOWALOW, *Ж.* 26, 382). — *Darst.* Caprylalkohol (Hexylmethylcarbinol) wird unter sorgfältigem Kühlen in  $PCl_5$  eintropfen gelassen (JAROSCHENKO, *Ж.* 29, 225; C. 1897 II, 334). —  $D_4^4$ : 0,73876—0,0,823 t. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 298. Elektromagnetische Drehung = 9,406 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Beim Erhitzen mit  $HNO_3$  (D: 1,075) (im Rohr auf 100°) entsteht Dinooxylen (K.). Liefert mit  $H_2SO_4$ , unter Kühlung, Dicaprylen und Tricaprylen(?).

Diecaprylen ( $C_8H_{16}$ )<sub>2</sub>. B. Entsteht neben Tricaprylen (?) bei allmählichem Eintragen unter 0° von 1 Vol. Caprylen in 2 Vol. Schwefelsäure (D: 1,64) (ROSSOJMO, *Ж.* 26, 254). — Oel.  $K_{p150}$ : 210—220°.  $D^0$ : 0,8360;  $D^{17}$ : 0,8251.

3) \***Diisobutylene**  $(CH_3)_2C:CH \cdot C(CH_3)_2 = CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (?) (S. 121). B. Entsteht, neben Oktylchlorid und wenig Triisobutylene, beim Stehen im Rohr von 10 g trockenem Tertiärbutylchlorid  $(CH_3)_3CCl$  mit 1 Mol.-Gew. Isobutylene und 1 g  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 28, 789).  $D^0$ : 0,7326;  $D^{21}$ : 0,7158.

21) „**Camphocean**“ (*Trimethylcyclopentan*)  $\begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . Nach

BREDT (A. 299, 162) Muttersubstanz aller wahren Campherderivate.

S. 122, Z. 11 v. o. statt „Storer, A.“ lies: „Storer, Z.“

8. \* **Nonylene**  $C_9H_{18}$  (S. 122—123).

4) \***Propylhexamethylen Propylcyclohexan**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_7 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  (S. 122). B. Findet

sich unter den Reductionsproducten des Chinolins durch HJ (BAMBERGER, WILLIAMSON, B. 27, 1477). Man erhitzt 0,6 ccm Propylbenzol mit 20 ccm höchst gesättigter HJ 24 Stunden auf 270—280° (TSCITSCHIBABIN, *Ж.* 26, 41). Man reinigt das Product durch Behandeln mit  $HNO_3$  im Kältegemisch. — Kp: 140—142°.  $D^0$ : 0,7819;  $D_{20}^0$ : 0,7671. Beim Behandeln mit Brom +  $AlBr_3$  entsteht eine kleine Menge bei 230° schmelzender Krystalle  $C_9H_9Br_3$  (Tribrompseudocumol?).

9. \* **Dekylene**  $C_{10}H_{20}$  (S. 123.)

3) \***Diisoamylene**  $(CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?) (S. 123.). B. Bei 1—2-tägigem Stehen, unter Umschütteln, von 10 g Tertiäramylchlorid  $(CH_3)_3CCl \cdot C_6H_5$  mit 1 Mol.-Gew. Trimethyläthylen und 1 g  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 28, 797). — Einwirkung von NOCl: IPATIEW, *Ж.* 31, 433; C. 1899 II, 176.

10) **Dekylen aus 1,2-Methyläthyläthylen**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 70 g Penten(2), 106 g Tertiäramylchlorid und 2 g  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 28, 808). — Kp: 157—157,5°.  $D^0$ : 0,7845;  $D^{20}$ : 0,7765.

11) **Kohlenwasserstoff**  $C_{10}H_{20}$  aus **Diamylalkohol**. B. Diamylalkohol  $C_{10}H_{22}O$  wird mit Kaliumdisulfat erhitzt (GUERBET, C. r. 128, 1003). — Terpentinarig riechende Flüssigkeit. Kp: 155°;  $D_0$ : 0,7705.

10. \* **Undekylene**  $C_{11}H_{22}$  (S. 123—124).

5) **Aus canadischem Petroleum** (MABERY, Am. 19, 419; MABERY, HUDSON, Am. 19, 482).  $K_{p760}$ : 196—197°;  $D^{20}$ : 0,7729; n: 1,4219. Addirt weder Halogene noch  $SO_3$ , ist

also kein Glied der Aethylenreihe und wegen des niedrigen specifischen Gewichtes auch kein Naphten.

## II. \* Duodekylene $C_{12}H_{24}$ (S. 124).

7) *Aus canadischem Petroleum* (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482).  $Kp_{745}$ : 212—214°.  $D^{20}$ : 0,7854.  $n$ : 1,4212. Addirt weder Halogene noch  $SO_3$ , ist also kein Olefin und wegen des niedrigen specifischen Gewichtes kein Naphten.

## 15. \* Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ (S. 124—125).

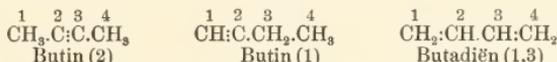
1) \* *Ceten*  $CH_3(CH_2)_{13}CH:CH_2$  (S. 124). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 14, 188.

3) *Dicapryten*  $(C_8H_{16})_2$  siehe S. 20 sub 7, Nr. 1.

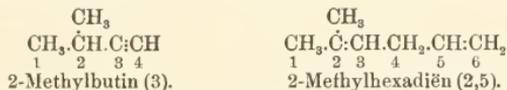
S. 125, Z. 23 v. u. statt: „B. 67“ lies: „A. 67“.

## C. \* Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ (S. 126—137).

*Nomenclatur*: Kohlenwasserstoffe, in welchen eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome vorkommt, erhalten die Endung „in“. Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen erhalten die Endung „diën“. Den Ort der mehrfachen Bindung bezeichnet man nach dem Kohlenstoffatome, an welchem diese Bindung beginnt.



Die Homologen benennt man nach dem Stammkohlenwasserstoff mit längster normaler Kette. Man beginnt zu zählen, wo sich die nächste Seitenkette befindet. Ist keine solche vorhanden, so steht die 1 möglichst nahe der mehrfachen Bindung.



Kohlenwasserstoffe vom Typus  $RR_1C:C:CH_2$  — *gem. disubstituirte Allenkohlenwasserstoffe* — werden in guter Ausbeute aus *gem. bisubstituirten Acetonen*  $RR_1CH.CO.CH_3$  durch Behandlung mit  $PCl_5$  und darauffolgendes Erhitzen der so entstehenden Chloride mit alkoholischem Kali auf 150—170° erhalten (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 518).

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  mit dreifacher Bindung liefern mit *Essigsäure* bei 280° Additionsproducte, aus denen durch Wasser Ketone abgeschieden werden. Auch beim blossen Erhitzen mit Wasser auf 325° entstehen Ketone, z. B.  $CH_3.C:CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$  (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 209).

## I. \* Acetylen, Aethin $C_2H_2 = CH:CH$ (S. 127—129).

*Litteratur*: LIEBETANZ Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylen-Technik (2. Aufl. Leipzig 1899). LEFÈVRE, J., Acétylène (Paris 1897). PANAOTOVIC, J. P., Calciumcarbid und Acetylen (Leipzig 1897). DOMMER, F., Calciumcarbid und Acetylen, übersetzt von W. LANDGRAF (München 1898). GIBBS, W. E., Acetylene Gas, its production and use (London 1898).

B. Unter der Wirkung des elektrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoff-Atmosphäre. (Vgl. BONE, JERDAN, *Soc.* 71, 41). Entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf die Carbide  $C_2Ba$ ,  $C_2Sr$ ,  $C_2Ca$ ,  $C_2Li_2$  (MOISSAN, *Bl.* [3] 15, 1285). Aus den Carbiden des Cers, Lanthans, Yttriums und Thoriums entstehen bei der Zersetzung mit Wasser Kohlenwasserstoffgemische, welche Acetylen enthalten. Beim Eingiessen von  $AgNO_3$  in eine heisse Lösung von acetylendicarbonsaurem Natrium erfolgt augenblickliche Fällung von Acetylen Silber (LOSSEN, *A.* 272, 140):  $Ag_2.C_2O_4 = 2CO_2 + C_2Ag_2$ . Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit  $AlBr_3$  auf 100—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 184). Bei der Einwirkung verd. wässriger Alkalien auf Propargylaldehyd (neben Ameisensäure) (CLAISEN, *B.* 31, 1023).

*Darst.* Man bereitet durch heftiges Glühen von 10 Thln.  $BaCO_3$  mit 4 Thln. Magnesiumpulver und 1,5 Thl. Retortenkohle Baryumcarbid und zerlegt dieses durch Wasser (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 28, 266). — Durch Zersetzung von technischem Calciumcarbid (s. u.) mit Wasser.

*Reinigung des technischen Acetylens*: Um (aus  $CaC_2$  dargestelltes) Acetylen von  $H_2S$  und  $PH_3$  zu befreien, leitet man es durch Natronlauge, dann durch  $HgCl_2 + HCl$  oder

durch  $\text{HNO}_3$  + etwas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (BERGÉ, REYCHLER, *Bl.* [3] 17, 219). ULLMANN (D.R.P. 98762; C. 1898 II, 909) stellt reines Acetylen aus technischem Carbid dar, indem er das mit Wasser zu zersetzende Carbid mit Manganaten,  $\text{FeCl}_3$ , Persulfaten oder dergleichen mengt. Vgl. ferner: PICTET, D.R.P. 97110, C. 1898 II, 464; WOLFF, *Ch. Z.* 22, 281; LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. Ang.* 1897, 651; FRANK, *Z. Ang.* 1898, 1050; ULLMANN, GOLDBERG, C. 1899 I, 19; GÖTTIG, B. 32, 1879.

Erstarrt in flüssiger Luft krystallinisch (LADENBERG, B. 31, 1968). Schmelzp.:  $-81^\circ$ . Kp:  $-85^\circ$  (VILLARD, *Bl.* [3] 13, 997; A. ch. [7] 10, 396). Kp:  $-83,8^\circ$  (LADENBERG, KRÜGEL, B. 32, 1821). An freier Luft wird flüssiges Acetylen durch die Verdunstung fest. Krystallisiertes Acetylen ist dichter als flüssiges Acetylen und unwirksam auf polarisiertes Licht (V). Acetylen ist leicht löslich in Methylal, Aethylal, Aethylacetat, besonders reichlich löslich in Aceton. Ein Vol. Aceton löst bei  $15^\circ$  und gewöhnlichem Druck 25 Vol. Acetylen, unter 12 Atmosphären Druck 300 Vol. Acetylen (CLAUDE, HESS, C. r. 124, 626); eine solche Lösung kann zur Aufspeicherung von Acetylen dienen; bei  $-80^\circ$  löst Aceton unter Atmosphären-Druck mehr als 2000 Vol. Acetylen (CLAUDE, C. r. 128, 303); bei Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen findet eine beträchtliche Contraction statt. Bei  $12^\circ$  und 755 mm lösen 100 ccm Wasser 0,118 g Acetylen, 100 ccm conc. Kochsalzlösung 0,023 g Acetylen (MÜLLER, *J. pr.* [2] 58, 21). Dampfspannung des flüssigen Acetylens: 5,3 Atm. bei  $-50^\circ$ , 26,05 Atm. bei  $0^\circ$ , 42,8 Atm. bei  $+20,2^\circ$  (V.). Das Verhältniss der specifischen Wärmen ist 1,26 (MANUEVRIER, FOURNIER, C. r. 124, 183). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 315,7 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, A. ch. [6] 30, 556).

Acetylen, welches sich unter einem mässigen Druck befindet, wird durch Zündung mittels eines glühenden Drahtes glatt in Kohle und Wasserstoff zersetzt; ebenso verhält sich flüssiges Acetylen; im Augenblick der Reaction erfolgt eine sehr starke Druckerhöhung, die zur Explosion führen kann (BERTHELOT, VIEILLE, C. r. 123, 523; A. ch. [7] 11, 5). Das in Aceton gelöste Acetylen ist viel weniger explosiv, als das für sich comprimirt Acetylen (CLAUDE, HESS, C. r. 124, 626; BERTHELOT, VIEILLE, C. r. 124, 988, 996). Bei  $-80^\circ$  wird flüssiges Acetylen durch einen glühenden Draht nicht zur Explosion gebracht (CLAUDE, C. r. 128, 303). Versuche über Bedingungen der Zersetzungs-Fortpflanzung in reinem Acetylen: BERTHELOT, VIEILLE, C. r. 124, 1000. Explosion von Acetylen mit weniger als dem gleichen Volumen Sauerstoff: BONE, CAIN, *Soc.* 71, 26. Ueber Explosivität der Mischung von Acetylen mit inactiven Gasen siehe: BERTHELOT, VIEILLE, C. r. 128, 777. Verhandlungen über die Gefahren, welche mit der technischen Handhabung des Acetylens verbunden sind: *Ch. J.* 20, 53.

Verhalten des Acetylens bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 570. Acetylen zersetzt sich allmählich bei längerer Einwirkung von hellem Sonnenlicht (BONE, WILSON, *P Ch. S.* Nr. 197). Wirkung des elektrischen Lichtbogens: BONE, JERDAN, *Soc.* 71, 60. Beim Ueberleiten von Acetylen über Platinschwamm oder sehr fein vertheiltes Eisen (Co oder Ni) erfolgt Erglühen und Spaltung des Acetylens in Wasserstoff und Kohle, nebenbei entsteht wenig Benzol etc. (MOISSAN, MOUREU, *Bl.* [3] 15, 1297). Leitet man Acetylen bei  $240-250^\circ$  über Kupferschwamm, so erfolgt allmähliche Zersetzung ohne grössere Temperatursteigerung; es bildet sich im Rohr eine hellbraune, korkähnliche Masse, die etwa 2% Cu mechanisch beigemischt enthält; in geringer Menge bilden sich naphthenartige Kohlenwasserstoffe;  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$  treten nicht auf (ALEXANDER, B. 32, 2381; vgl. ERDMANN, KÖTHNER, Z. a. Ch. 18, 48). Beim Leiten eines Gemenges von Acetylen mit viel Wasserstoff über reducirtes Ni entstehen unter freiwiliger, starker Erhitzung des Nickels Aethylen und Aethan, sowie ein unterhalb  $140^\circ$  destillirendes, petroleumähnliches Kohlenwasserstoffgemisch (SABATIER, SENDERENS, C. r. 128, 1173). Acetylen reagirt auf Natriumammonium und ähnliche Verbindungen unter Bildung von Acetylen-Metallacetyleniden und Aethylen:  $3\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{NH}_3\text{Na} = \text{C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{Na}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$  (MOISSAN, C. r. 127, 915). Acetylen wird beim Schütteln mit 5%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung fast momentan oxydirt (V. MEYER, SAAM, B. 30, 1939). Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entstehen, neben Methionsäure, Acetaldehydisulfosäure und Sulfate der letzteren (MUTHMANN, B. 31, 1880; SCHROETER, B. 31, 2189; A. 303, 114). Zur Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetylen s. auch: BERTHELOT, C. r. 127, 908; 128, 334. Leitet man Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 7 Vol. Wasser, so bildet sich continuirlich Acetaldehyd; die Reaction wird befördert durch Zusatz von etwas  $\text{HgO}$ . (H. ERDMANN, KÖTHNER, Z. a. Ch. 18, 48). Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure ( $1\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ ) s. auch: BERTHELOT, C. r. 128, 336.

*Analyse des technischen Acetylens:* LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. Ang.* 1897, 657. Quantitative Bestimmung des Acetylens durch Schütteln mit Silbernitrat-Lösung und Titration der dabei auftretenden freien Salpetersäure ( $\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{AgNO}_3 = \text{C}_2\text{Ag}_2\text{AgNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ ): CHAVASTELON, C. r. 125, 245. Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Acetylen durch

Absorption des Phosphorwasserstoffs mit saurer  $CuSO_4$ -Lösung: HEMPEL, KAHL, *Z. Ang. 1898*, 53. *Toxikologischer Nachweis*: VITALI, *C. 1898* II, 586.

Anwendung zur Beleuchtung: Vgl. die S. 21 unter Litteratur aufgeführten Werke. Vgl. ferner: BULLIER, *Bl.* [3] 17, 646.

Verbindungen mit Metallen (S. 128): Als Metallverbindungen des Acetylens können ausser denen, welche aus Acetylen durch Einwirkung von Metallen oder Metallsalzen entstehen, auch die Kohlenstoffverbindungen (Carbide) der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle betrachtet werden, welche durch Erhitzen von Kohle mit den entsprechenden Metallen, Oxyden oder Carbonaten auf hohe Temperaturen entstehen (s. unten) und bei der Zersetzung mit Wasser Acetylen liefern. Die Carbide der alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle entstehen auch aus den entsprechenden Cyaniden beim Erhitzen mit Magnesium (neben Magnesiumnitrid) (ERDMANN, *J. pr.* [2] 59, 1). Niederschläge geben beim Durchleiten von Acetylen die Lösungen von Goldchlorid (schwarz), Palladiumchlorid (hellbraun, flockig), Kupfersulfat (bei Zusatz von Natriumacetat), Silbernitrat und Quecksilberoxyd in essigsaurer Lösung. Keine Niederschläge geben Thalliumsulfat, alkalische Bleilösung, Cadmiumnitrat, Platin-, Iridium- und Rhodium-Chlorid (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* 18, 48).

Lithiumcarbid-Acetylen  $C_2Li_2C_2H_2$  weniger löslich in flüssigem  $NH_3$  als die K- und Na-Verbindung; bindet  $NH_3$  unter Bildung von Lithiumcarbidammoniakacetylen  $C_2Li_2C_2H_2(NH_3)_2$  (rhombische, leicht zersetzbare Krystalle, in Berührung mit Wasser sich zum Glühen erhaltend) (MOISSAN, *C. r.* 127, 911). Lithiumcarbid: B. Durch Erhitzen von Lithiumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* 122, 362). Durch Erhitzen von Lithium mit Kohle (GUNTZ, *C. r.* 126, 1866). — Natriumcarbid-Acetylen  $C_2Na_2C_2H_2$  (früher  $*C_2HNa$  formulirt; vgl. MOISSAN, *C. r.* 127, 911). B. Durch Einwirkung von Acetylen auf Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Druck (MOISSAN, *C. r.* 126, 302). Durch Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium (MOISSAN, *C. r.* 127, 911). *Darst.* Natrium wird im Oelbad langsam bis auf  $180^\circ$  (bei höherer Temperatur bildet sich Natriumcarbid  $C_2Na_2$ ) erhitzt, und gereinigtes Acetylgas darüber geleitet, während für beständige Erneuerung der Natrium-Oberfläche durch Bewegung gesorgt wird (MATIONON, *C. r.* 124, 775). Rhombische, zerfliessliche Blättchen; unlöslich in Aether und Benzol, löslich in flüssigem Ammoniak. Zersetzt sich bei  $210-220^\circ$  in Natriumcarbid und Acetylen, bildet beim Erhitzen mit Na über  $220^\circ$  Natriumcarbid und H. Wird stürmisch von absolutem Alkohol zersetzt. Verbrennt mit Cl und Br bei gewöhnlicher Temperatur. Entfärbt benzolische Jodlösung, indem es in  $C_2Na_2$  übergeht. — Natriumcarbid  $C_2Na_2$ . B. Aus  $C_2Na_2C_2H_2$  durch Einwirkung von benzolischer Jodlösung (MOISSAN, *C. r.* 127, 914). *Darst.* Durch Ueberleiten von Acetylen über erhitztes Natrium (FORCRAND, *Bl.* [3] 13, 996). Weisses Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln.  $D^{45} = 1,575$ . Beim Erwärmen mit Sauerstoff oder trockener Luft erfolgt Oxydation zu  $Na_2CO_3$  unter Lichterscheinung; mit Chlor tritt Lichterscheinung und Bildung von Kohle ein; Brom wirkt zuweilen unter Explosion ein, Jod weniger heftig unter Bildung von  $C_2J_4$ . Mit Phosphor heftige Reaction, es entsteht Phosphornatrium. Mit Wasser erfolgt heftige Explosion und Bildung von Kohle; bei sehr kleinen Mengen erhält man die normale Reaction der Carbide: Bildung von Acetylen. HCl-Gas bildet mit reinem Carbid unter Entflammung Kochsalz, Kohle und Wasserstoff, mit in Aether suspendirtem Carbid Kochsalz und Acetylen. In  $CO_2$  Lichterscheinung unter Abscheidung von  $C_2H_2S$  wirkt mässig ein und bildet NaSH und Acetylen. Mit oxydirenden Körpern wie Nitraten, Chloraten und Dichromaten bildet das Carbid sehr explosive Gemenge; auch mit einigen Chloriden und Jodiden, z. B. von Al, Fe und P, erfolgen Explosionen. Alkyl-Jodide und -Bromide reagieren erst bei  $180^\circ$ . Brombenzol wirkt bei  $180^\circ$  nicht ein. Mit primären und secundären Alkoholen bildet sich Acetylen und das betreffende Alkoholat. Mit Ketonen, Aldehyden und Estern heftige Reaction und Bildung von Acetylen (MATIONON, *C. r.* 125, 1033). — Bildungswärme der Natriumacetylene: MATIONON, *C. r.* 124, 1026; DE FORCRAND, *C. r.* 124, 1153. — Kaliumcarbid-Acetylen  $C_2K_2C_2H_2$  (früher  $*C_2HK$  formulirt). B. Durch Einwirkung von Acetylen auf Kalium bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck (MOISSAN, *C. r.* 126, 302). Borsäureähnliche Blättchen.

Calciumcarbid  $CaC_2$ . B. Durch Erhitzen von Zinkcalcium mit Kohle (WÖHLER, *A.* 124, 220). Durch Erhitzen von Natrium mit einem Gemisch von  $CaCl_2$  und Gaskohle (TRAVERS, *P. Ch. S. Nr.* 118). *Darst.* Durch Erhitzen von Kalk oder Calciumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* 118, 501; BULLIER, D.R.P. 77168; *Fvdl.* IV, 9; WILLSON, Amerikan. Patent 492337). Bildet in reinem Zustand farblose, durchsichtige Krystalle (MOISSAN, *C. r.* 127, 917). Setzt sich mit Wasser in heftiger Reaction zu Acetylen und Calciumhydroxyd um; Chlor wirkt bei ca.  $250^\circ$  unter Feuererscheinung. Liefert beim nur schwachen Erhitzen mit  $Na_2O_2$  in äusserst heftiger Reaction metallisches Na (BAMBERGER, *B.* 31, 451). — Calciumcarbidammoniakacetylen  $C_2CaC_2H_2(NH_3)_4$ .

Prismatische Krystalle. Reagirt mit Wasser unter Feuerscheinung (MOISSAN, *C. r.* 127, 911). — Strontiumcarbid  $\text{SrC}_2$ : MOISSAN, *C. r.* 118, 684. — Baryumcarbid  $\text{BaC}_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Baryumamalgam mit Kohle im Wasserstoffstrom (MAQUENNE, *Bil.* [3] 7, 366). Durch Erhitzen von  $\text{BaCO}_3$  mit Magnesiumpulver und Kohle auf Rothgluth (MAQUENNE, *C. r.* 115, 558). Durch Erhitzen von Baryt mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* 118 684).

Quecksilberverbindungen. *Die im Hptw. über die Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{HgJ.HgO}$  gemachten Angaben (S. 128, Z. 11—9 v. u.) sind zu streichen und dafür zu setzen:*

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Hg}$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in eine Lösung von  $\text{HgJ}_2$  in KJ und KOH (KEISER, *Am.* 15, 535; vgl. BASSET, *Z.* 1869, 314). Heller, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit verdünnter Salzsäure Acetylen. Alkoholische Jodlösung erzeugt  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{C}_2\text{J}_2$ .

$\text{C}_2\text{Hg} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von  $\text{HgO}$  in conc. Ammoniak, dem festes Ammoncarbonat zugesetzt ist (PLIMPTON, TRAVERS, *Soc.* 65, 266). Zersetzt sich gegen 110°; explodirt heftig bei raschem Erhitzen. Beim Erwärmen mit HCl entstehen  $\text{HgCl}_2$ , Acetylen und etwas Acetaldehyd. Chlorgas bewirkt Explosion. Bromwasser erzeugt  $\text{C}_2\text{Br}_2$ , Jodlösung erzeugt  $\text{C}_2\text{J}_2$  und dann  $\text{C}_2\text{J}_4$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{HgO}$ . *B.* Aus der Verbindung  $\text{ClCH:CH.HgCl}$  durch Kochen mit Alkalien (BIGINELLI, *C.* 1898 I, 926). Bläulichweisses Pulver, explodirt heftig bei 230°, unlöslich in  $\text{NH}_3$ , löslich in  $\text{HNO}_3$  und HCl. —  $2\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{HgO}$ . Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in Quecksilberacetatlösung (PLIMPTON, *B.* 26 Ref., 608). —  $\text{CH}_2\text{:CH.HgCl}$ . *B.* Aus der Verbindung  $\text{ClCH:CH.HgCl}$  beim Kochen mit Wasser (BIGINELLI). Pulverig, unlöslich in Wasser, wird mit Alkalien schwarz. —  $\text{CHCl:CH.HgCl}$ . *B.* Aus Acetylen und  $\text{HgCl}_2$  in HCl-Lösung (BIGINELLI). Abgeplattete Krystalle. Schmelzpt.: 129—130°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien. —  $\text{C}_2(\text{HgCl})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Körniger, nicht explosiver Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Acetylen in eine conc. wässrige Lösung von  $\text{HgCl}_2$  (KEISER, *Am.* 15, 538). Zerfällt bei starkem Erhitzen in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und Kohle. Unlöslich in verd. HCl. —  $\text{C}_2\text{H}_2.3\text{HgCl}_2.3\text{HgO}$ . Niederschlag aus Acetylen und kalter Sublimatlösung (PERATONER, *G.* 24 [2], 42). — Beim Einleiten von Acetylen in angesäuerte heisse Mercurinitratlösungen fällt ein Gemisch von Hg mit der gleichen Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_3\text{H}$  aus, welche bei kurzer Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitratlösungen entsteht und bei längerer Einwirkung des Gases in die Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{NO}_3\text{H}$  übergeht (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 2783), (s. diese Verbindungen im Spl. zu Bd. I, S. 1526).

Kupferverbindungen. \* Cuproacetylid  $\text{C}_2\text{Cu}_2$ . [*Die im Hptw. angegebene Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}_2\text{O}$  (S. 128 Z. 9 v. u.) ist zu streichen und durch  $\text{C}_2\text{Cu}_2$  zu ersetzen* (KEISER, *Am.* 14, 289).] Ueber Explosion von Cuproacetylid vgl. MAY, *C.* 1898 II, 1082. Scheint durch Kupferchlorid zur Kupfer-Verbindung des Diacetylenyls  $\text{CH:C:C:C:CH}$  oxydirt zu werden (NOYES, TUCKER, *Am.* 19 125). — Cupriacetylid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OCu}_2 = 12\text{C}_2\text{Cu}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Einleiten von Acetylen in verd., ammoniakalische Cuprisalzlösungen bei etwa +5° (SÖDERBAUM, *B.* 30, 760, 814). Schwarzes, bei 50—70°, bezw. durch Stoss oder Schlag explodirendes Pulver; wird von verd. Säuren, sowie von KCN-Lösung unter Abscheidung huminartiger Substanzen zersetzt. —  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . *Darst.* Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Kupferchlorür in HCl oder in eine wässrige oder alkoholische Lösung von Kupferchlorid in Gegenwart von Cu (CHAVASTELON, *C. r.* 126, 1810). Orthorhombische Prismen, welche beim Erwärmen ohne Explosion zersetzt werden. Bei Einwirkung von Wasser oder Alkalichloridlösungen entsteht Acetylen und ein violett-purpurner Niederschlag. —  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2$ . *B.* Durch Einwirkung von reinem  $\text{C}_2\text{H}_2$  auf eine absolut alkoholische Lösung von wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  (K. A. HOFMANN, KÜSPERT, *Z. a. Ch.* 15, 204). Farblose, krystallinische, doppelbrechende Nadeln; nicht explosiv. Wasser zersetzt unter Bildung von explosivem Kupferacetylür. —  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{O}$ . *B.* Entsteht, wenn man auf die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  luftfreies Wasser einwirken lässt (CHAVASTELON, *C. r.* 127, 68). — Ueber Verwendung des Acetylens zur quantitativen Kupferfällung vgl. SÖDERBAUM, *B.* 30, 902.

Silberverbindungen: *Die im Hptw. angegebene Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}$  (S. 129, Z. 7 v. o.) ist durch  $\text{C}_2\text{Ag}_2$  zu ersetzen* (KEISER, *Am.* 14, 286; PLIMPTON, *B.* 26 Ref., 608; KNORR, MATTHES, *B.* 32, 741). — \* $\text{C}_2\text{Ag}_2$ . Bei Einwirkung von Acetylen auf neutrale Silbernitrat-Lösung scheint zuerst die Verbindung  $\text{C}_2\text{Ag}_2\text{AgNO}_3$  zu entstehen, welche bei weiterer Einwirkung in  $\text{C}_2\text{Ag}_2$  umgewandelt wird, während als Zwischenproduct eine gelbe Verbindung von unbekannter Zusammensetzung auftritt (CHAVASTELON, *C. r.* 124, 1364; ARTH, *C. r.* 124, 1534). —  $\text{CH:C:Ag.AgNO}_3$ . Explodirt heftig gegen 230° (WILGERODT, *B.* 28, 2108).

Acetylen-Hydrat  $\text{C}_2\text{H}_2.6\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  und Wasser unter Druck bei niedriger Temperatur (VILLARD, *Bil.* [3] 13, 998; *A. ch.* [7] 11, 360). Reguläre Krystalle. Disso-

ciationsspannung bei 0°: 5,75 Atm., bei 15°: 33 Atm.; molekulare Bildungswärme aus gasförmigem Acetylen: 15,4 Cal. — Gemischte Hydrate mit  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3I$  und vielen anderen Halogenderivaten: FORCRAND, THOMAS, *C. r.* 125, 109.

**Acetylen mit Chlor:** Die Verpuffung von Acetylen mit Chlor wird durch Gegenwart geringer Luftmengen bedingt; bei völligem Luftausschluss tritt ruhige Vereinigung ein (MOONEYRAT, *Bl.* [3] 19, 448).

**Acetylen mit Brom:** Beim Einleiten von Acetylen in abgekühltes Brom entsteht Acetylentetrabromid  $C_2H_2Br_4$ ; in der Wärme wird daneben noch, wenn eine gleichzeitige Oxydation des Acetylen (durch Luft und  $CuCl_2$ ) möglich ist,  $C_4H_2Br_6$  gebildet (NOYES, TUCKER, *Am.* 19, 123). Acetylen Silber liefert, in Wasser suspendiert, bei vorsichtigem Zusatz von Brom nur Perbromäthylen  $C_2Br_4$  (NEF, *A.* 298, 332).

**Triacetylen tetrasulfonsäure**  $C_6H_4O_{10}S_4 = (C_2H_2)_3(SO_4H_2)_4$ . *B.* Bei der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure und in geringer Menge bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure (BERTHELOT, *C. r.* 128, 334). —  $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$ . Giebt beim Erhitzen mit Kali beträchtliche Mengen von Phenol.

## 2. \* Allylen $C_3H_4$ (*S.* 129—130).

1) \* **Unsymmetrisches Allylen**  $CH_3C:CH$  (*S.* 129). *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen 1,1-Dibrompropen(1) oder viertägigem Erhitzen von 1,1-Dichlorpropen(1) mit überschüssigem KOH und abs. Alkohol auf 150° (VALENTIN, *B.* 28, 2664). Durch Uebergießen von Allylenmagnesium (erhalten durch Glühen von Magnesiumpulver in Acetondampf) mit Wasser (KEISER, *Am.* 18, 329). — Molekulare Verbrennungswärme = 473,6 Cal. (BERTHELOT, MATIONON, *Bl.* [3] 11, 739). Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 573.

3) **Kohlenwasserstoff**  $C_3H_4$  von unbekannter Structur. *B.* Beim Erhitzen von brenzschleimsaurem Baryum. Ist ein Aethylenkohlenwasserstoff, da er weder Kupferbromür- noch Silbernitrat-Lösung fällt. Giebt ein sehr unbeständiges Tetrabromid  $C_3H_4Br_4$  ( $Kp_{20}$ : 162°) (FREUNDLER, *C. r.* 124, 1158).

## 3. \* Butin $C_4H_6$ (*S.* 130—131).

1) \* **Aethylacetylen**  $CH:C.CH_2.CH_3$  (*S.* 130). *V.* Im Theeröle, erhalten durch Vergasen von rohem Phenol (ROSCOE, *A.* 232, 351).

*Na*-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen des Methylallens  $CH_3CH:C:CH_2$  in ätherischer Lösung mit Na (JOCICZ, *Ž.* 29, 90; *C.* 1897 I, 1012). Schwach gelbliche Krusten. Wird beim Ueberleiten von  $CO_2$  in Aethylacetylen-carbonsäure übergeführt.

2) \* **Crotonylen**  $CH_3C:C.CH_3$  (*S.* 130). *B.* Aus Monobrompseudobutylen durch alkoholisches Kali bei 140—150°, entsteht leichter aus Bromwasserstoffcrotonylen; nebenher gebildetes Aethylacetylen lässt sich durch alkoholische Silbernitratlösung entfernen (J. WISLIGENUS, P. SCHMIDT, *C.* 1897 II, 260). Aus Methylallen durch Erhitzen mit alkoholischem KOH während 9 Stdn. auf 170° (JOCICZ, *Ž.* 29, 90; *C.* 1897 I, 1012). —  $Kp$ : 27,2—27,6° (W., SCHM). Verbindet sich mit  $HClO$  zu 3,3-Dichlorbutanon.

3) \* **Butadiën(1,3), Vinyläthylen, Divinyl**  $CH_2:CH.CH:CH_2$  (*S.* 131). *V.* Im comprimierten Leuchtgas (ARMSTRONG, MILLER, *Soc.* 49, 80). *B.* Beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre von Aethylen (NORTON, NOYES, *Am.* 8, 362), von Isobutylen (NOYES, Privatmittheilung). Durch Erwärmen von 1,2,3,4-Tetrabrombutan mit Alkohol und Zink-Kupfer (A., M.). Aus salzsaurem Tetramethylen-diamin und  $AgNO_3$  (DEMJANOW, *Ž.* 24, 348). Durch Destillation von Erythritformiat (GRINER, *Bl.* [3] 9, 218). Beim Erhitzen von 1-Brombuten(2) mit Kaliumformiat (CHARON, *A. Ch.* [7] 17, 234). —  $Kp$ : +1°.

5) **Butadiën(1,2), Methylallen**  $CH_2:C:CH.CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1,2,2,3-Tetrachlorbutan  $CH_3CHCl.CCl_2.CH_2Cl$  mit Alkohol und Zink-Kupfer (NORTON, NOYES, *Am.* 10, 430). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 18—19°. Geht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Dimethylacetylen, durch Erhitzen in ätherischer Lösung mit Natrium in die Natrium-Verbindung des Aethylacetylen über (JOCICZ, *Ž.* 29, 90; *C.* 1897 I, 1012).

## 4. \* Pentin $C_5H_8$ (*S.* 131—133).

3) \*  **$\alpha$ -Dimethyläthylen**  $(CH_3)_2C:C:CH_2$  (*S.* 131). *B.* Aus Bromtrimethyläthylen  $(CH_3)_3C:CBr.CH_3$  und alkoholischem Kali bei 105° (IPATJEW, *Ž.* 27, 362). — Mit  $HBr$  und Eisessig entsteht  $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$  und wenig  $(CH_3)_2CBr.CH:CH_2$  (?).

4) \* **Valerylen, Pentin(2)**  $\text{CH}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (S. 132).  $\text{HClO}$  erzeugt 3,3-Dichlorpentanon(2) und Dichlorbutyraldehyd (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 534).

6) b) \* **Isopren, 2-Methylbutadiën(1,3),  $\beta$ -Methyldivinyl  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}_2$**  (vgl. EULER, *B.* 30, 1900; *J. pr.* [2] 57, 131) (S. 132). V. Bildet den Hauptbestandtheil des „Isoprens aus Kautschuk“ neben etwas Trimethyläthylen (IPATJEW, WITTOFF, *J. pr.* [2] 55, 1—4). — B. Beim allmählichen Eintröpfeln von 39 g 2,4-Dibrom-2-Methylbutan  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$  in die Lösung von 55 g KOH in 70 g Alkohol von 90% (IPATJEW, *J. pr.* [2] 55, 6). Durch Destillation des Jodmethylats  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$  der Base  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ , welche aus  $\beta$ -Methyl-N-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid durch Destillation mit Kali entsteht, mit festem KOH (EULER, *B.* 30, 1900; *J. pr.* [2] 57, 131). — *Darst.* Aus Terpentin-dämpfen beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr, wobei fast die Hälfte des Rohproductes aus Isopren, die andere Hälfte zum grössten Theil aus Trimethyläthylen besteht. (Diese früher unbekannte Thatsache ist Ursache von Verwechslungen der Trimethyläthylenderivate mit Isoprenderivaten gewesen.) Bei der Destillation des Rohproductes entstehen zum Schluss heftige Explosionen (MOKIEWSKY, *Z.* 30, 885; *C.* 1899 I, 589). Reines Isopren wird aus dem Isoprendibromid (Kp<sub>12</sub>: 90—94°) durch Behandeln mit Zn-Staub und Alkohol erhalten (70% Ausbeute). — Kp: 33,5°. D<sub>0</sub>: 0,6989. D<sub>15</sub>: 0,6794 (M.). Kp: 35,8°. D<sub>4</sub>: 0,6912; D<sub>37,8</sub>: 0,6545. Ausdehnung = 1 + 0,0014603.t + 0,099793.t<sup>2</sup> + 0,0560149.t<sup>3</sup> (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 278; vgl. BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577). Magnetisches Drehungsvermögen = 7,443 (PERKIN, *Soc.* 67, 259). Unbeständig, condensirt sich selbst beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren. Addirt 1 und 2 Mol.-Gew. Brom. Liefert mit Eisessig in Bromwasserstoff 2,4-Dibrom-2-Methylbutan. Mit  $\text{HClO}$  entsteht die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$  (Schmelzp. 81°) (L., W.).

Die Isoprenderivate  $\text{C}_5\text{H}_8\text{HBr}$  (*Z.* 17 u. 19 v. o.) von Bouchardat sind Trimethyläthylenderivate  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  bezw.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  (MOKIEWSKY, *Z.* 30, 885; *C.* 1899 I, 589).

\* Isoprentetrbromid, s. S. 46.

#### 7. **Aethylidientrimethylen**

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{C} : \text{CH} : \text{CH}_3 (?) \end{array}$  B. Bei 10-stündigem Erwärmen auf 100° von 1 Vol. des Jodids  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH} : \text{CH} : \text{J} : \text{CH}_3 (?) \end{array}$ , welches aus HJ und sogenanntem „Vinyltrimethylen“ (s. sub 8) entsteht, mit 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Thln. KOH (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 105). — Kp<sub>750</sub>: 37,5°. D<sub>4</sub>: 0,7235, D<sub>18,4</sub>: 0,7052. n<sub>18</sub>: 1,40255.

#### 8. **Vinyltrimethylen**

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}_2 (?) \end{array}$  oder **Methylentetramethylen**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{C} : \text{CH}_2 \end{array}$  (vgl. GUSTAVSON, BULATOW, *J. pr.* [2] 56, 94). B. Ans 1 Thl. Pentaerythrit-C:CH<sub>2</sub> (2) (vgl. GUSTAVSON, BULATOW, *J. pr.* [2] 56, 94). B. Ans 1 Thl. Pentaerythrit-Tetrbromhydrin und 1 Thl. Zinkstaub in Alkohol von 50%, anfangs unter Erwärmen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 98). — Kp: 40°. D<sub>4</sub>: 0,7431. D<sub>18,4</sub>: 0,7237. D<sub>20</sub>: 0,7229. n<sub>18,5</sub>: 1,41255; n<sub>20</sub>: 1,41165. Verbindet sich mit HJ zu einem Jodid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{J}$ , das mit Zink und alkoholischer HCl Pentan liefert. Addirt 2 At. Brom. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht ein Glykol  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Mit rauchender HCl bei 100° entstehen  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$  u.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Wandelt sich bei 200° in andere Kohlenwasserstoffe um (Kp: 150°).

Nach INDKOWSKA, WAGNER (*Z.* 30, 259—269; *C.* 1898 II, 475) ist dieser Kohlenwasserstoff kein Vinyltrimethylen, weil bei der Oxydation nicht Acetyltrimethylen bezw. Trimethylen-carbonsäure entstehen. Wahrscheinlicher dürfte ein Gemisch von Methylentetramethylen  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  und Cyclopenten  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}_2$  vorliegen.

#### 9) **Cyclopenten** $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{C} : \text{CH} \end{array}$

B. Bei 6-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Jodcyclopentan mit einer 20%igen alkoholischen Lösung von 1½ Mol.-Gew. KOH (GÄRTNER, *A.* 275, 331). — Oel, Kp: 45°.

### 5. \* **Hexin** $\text{C}_6\text{H}_{10}$ (S. 133—134).

1) \* **Methylpropylacetylen**  $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (S. 133). B. {Aus  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$  ... alkoholischem KOH ... (HECHT, *B.* II, 1050) (WELT, *B.* 30, 1494).

2) \* **n-Butylacetylen**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CH}$  (S. 133). B. Neben Bromhexylen bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf  $\beta$ -Hexylenbromid (WELT, *B.* 30, 1494). — Kp: 70,5—72°.

5) \* **Allylpropenyl**  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$  (S. 133). B. {Beim Behandeln ... Diallylhydrojodid ... alkoholischem Kali ... 2 Allylpropenyle (GRINER} *A. ch.* [6] 26, 332).

6) \* **Diallyl**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  und  $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$  (?) (S. 133).  $D_{11}^{20}$ : 0,7080; Molekularrefraction = 28,08 (EYKMAN, B. 25, 3072) = 28,96 (BRÜHL, B. 27, 1066). Magnetisches Drehungsvermögen = 8,420 (PERKIN, Soc. 67, 258).

S. 133, Z. 3 v. u. statt: „Grüner, thèse“ lies: „Grüner, A. ch. [6] 26, 324“.

7) \* **Dipropenyl**  $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_2$  (S. 134). B. Bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf 2,5-Dibromhexan (SCHRAMM, B. 30, 638). — Leicht bewegliches, dem Diallyl ähnlich riechendes Öl; Kp: 87—89°. Addirt Br zu einem einheitlichen 2,3,4,5-Tetra-bromhexan (Schmelzp.: 180,5—181°).

S. 134, Z. 21 v. o. statt: „Grüner, thèse“ lies: „Grüner, A. ch. [6] 26, 338“.

8) \*  $\beta$ -**Dipropenyl**, **2,3-Dimethylbutadien (1,3)**  $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$  (S. 134). B. Beim Kochen von Pinakon mit verd.  $H_2SO_4$  (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 485). —  $D_0^{20}$ : 0,7565. Polymerisirt sich sehr leicht: durch  $CaCl_2$ , durch Erhitzen für sich u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser und etwas  $H_2SO_4$  auf 100° entsteht Pinakolin. Verbindet sich direct mit 2 Mol.  $NO_2$ .

9) \* **Isodiallyl**  $CH_2:CH.CH_2.CH:C.CH_3$  (?) (S. 134).  $D_{11}^{20}$ : 0,7413; Molekularrefraction = 28,72 (EYKMAN, B. 25, 3072).

S. 134, Z. 22 v. o. statt: „5-Methyl-1,3-Pentadien“ lies: „4-Methylpentadien (1,3)“.

14) **2-Methylpentin (3) (Methylisopropylacetylen)**  $(CH_3)_2CH.C:C.CH_3$ . B. Bei 16-stündigem Erhitzen auf 175° von (je 80 g) des aus 102 g Methylisobutylketon und 230 g  $PCl_5$  erhaltenen Chlorürs mit cone. alkoholischer Kalilauge (PATJEW, Z. 27, 404). — Kp: 71—72,5°.  $D_0^{20}$ : 0,7321. Verbindet sich mit HBr zu  $(CH_3)_2CH.CH:CBr.CH_3$ .

15) **Hexadien (1, 3)**  $C_2H_5.CH:CH.CH:CH_2$ . B. Beim Behandeln von 4-Chlorhexen(1) mit alkalischem Kali (FOURNIER, Bl. [3] 15, 402). — Kp: 72—74°.  $D_{12}^{20}$ : 0,714.

16) **2-Methylpentadien (2, 3), Trimethylallen**  $(CH_3)_2C:C:CH.CH_3$ . B. Bei 12-stündigem Erhitzen auf 150° von 165 g  $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$  mit starker, alkoholischer Kalilauge (PATJEW, Z. 27, 371, 396). Bei der Destillation des Hydrochlorids der durch Reduction von Mesityloxim mit Natrium (und absolutem Alkohol) erhaltenen Base  $C_6H_{13}N$  (KERP, A. 290, 152). — Flüssig. Kp: 71—73°.  $D_0^{20}$ : 1,73033.  $D_{16}^{20}$ : 0,71482 (Ir.). Kp: 77° bis 78° (K.) Verbindet sich mit HBr zu  $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$ . Mit Brom (+  $CS_2$ ) unter Kühlung entsteht die Verbindung  $C_6H_9Br_2$ .

17) **3-Methylpentadien (1,2), gem.-Methyläthylallen**  $(C_2H_5)(CH_3)C:C:CH_2$ . B. Das Einwirkungsproduct von  $PCl_5$  auf gem. Methyläthylaceton wird mit alkoholischem Alkali bei 150—160° behandelt (PATJEW, J. pr. [2] 59, 531). — Flüssig. Kp: 70—71°.  $D_0^{20}$ : 0,7310.

18)  $\beta$ -**Aethyldivinyl**  $CH_2:C(C_2H_5).CH:CH_2$ . B. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (neben gem. Methyläthylallyl-Aethyläther) (PATJEW, J. pr. [2] 59, 533). — Kp: 72—74°.

19) **1-Methylcyclopenten (1)**  $\overline{CH_2} \cdot \overline{C} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ . B. Entsteht neben tert. Methylcyclopentanol bei der Einwirkung von  $KNO_2$  auf salzsaures 1-Methyl-1-aminoocyclopentan (MARKOWNIKOW, Z. 31, 214; C. 1899 I, 1212; A. 307, 361). — Kp<sub>754</sub>: 72°.  $D_0^{20}$ : 0,7879.  $D_{30}^{20}$ : 0,7758.

20) **1-Methylcyclopenten (2)**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH \\ \quad \quad \quad \searrow \\ \quad \quad \quad CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH$ . B. Beim Erhitzen von 1 Thl. 1-Methylcyclopentanol(3) mit 1 Thl.  $ZnCl_2$  auf 120° (SEMMLER, B. 26, 775). — Flüssig. Kp: 69—71°.  $D_{30}^{20}$ : 0,7851.  $n = 1,4201$ . Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha$ -Methylglutarsäure.

21) **Tetrahydrobenzol**, s. Spl. zu Bd. II, S. 16.

## 6. \* Heptin $C_7H_{12}$ (S. 134—135).

1) \* **Aethylpropylacetylen (Heptin(3))**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot C_2H_5$  (S. 134). Verbindet sich mit  $HClO$  zu 4,4-Dichlorheptanon(3) (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 558).

2) \* **Methylbutylacetylen (Heptin(2))**  $CH_3 \cdot C : C \cdot C_4H_9$  (S. 134). Beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 325° entstehen Heptanon(2) und Heptanon(3).

3) \* **Oenanthin, Oenanthylden (Heptin(1))**  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C : CH$  (S. 134). B. Neben Monobromheptylen, bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf 1,2-Dibromheptan (WELT, B. 30, 1495). — Kp: 100—101°. Bei 3 stdg. Erhitzen mit 6 Thln. Wasser auf 325° entsteht Heptanon(2).

5) \* **Heptin,  $\Delta^1$ -Tetrahydrotoluol, 1-Methylcyclohexen (1)**  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \ll \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \ll \\ CH_2 \end{matrix}$ . (S. 135). Siche auch Tetrahydrotoluol Bd. II, S. 16. {B. Entsteht neben Heptyl-

jodid beim Destilliren von je 15 g Perseït mit 80 g HJ (D: 1,85) und 7 g rothem Phosphor (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 184); 28, 270). — Kp: 104,9—105,4°. D<sub>4</sub>: 0,81412. Molekularrefraction = 31,9. Liefert mit Vitriolöl Hexahydrotoluol. Verbindet sich direct mit NOCl.

**Nitrosylchloridheptin** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.NOCl. *B.* Man trägt gepulvertes NaNO<sub>2</sub> in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Heptin und 2 Mol.-Gew. conc. HCl ein (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 28, 272). — Hellblaue Krystallmasse. Schmelzp.: gegen 92°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in H<sub>2</sub>O, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch alkoholisches Kali, sowie durch Zn und HCl wird Heptin regenerirt.

8) **3-Aethylpentadiën (1,2), gem.-Diäthylallen** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:C:CH<sub>2</sub>. *B.* Das Einwirkungsproduct von PCl<sub>5</sub> auf Diäthylacetone wird mit alkoholischem Alkali bei 150—160° 16 Stunden erhitzt (IPATIEW, *J. pr.* [2] 59, 526). — Flüssig. Kp: 96—98°. D<sub>0</sub>: 0,7475. Giebt keine Niederschläge mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitrat-Lösung, ebenso nicht mit alkoholischer Silbernitratlösung. Durch Einwirkung von HBr (in 45%iger Essigsäure) entsteht (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CBr.CH<sub>2</sub>Br und die Verbindung (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>Br.

9) **Suberylen, Cyclohepten** CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{matrix}$ . *B.* Man kocht ein Gemisch aus gleichen Vol. Suberylchlorid C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl und Alkohol mit in der Wärme gesättigtem, alkoholischem Kali (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 550). — Oel. Kp: 114,5—115° (i. D.) D<sub>0</sub>: 0,8407. D<sub>20</sub>: 0,8245. Molekulare Verbrennungswärme = 1052,7 Cal. (STOHMANN, *Z.* 27, 291).

## 7. \* Oktin C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (S. 135—136).

1) \* **Oktin (1)** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>:C:CH (S. 135). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 50 g Methylamylacetylen mit 2 g Natrium (DESOREZ, *A. ch.* [7] 3, 229). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 320° entsteht Oktanon(2).

2) \* **Oktin (2)** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>:C:C.CH<sub>3</sub> (S. 135). Beim Erhitzen mit Wasser auf 350° entstehen Oktanon(2) und Oktanon(3).

4) \* **2,5-Dimethyl-Hexadiën (1,5), Diisobutenyl** CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub> (S. 136). Giebt durch Einwirkung von HBr 2,5-Dimethyl-2,5-Dibromhexan, durch Einwirkung von Schwefelsäure das Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2,5-Dimethylhexandiols (2,5)) (POGORZELSKY, *Z.* 30, 977; *C.* 1899 I, 774).

5) \* **2,5-Dimethyl-Hexadiën (2,4), Diisocrotyl** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 136). *B.* Aus Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2,5-Dimethylhexandiols (2,5)) durch Einwirkung der fünffachen Menge 1%iger wässriger HCl in zugeschmolzener Röhre bei 180—190° (POGORZELSKY, *Z.* 30, 977; *C.* 1899 I, 773). — Schmelzp.: +6°. Kp: 132—134°. Durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure entsteht Diisocrotyloxyd.

7) \* **Kohlenwasserstoff aus Camphersäure, 1,1,2-Trimethyl-Δ<sup>2</sup>-Cyclopenten** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}$  (?) (vgl. BLANC, *Bl.* [3] 19, 706) (S. 136). *B.* Beim Erhitzen von Sulfoamphylsäure mit Phosphorsäure (von 25%) auf 175° (KÖNIGS, MEYER, *B.* 27, 3470). Durch Erhitzen von Isolaunonsäure im Rohr auf 300° (neben CO<sub>2</sub>) (BLANC, *Bl.* [3] 19, 700). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem Campher- und Terpentinergeruch. Kp<sub>758</sub>: 108,5° (Bl.). D<sub>15</sub>: 0,7955 (K., M.). Liefert mit Acetylchlorid + AlCl<sub>3</sub> 1,1,2-Trimethyl-3-Aceto-Δ<sup>2</sup>-Cyclopenten. Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6), mit alkalischer Br-Lösung α,α-Dimethylglutarsäure (Bl.). Wird von Vitriolöl theilweise in Hexahydroxyol (?) umgewandelt (MAQUENNE, *B.* 25 Ref., 420).

8) **Oktadiën (2,6), Dicrotyl** CH<sub>3</sub>.CH:CH.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub>. *B.* Durch Einwirkung des Zinkcupferpaares oder von Zinkstaub auf 1-Brombuten(2) (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 265). — Flüssig. Kp: 117—119°. Leichter als Wasser.

9) **2-Methylheptadiën (4,6)** CH<sub>2</sub>:CH.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>). *B.* Beim Destilliren von 4 g Allylisobutylcarbinol mit 12 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (frisch bereitet) (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 883). Aus 4-Chlor-6-Methylhepten(1) und festem Kali bei 140° (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 401). — Flüssig. Kp: 116—118°. D<sub>22</sub>: 0,741.

## 8. \* Nonin C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> (S. 136).

1) \* **Camphoten** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \end{matrix}$  (BREDT, *B.* 26, 3055); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} \end{matrix}$  (TIEMANN, *B.* 30, 594); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$  (BLANC, *Bl.* [3] 19, 357). *B.* Bei an-

haltendem Kochen von  $\alpha$ - oder auch  $\beta$ -Campholensäure (THIEL, *B.* 26, 923; TIEMANN, *B.* 30, 594). Aus Camphylamin-Chlorhydrat und  $AgNO_2$  (ERRERA, *G.* 23 [2], 508). Beim Destilliren von activer oder inactiver Campholensäure unter Zusatz von 0,05 g Natrium (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 844). Man vermischt 100 g Campholensäure mit 130 g  $PCl_5$ , verjagt das gebildete  $POCl_3$  und kocht den Rückstand nach dem Zusatz von 1 g  $P_2O_5$  (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 340). — Flüssig, riecht terpeninartig. Kp:  $134^\circ$  (i. D.)  $D^{20}$ : 0,8115 (G.). Kp:  $135,5^\circ$ .  $D^0$ : 0,8134 (B.). Kp:  $133—135^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,8034.  $n_D^{20}$ : 1,44406 (T.). Kp:  $129—130,5^\circ$ .  $D^{14,5}$ : 0,8034. Mol. Brechungsvermögen: 41,08 (TH.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin. Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ -Lösung Oxalsäure und  $\beta$ -Dimethyl-lävulinsäure. Absorbirt, in viel  $CHCl_3$  gelöst, 2 Atome Brom. Absorbirt 1 Mol. HJ. Beim Erhitzen mit conc. HJ auf  $280^\circ$  entsteht Hexahydropseudocumol  $C_9H_{18}$ . Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen Hexahydropseudocumol und Dicumphenol.

Nitrosochlorid  $C_9H_{16}NOCl$ . *B.* Man trägt allmählich gepulvertes  $NaNO_2$  in ein eiskaltes Gemisch aus 175 g Salzsäure, 50 cem  $H_2O$  und 25 g Campholen ein (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 356; vgl. dazu BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 845). — Indigoblaue Krystallmasse. Schmilzt rasch erhitzt bei  $25^\circ$ . Riecht campherartig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von HCl.

Dicumphenol ( $C_9H_{16}$ )<sub>2</sub>. *B.* Entsteht neben Hexahydropseudocumol beim Schütteln von 3 Thln. Campholen mit 1 Thl. Vitriolöl (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 353). Die vom  $C_9H_{18}$  abgehobene Schwefelsäure wird in Wasser gegossen, wobei sich Dicumphenol abscheidet. — Flüssig. Kp:  $266—270^\circ$  unter theilweiser Zersetzung.  $Kp_{90}$ :  $165—168^\circ$ .  $D^0$ : 0,8993. Oxydirt sich rasch an der Luft.

Dasselbe(?) Camphenol entsteht neben viel Carvacrol beim Kochen von 10 Thln. Chlorcampher mit 1 Thl.  $ZnCl_2$  (ÉTARD, *Bl.* [3] 9, 1053). Kp:  $137^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,795.  $n_D$ : 1,434.

3) *Isocamphenolen*. *B.* Beim Behandeln von Camphenolhydrojid mit Alkalien (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 845; vgl. dazu TIEMANN, *B.* 30, 599). — Kp:  $134^\circ$ .  $D^0$ : 0,8117.

4) *Geraniolen*, 2,6-Dimethyl-Heptadien (2,6)  $(CH_3)_2C:CH:(CH_2)_2C(CH_3):CH_2$  (vgl. TIEMANN, *B.* 31, 823). *B.* Bei der Destillation von Geraniensäure  $C_{10}H_{16}O_2$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2724). — Oel. Kp:  $142—143^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,757.  $n_D = 1,4368$  (T., S.). Geht beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  von  $60^\circ$  in Isogeraniolen über.

5) *Isogeraniolen*, Trimethyl-Cyclohexen. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von Geraniolen mit  $H_2SO_4$  von  $60^\circ$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2728; D.R.P. 75 062, *Frdl.* III, 891). — Kp:  $135^\circ$ .  $D^{22}$ : 0,7978.  $n_D = 1,4434$ .

6) *Kohlenwasserstoff*  $C_9H_{16}$ . *B.* Bei der Destillation von Pulegensäure (WALLACH, *A.* 289, 353). — Kp:  $138—140^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,79.  $n_D^{20} = 1,44$ . Liefert ein bei  $74—75^\circ$  schmelzendes Nitrosochlorid  $C_9H_{16}NOCl$ .

## 9. \* Dekin $C_{10}H_{18}$ (*S.* 136—137).

7) *Kohlenwasserstoff*  $C_9H_{18}$ :  $CH:CH:CH:CH_2$ . *B.* Beim Destilliren von 4 g Allylhexylcarbinol mit 10 g  $KHSO_4$  (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 884). — Flüssig. Kp:  $168—170^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,750.

8) *Menthonylen*  $(CH_2)_2CH:CH_2:CH:CH:CH(CH_2):CH:CH_2$  (?). *B.* Beim Kochen von Menthylamin-dioxalat mit Natriumnitritlösung (WALLACH, *A.* 278, 317). — Flüssig. Kp:  $154—156^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,7545.  $n_D^{15} = 1,4345$ .

9) *Linaloolen*. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf  $225^\circ$  von 1 Thl. Linalool mit 1 Thl. Zinkstaub (SEMMLER, *B.* 27, 2520). — Flüssig. Kp:  $165—168^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,7882.  $n_D = 1,455$ .

10) *Cyclo-Linaloolen*. *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf  $100^\circ$  von Linaloolen mit Vitriolöl (SEMMLER). — Kp:  $165—167^\circ$ .  $D^{17}$ : 0,8112.  $n_D = 1,4602$ .

11) *Camphenolen* von *Ervera*. *B.* Entsteht neben dem Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  beim Kochen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Campholamin  $C_{10}H_{21}N.HCl$  mit  $AgNO_2$  (ERRERA, *G.* 22 [2] 114). — Flüssigkeit. Kp:  $160—165^\circ$ .

12) Ein *Kohlenwasserstoff*  $C_{10}H_{18}$  (?) ist beim Behandeln von Roseol  $C_{10}H_{20}O$  (aus Rosenöl), gelöst in Ligroin, mit  $P_2O_5$  erhalten (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, *Z.* 24, 77). — Flüssigkeit. Kp:  $180—185^\circ$ . Riecht campherartig.

13) 3,6-Dimethyl-octadien (3,5)  $(CH_3)(C_2H_5)C:CH:CH:C(CH_3)(C_2H_5)$ . *B.* Aus 1-Brom-2-Methylbuten(1) mit metallischem Natrium (WASSILIEW, *Z.* 30, 993; *C.* 1899 I, 775). — Kp:  $167—170^\circ$ . Giebt mit verd. Schwefelsäure ein Oxyd  $C_{10}H_{20}O$  (Anhydrid des 3,6-Dimethyl-octandiol[3,6]).

## II. \* Dodekin $C_{12}H_{22}$ (*S.* 137).

4) \* *Dodekin* (2), *Dodekyliden* (von KRAFFT, *B.* 17, 1372)  $C_9H_{19}:C:C:CH_3$  (*S.* 137).

Lagert sich beim Erhitzen mit Natrium auf 220° um in Dodekin(1) (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2250).

5) **Dodekin(1)**  $C_{10}H_{21}C:CH$ . B. Bei 1-täg. Erhitzen auf 180—220° von Dodekin(2) mit Natrium (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2250). — Flüssig.  $K_{P_{15}}$ : 95—97°. —  $C_{12}H_{21}Ag.AgNO_3$ . Niederschlag.

12. \* **Tetradekylen**  $C_{14}H_{26}$  (S. 137) von KRAFFT (B. 17, 1372) ist **Tetradekin(2)**  $C_{11}H_{23}C:C.CH_3$  (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2249).

2) **Tetradekin(1)**  $C_{12}H_{25}C:CH$ . B. Bei der Destillation im Vacuum von Tetradekylenbromid mit festem Kali (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2249). — Flüssig.  $K_{P_{15}}$ : 128°. —  $C_{14}H_{25}Ag.AgNO_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

14. \* **Hexadekin**  $C_{16}H_{30}$  (S. 137).

1) \* **Cetylen, Hexadekin(2)**  $C_{13}H_{27}C:C.CH_3$  (S. 137). {B. Aus Cetenbromid} oder Bromhexadekylen } und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, A. 143, 268; KRAFFT, REUTER, B. 25, 2245). Bei 10-stdg. Erhitzen auf 180° von Hexadekin(1) mit alkoholischem Kali (K.R., R.). — Natrium erzeugt bei 200° Hexadekin(1). Liefert mit alkoholischem  $AgNO_3$  keinen Niederschlag.

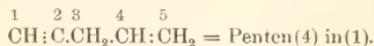
2) **Hexadekin(1), Tetradekylacetylen**  $C_{14}H_{29}C:CH$ . B. Man erhitzt (5 g) Hexadekin(2) im Vacuum mit 0,5 g Natrium 15—20 Stunden lang auf 200° (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2245). Beim Erhitzen von Hexadekylenbromid und festem Kali im Vacuum (K.R., R.). Bei mehrstündigem, gelindem Kochen von Hexadekylenbromid  $C_{14}H_{29}CHBr$ .  $CH_2Br$  mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, B. 29, 2236). — Schmelzp.: 15°.  $K_{P_{15}}$ : 155°.  $D^{15}$ : 0,7999 (flüssig).  $D^{20}$ : 0,7965. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Hexadekin(2) über. —  $C_{16}H_{29}Ag.AgNO_3$ . Flockiger Niederschlag.

15. \* **Oktadekylen**  $C_{18}H_{34}$  (S. 137) von KRAFFT (B. 17, 1374) ist Oktadekin(2)  $C_{15}H_{31}C:C.CH_3$  (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2248). Verbindet sich nicht mit  $AgNO_3$ .

2) **Oktadekin(1)**  $C_{16}H_{33}C:CH$ . B. Man erhitzt Oktadekylenbromid  $C_{18}H_{36}Br_2$  im Vacuum mit festem Kali (KRAFFT, REUTER, B. 25, 2248). — Schmelzp.: 26°.  $K_{P_{15}}$ : 180°.  $D^{26}$ : 0,7983.  $D^{30}$ : 0,7955. —  $C_{18}H_{33}Ag.AgNO_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

## D. \* Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-4}$ (S. 138—140).

*Nomenclatur:* Wie bei den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-2}$ . Kommen eine zweifache und dreifache Bindung zusammen vor, so benutzt man die Endung „enin“. Bei Abwesenheit von Seitenketten steht die 1 der höheren Bindung am nächsten:



I. \* **Kohlenwasserstoffe**  $C_5H_6$  (S. 138).

\* 3) **Cyclopentadiën(1, 3)**  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH:CH \\ \diagdown CH:CH \end{array}$  (S. 138). (*Entspricht den im Hptw. unter*

3) und 4) angegebenen Kohlenwasserstoffen.) V. Im Steinkohlentheer (KRÄMER, SPILKER, B. 29, 553). Im Petroleumleuchtgas (LAMBERT, B. 24 Ref., 556). — B. Bei der Zersetzung von rohem Phenol bei Rothgluth (ROSCOE, A. 232, 348). Beim Erhitzen von Dicyclopentadiën (K.R., SP.). — *Dorst.* Durch Erhitzen der aus Steinkohlentheer-Vorläufen, welche durch längeres Stehen verändert sind, erhaltenen Fraction vom Kp: 160—175° (K.R., SP.). — Flüssig. Kp: 42,5°. D: 0,803 (L.). Kp: 41°.  $D^{15}$ : 0,815.  $D^{19,6}$ : 0,80475.  $n_D^{18,6}$  = 1,4446 (K.R., SP.). Mischbar mit Alkohol u. s. w. Absorbirt direct 1 Mol. HCl; reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Wandelt sich leicht in Dicyclopentadiën um. Wird von conc.  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  explosionsartig angegriffen.



wandlung von Cyclopentadiën (KRÄMER, SPILKER, B. 29, 558; vgl. ROSCOE, A. 232, 348). — Glänzende, sternförmige Aggregate. Schmelzp.: 32,9°. Kp: 170°, dabei theilweise in Cyclopentadiën übergehend.  $K_{P_{55}}$ : 95°.  $K_{P_{35}}$ : 88°.  $D^{33,4}$ : 0,9766.  $n_D^{35}$ : 1,5050. Leicht

löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Wird durch Natrium (+ Alkohol) kaum verändert. Das Nitrosoerivat schmilzt gegen 155° (Kr., Sp.).

**Nitrosochlorid** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.NOCl. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von alkoholischer HCl (von 10%) in das mit (1 Vol.) Eisessig verd. Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Dicyclopentadien und 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit (KRAMER, SPILKER). — Krystalle (aus Toluol). Schmelzpt.: 182°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol.

### 3. \* Kohlenwasserstoffe C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> (S. 138).

2) **Hydrotropiliden, Cycloheptadien**. *B.* Bei der Destillation der aus Methylhydrotropidin-Jodmethylat und Ag<sub>2</sub>O entstehenden freien Base (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 727): C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>(OH) = N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O. — Flüssig. Riecht lauchähnlich. Kp: 120—121°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8929. D<sub>15,4</sub><sup>24</sup>: 0,8859. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,51663. n<sub>D</sub><sup>24</sup>: 1,50066 (WILLSTÄTTER, EYKMAN, *B.* 31, 1544).

3) **Cycloheptadien(1,2)?, Heptamethylterpen** CH<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \ddot{\text{C}} \end{matrix}$  (?) [wahrscheinlich identisch mit Hydrotropiliden (Nr. 2) (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1544)]. *B.* Man trägt allmählich Suberylenbromid, gelöst in 1 Vol. Alkohol, in mit Alkohol befeuchtetes, zerstoßenes und erwärmtes KOH ein und kocht drei Stunden lang (MARKOWNIKOW, *Z.* 27, 289). Nebenbei entsteht eine Verbindung vom Kp: 170—175° (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>?). — Kp: 120—121°. Polymerisirt sich beim Stehen, wie auch bei langsamer Destillation.

4) **2-Methylhexen(3)-in(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH:C:CH. *B.* Durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf 2-Methylhexen(3)-on(5) und Behandeln der entstehenden Chlorproducte mit KOH (GRIGNARD, *Bl.* [3] 21, 574). — Kp<sub>80</sub>: 60—80°. Kp<sub>750</sub>: 117—120°. — Cu<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. — C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Ag, AgNO<sub>3</sub>.

### 4. \* Kohlenwasserstoffe C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> (S. 138).

2) **2-Methylheptatrien(4,5,6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH:C:CH<sub>2</sub>? *B.* Bei der Zersetzung der Chloride, welche aus 2-Methylhepten(4)-on(6) durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> entstehen, mit Kali (neben 2-Methylhepten(4)-in(6)) (GRIGNARD, *Bl.* [3] 21, 577). — Kp<sub>80</sub>: 77—82°. Bei Einwirkung von Sublimat in wässrig-alkoholischer Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, beim Erhitzen mit Kalium im Rohr auf 110—120° die Kaliumverbindung des Methylheptenins.

3) **2-Methylhepten(4)-in(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH:CH.C:CH. *B.* 115 g 2-Methylhepten(4)-on(6) werden mit 220 g PCl<sub>5</sub>, darauf die erhaltenen Chlorproducte mit KOH behandelt. Daneben entsteht 2-Methyl-Heptatrien(4,5,6) (GRIGNARD, *Bl.* [3] 21, 576). — Kp<sub>750</sub>: 126—129°. — (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. — C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Ag, AgNO<sub>3</sub>.

### 5. \* Kohlenwasserstoffe C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> (S. 139).

2) **Campheniten**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH?}$  *B.* Durch Erhitzen von Camphenylchlorid

mit Anilin auf 175° (JAGELKI, *B.* 32, 1503). — Wasserklare Flüssigkeit von camphenartigem Geruche. Kp<sub>780</sub>: 142°. Entfärbt momentan KMnO<sub>4</sub> und Brom; mit HNO<sub>3</sub> tritt heftige Oxydation ein.

### 7. \* Kohlenwasserstoffe C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> (S. 139).

2) \* **β-Paracoten** (S. 139). Der Körper ist vermuthlich verunreinigtes Terpen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (WALLACH, *A.* 271, 302).

3) **Kohlenwasserstoff** C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. *B.* Aus Homolinalool C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O mit starken organischen Säuren (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 694). — Kp: 182—185°. D<sub>16</sub><sup>16</sup>: 0,8415. n<sub>D</sub><sup>16</sup>: 1,47292.

### 9a. Dicumphen C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>, s. S. 29.

## E. \* Kohlenwasserstoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> (S. 140—141).

I. \* **Diacetylen, Diacetylenyl (Butadiin)** CH:C:C:CH (S. 140) (vgl. NOYES, TUCKER, *Am.* 19, 123).

**2. \* Kohlenwasserstoffe**  $C_6H_6$  (S. 140—141).

1) \* **Dipropargyl**  $CH:C.CH_2.CH_2.C:CH$  (S. 140).  $Kp_{46}$ : 19,5°.  $D^{20}_4$ : 0,8049. Molekularbrechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **25**, 2642; **27**, 1066.  $Kp$ : 85,4°.  $D^4$ : 0,8032.  $D^{15}$ : 0,7930.  $D^{25}$ : 0,7849. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soe.* **67**, 258.

*S. 140, Z. 26 v. o. statt: „Griner, thèse“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 347“.*

*S. 140, Z. 7 v. u. statt: „Griner, thèse, p. 48“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 352“.*

*S. 140, Z. 2 v. u. statt: „Griner, thèse, p. 52“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 354“.*

**3. \* Tropiliden, Cycloheptatriën**  $C_7H_8 = \begin{array}{l} CH.CH:CH \\ \vdots \\ CH.CH:CH \end{array} > CH_2$  (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1544) (S. 141).  $D^{18}_4$ : 0,8876. Molekularrefraction = 51,50 (EYKMAN, *B.* **25**, 3072).

**F. Kohlenwasserstoffe**  $C_nH_{2n-8}$ .

**Dicyclopentadiën**  $C_{10}H_{12}$ , siehe S. 30.

**II. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.****A. Fluorderivate.****I. \* Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe**  $C_nH_{2n+2}$  (S. 141—142).

Geschwindigkeit der Esterbildung der Flusssäure: MESLANS, *A. ch.* [7] **7**, 94.

**I. \* Derivate des Methans** (S. 141).

\* **Fluoroform**  $CHF_3$  (S. 141). *B.* { Aus  $CHJ_3$  und  $AgFl$  (und  $CHCl_3$ ) (MESLANS, *B.* **23**, Ref. 377); *A. ch.* [7] **1**, 395).

**3. \* Fluorpropan**  $C_3H_7Fl$  (S. 141).

1) \* **Propylfluorid**  $CH_3.CH_2.CH_2Fl$  (S. 141). Wird bei  $-3^\circ$  flüssig (MESLANS, *A. ch.* [7] **1**, 363).

2) \* **Isopropylfluorid**  $(CH_3)_2CHFl$  (S. 141). Wird bei  $-11^\circ$  flüssig (MESLANS, *A. ch.* [7] **1**, 371).

*S. 142, Z. 1 v. o. statt: „C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J“ lies: „C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Fl“.*

**2. \* Derivate der Kohlenwasserstoffe**  $C_nH_{2n}$  (S. 142).

**Vor I. Trifluoräthylen**  $C_2HF_3 = CF_2:CHF$ . *B.* Durch Reduction des Trifluordibromäthans mit Zinkstaub (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Farbloses, fast geruchloses Gas.  $Kp$ :  $-51^\circ$ .  $D^{-78}$ : 1,26. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Greift Glas in der Kälte nicht an, oxydirt sich nur langsam an der Luft, absorbiert Brom unter Rückbildung von Trifluordibromäthan.

**I. \* Allylfluorid**  $C_3H_5Fl = CH_2:CH.CH_2Fl$  (S. 142). *B.* Aus Allyljodid und  $AgFl$  (MESLANS, *A. ch.* [7] **1**, 374). — Wird bei  $-3^\circ$  flüssig. Bei  $13^\circ$  lösen 100 Vol. Wasser: 2,8 Vol., 100 Vol. Alkohol: 60 Vol., 100 Vol. Aether: 90 Vol.

**B. Chlorderivate.****I. \* Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe**  $C_nH_{2n+2}$  (S. 142—157).

Die **Dichlorderivate**  $C_nH_{2n}Cl_2$  entstehen (S. 143): { Durch Einleiten von Chlor in die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  oder rascher durch Erwärmen mit  $SbCl_5$ . } Beim Chlorieren eines Monochlorderivates mit  $SbCl_5$  tritt das zweite Chloratom immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits chlorirten benachbart ist. Bei der Einführung eines dritten

Chloratoms tritt dies häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom (HERZFELDER, *B. 26*, 2433). — Durch Einwirkung von NOCl auf primäre Diamine in Xylol-lösung, häufig unter Isomerisation (SOLONINA, *Ж. 30*, 606; *C. 1899 I*, 25).

## I. \* Derivate des Methans $\text{CH}_4$ (*S. 144—146*).

\* Methylchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (*S. 144*). *B.* Aus Monoethylmethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, *G. 27 II*, 293). — Schmelzp.:  $-103,6^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B. 32*, 1821).

\* Hydrat  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (nicht  $9\text{H}_2\text{O}$ ). *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Wasser unter Druck bei niedriger Temperatur; reguläre Krystalle (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 377).

*S. 144, Z. 25 v. o. statt: „CHCl<sub>3</sub>“ lies: „CH<sub>3</sub>Cl“.*

\* Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (*S. 144*). Liefert mit  $\text{NH}_3$  (gelöst in Holzgeist) Hexamethylentetramin.

Hydrat. *B.* Aus den Komponenten bei niedriger Temperatur. Reguläre Krystalle, bei Atmosphärendruck bis  $+2^\circ$  beständig (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 386).

\* Chloroform  $\text{CHCl}_3$  (*S. 144*). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von KCl in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. SCHERING, D.R.P. 29 771, *Frdl. I*, 576). *Darst.* Ueber Darstellung von reinem Chloroform mit Hülfe seiner Doppelverbindungen mit Tetra-Salicylid oder -o-Kresotid vgl.: ANSCHÜTZ, *B. 25*, 3512; D.R.P. 70 614; *Frdl. III*, 825).

Prüfung: SQUIBB, *Fr. 34*, 765. Nachweis von Wasser und Bestimmung des Alkohols im Chloroform: BÉHAL, FRANÇOIS, *C. 1897 I*, 1258.

Schmelzp.:  $-60,2^\circ$  (HAASE, *B. 26*, 1053).  $\text{Kp}_{750}^\circ$ :  $61,3^\circ$ .  $\text{D}^{25}$ : 1,48069 (LINEBARGER, *Am. 18*, 442). 1000 ccm Wasser von  $22^\circ$  lösen 4,2 ccm  $\text{CHCl}_3$ , 1000 ccm Chloroform nehmen 1,52 ccm Wasser auf (HERZ, *B. 31*, 2670). Absorptionsspectrum: SPRING, *R. 16*, 1. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck = 89,2 Cal. (BERTELOT, *A. ch.* [6] **28**, 134). Kryoskop. Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G. 27 I*, 37 u. 54. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch. 23*, 309. — Beim Erhitzen mit Brom auf  $225-275^\circ$  entstehen  $\text{CCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CClBr}_3$  (BESSON, *Ber. 25* Ref., 188). Beim Durchleiten der Dämpfe von Chloroform und Jod ( $1\%$ ) durch ein rothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr entstehen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , ein Chlorid  $\text{C}_4\text{Cl}_6$  (flüssig,  $\text{Kp}$ :  $210^\circ$ ) und Perchlorbenzol  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (BESSON, *Bl.* [3] **9**, 175). Wird von Pyroschwefelsäure zu  $\text{COCl}_2$  oxydirt. Bei Einwirkung von wässrigem KOH entsteht Kohlenoxyd (DESGREZ, *C. r. 125*, 780; THIELE, DENT, *A. 302*, 273). Geht im Organismus theilweise in Kohlenoxyd über (DESGREZ, NICLOUX, *C. r. 126*, 758).

\* Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethan  $\text{CCl}_4$  (*S. 145*). *Darst.* Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUVEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 262). Durch Digeriren von  $\text{CS}_2$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Gegenwart von etwas Eisenpulver (MÜLLER & DUROIS, D.R.P. 72 999; *Frdl. III*, 8). Reinigung (Entfernung des Schwefelkohlenstoffs): SCHMITZ, DUMONT, *Ch. Z. 21*, 511. — Abhängigkeit des Schmelzp. vom Druck: TAMMANN, *W. 66*, 489.  $\text{Kp}_{754}^\circ$ :  $76,7^\circ$ .  $\text{D}^{25}$ : 1,59742 (LINEBARGER, *Am. 18*, 441). Absorptionsspectrum: SPRING, *R. 16*, 1. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 37,3 Cal. (BERTELOT, *A. ch.* [6] **28**, 133). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch. 23*, 309. — Beim Durchleiten mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr (mit Bimsstein gefüllt) entstehen  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 917). Beim Erhitzen mit 5 Mol.-Gew. conc. HJ auf  $130^\circ$  entsteht  $\text{CHJ}_3$  (WALFISZ, *Bl.* [3] **7**, 256). Pyroschwefelsäure erzeugt  $\text{COCl}_2$ . Bildet gemischte Hydrate mit Acetylen, Aethylen,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  (FORCRAND, THOMAS, *C. r. 125*, 109).

Fluordichlormethan  $\text{CHCl}_2\text{Fl}$ . Aus  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{SbFl}_3$  und Brom (SWARTS, *B. 26* Ref., 781). —  $\text{Kp}$ :  $14,5^\circ$ .  $\text{D}^{20}$ : 1,426.

Fluortrichlormethan  $\text{CCl}_3\text{Fl}$ . *B.* Aus  $\text{CCl}_4$  mittels  $\text{SbFl}_3$  und Brom (SWARTS, *B. 26* Ref., 291). —  $\text{Kp}$ :  $24,9^\circ$ .  $\text{D}^{17,2}$ : 1,4944.  $n^{18,5}$ : 1,3865.

## 2. \* Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ (*S. 146—148*).

\* Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S. 146*). Schmelzp.:  $-142,5^\circ$  (SCHNEIDER, *Ph. Ch. 22*, 233). Mit Brom und Eisendraft entstehen bei  $100^\circ$  Aethylbromid und Aethylenbromid (V. MEYER, PETRENKO, *B. 25*, 3307).

Hydrat. *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Wasser bei  $0^\circ$ . Reguläre Krystalle (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 384).

\* Dichloräthane  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . 1) \* *1,1-Dichloräthan*  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (*S. 146*). Schmelzp.:  $-101,5^\circ$  (SCHNEIDER, *Ph. Ch. 22*, 233). Refractionscoefficient: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch. 10*, 313. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch. 11*, 791. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch. 13*, 386. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch. 11*, 785).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei 0° unter gewöhnlichem Druck. Reguläre Krystalle (VILLARD, *A. Ch.* [7] 11, 387).

2) \***1,2-Dichloräthan**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 147). *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\text{SbCl}_5$  bei 100° (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 173). Aus Aethylendiamin und  $\text{NOCl}$  in *m*-Xylollösung unter starker Kühlung (SOLONINA, *Ж.* 30, 606; *C.* 1899 I, 25). — Schmelzp.:  $-42.0^\circ$  (HAASE, *B.* 26, 1053);  $-36^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 19, 157).  $D^{14.4}$ : 1,2606.  $D^{25}$ : 1,204. Refractioncoefficient: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 313. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* 11, 791. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237; SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785. Wird beim Erhitzen mit  $\text{SbCl}_5$  nicht verändert. Durch Erwärmen mit  $\text{AlCl}_3$  auf 80—85° erfolgt Zerfall in  $\text{HCl}$  und Acetylen (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 446).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei 0° unter 50 Atm. Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 388).

\*Trichloräthane  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ . 1) \***Chloräthylenchlorid**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$  (*S.* 147). *B.* Beim Erwärmen von 50 g 1,1-Dichloräthan mit 150 g  $\text{SbCl}_5$  (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 174). — Beim Erwärmen mit benzolsulfinsaurem Natrium (+ Alkohol) entsteht Aethylendiphenylsulfon, beim Erwärmen mit Natriumthiophenol und Alkohol Vinyltrithiophenyl.

*S.* 147, *Z.* 6 v. u. statt: „*J.* 1880“ lies: „*J.* 1870“.

\*Tetrachloräthane  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ . 1) \* **$\alpha$ -Tetrachloräthan**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_3$  (*S.* 148). *B.* Beim Erhitzen von Acetylentetrachlorid  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$  mit  $\text{AlCl}_3$  auf 110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 499). — Kp: 130—135°.

2) \* **$\beta$ -Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid**  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$  (*S.* 148). *Darst.* Größere Mengen werden leicht gewonnen, wenn man 300 g Aethylenchlorid und 30 g  $\text{AlCl}_3$  auf 70—75° erhitzt, Chlor und gleichzeitig Acetylen einleitet, wobei zur Verhütung von Explosionen sorgfältig jede Spur von Luft auszuschliessen ist (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 447, 448, 452). — Wird beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  auf 110° teilweise zu unsymmetrischem Tetrachloräthan umgelagert (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 499). Beim Erhitzen mit Brom und  $\text{AlCl}_3$  auf 105° entsteht neben wenig *s*-Dibromdichloräthan reichlich Tribromtrichloräthan (M.).

\*Pentachloräthan  $\text{C}_2\text{HCl}_5 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_3$  (*S.* 148). *B.* Bei Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  auf Chloral (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 260). — Giebt beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  Tetrachloräthylen (M., *Bl.* [3] 19, 182). Bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  entsteht Hexachloräthan (M., *Bl.* [3] 17, 797).

\*Perchloräthan  $\text{C}_2\text{Cl}_6 = \text{CCl}_3\cdot\text{CCl}_3$  (*S.* 148). *B.* Bei der Zersetzung der Lösung von Chlorstickstoff in  $\text{CHCl}_3$  im Sonnenlicht (HENTSCHEL, *B.* 30, 1437). Bei der Einwirkung von  $\text{SbCl}_5$  auf Pentabromäthan (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] 58, 254). Bei Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf Chloral in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ , bei Einwirkung von Chlor auf Acetylentetrabromid und Aethylenbromid in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 794, 796, 797, 799). — *Darst.* 150 g Pentachloräthan werden mit 30 g  $\text{AlCl}_3$  auf 70° erhitzt; dann wird trockenes Chlor eingeleitet (M.). Durch Einleiten von Chlor in ein auf 120° erhitztes Gemenge von Acetylentetrachlorid und  $\text{AlCl}_3$  (M., *Bl.* [3] 19, 454). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck = 110 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 132).

### 3. \*Derivate des Propan $\text{C}_3\text{H}_8$ (*S.* 148—151).

\*Chlorpropane  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ . 1) \***1-Chlorpropan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 148). *B.* Aus normalem Propylamin und  $\text{NOCl}$  in Toluollösung bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (SOLONINA, *Ж.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrompropan.

2) \***2-Chlorpropan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$  (*S.* 149). *B.* Aus Isopropylamin und  $\text{NOCl}$  bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (SOLONINA, *Ж.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrompropan.

\*Dichlorpropane  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ . 1) \***1,2-Dichlorpropan, Propylenchlorid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 149). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1- oder 2-Chlorpropan mit  $\text{SbCl}_5$  (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 176). Bei der Chlorirung von 1-Chlorpropan mit  $\text{Cl}$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 21, 618). —  $\text{SbCl}_5$  erzeugt 1,1,2-Trichlorpropan, Chlor in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  1,1,2- und 1,2,2-Trichlorpropan.

2) \***1,3-Dichlorpropan, Trimethylenchlorid**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 149). *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ tägigem Kochen von 1 Thl. 1,3-Dijodpropan mit Wasser und  $1\frac{1}{2}$  Thl.  $\text{AgCl}$  (HERZFELDER, *B.* 26, 2434). Beim Chloriren von Trimethylen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 50, 380). — Kp: 125° (H.).  $\text{SbCl}_5$  erzeugt bei 120° 1,1,3-Trichlorpropan.

3) \***1,1-Dichlorpropan, Propylidenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (S. 149). Liefert mit  $\text{SbCl}_5$  (und  $\text{CHCl}_3$ ) 1,1,2-Trichlorpropan (HERZFELDER, B. 26, 2434).

4) \***2,2-Dichlorpropan, Chloracetol**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$  (S. 149).  $\text{SbCl}_5$  erzeugt 1,2,2-Trichlorpropan (HERZFELDER, B. 26, 1259).

\***Trichlorpropane**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ . 1) \***Chlorpropylenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$  (S. 149). B. Aus Propylchlorid, Propylenchlorid oder Propylidenchlorid mit flüssigem Chlor oder  $\text{SbCl}_5$  (HERZFELDER, B. 26, 1258, 2434). Aus Propylenchlorid mit Cl in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, Bl. [3] 21, 619). — Oel. Kp:  $132^\circ$  (H.).  $D^{16}$ : 1,353 (M.).  $\text{SbCl}_5$  erzeugt bei  $155^\circ$  ein Pentachlorpropan.

2) \***Gechlortes Chloracetol**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (S. 150). B. Man versetzt unter Kühlung 20 g  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ , gelöst in 60 g  $\text{CS}_2$ , mit 60 g  $\text{SbCl}_5$  (HERZFELDER, B. 26, 1259). Man sättigt 2,2-Dichlorpropan mit Chlor und fügt einen Tropfen  $\text{SbCl}_5$  hinzu (H., B. 26, 2435). Aus Propylenchlorid mit Cl in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, Bl. [3] 21, 620). — Kp:  $123^\circ$ .  $\text{SbCl}_5$  erzeugt bei  $100^\circ$  1,2,2,3-Tetrachlorpropan.

3) \* **$\beta$ -Chlorpropylidenchlorid**  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$  (S. 150). B. Beim Chloriren von Trimethylen (GUSTAVSON, J. pr. [2] 50, 381).

4) \***Trichlorhydrin**  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  (S. 150). Darst. Durch Einleiten von Chlor in käufliches Allylchlorid (HERZFELDER, B. 26, 2435). — Kp:  $154\text{--}156^\circ$  (H., B. 26, 1259).  $\text{SbCl}_5$  erzeugt bei  $190^\circ$  1,1,2,3-Tetrachlorpropan.

\***Tetrachlorpropane**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ . 1) \***1,1,2,2-Tetrachlorpropan**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$  (S. 150). B. Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in 1,2-Dichlorpropen(1) (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2667). — Mischbar mit Alkohol und Aether.

2) \***1,2,2,3-Tetrachlorpropan**  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (S. 150). B. Aus 1,2,2-Trichlorpropan und  $\text{SbCl}_5$  bei  $100^\circ$  (HERZFELDER, B. 26, 2436).

3) \***1,1,2,3-Tetrachlorpropan**  $\text{CH}_2\text{ClCHClCHCl}_2$  (S. 150). B. Aus 1,2,3-Trichlorpropan und  $\text{SbCl}_5$  bei  $150\text{--}190^\circ$  (HERZFELDER, B. 26, 2435). Aus 1,1,2-Trichlorpropan durch Cl in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, Bl. [3] 21, 621).

\***Pentachlorpropane**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$  (S. 151). 5) Aus **1,1,2-Trichlorpropan**. B. Aus 1,1,2-Trichlorpropan und  $\text{SbCl}_5$  bei  $150\text{--}160^\circ$  (HERZFELDER, B. 26, 2436). Aus 1,1,2-Trichlorpropan und Cl in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, Bl. [3] 21, 623). — Kp:  $190\text{--}195^\circ$  (H.). Kp:  $194\text{--}196^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,614 (H.).

\***Heptachlorpropane**  $\text{C}_3\text{HCl}_7$  (S. 151). 2) **1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan**  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ . B. Man erhitzt Pentachloracetol mit dem gleichen Gewicht  $\text{PCl}_5$  auf  $180^\circ$  (Rohr) 6—8 Stunden (FRITSCH, A. 297, 314). — Krystallinische, campherähnlich riechende Masse. Schmelzp.:  $30^\circ$ . Kp<sub>60</sub>:  $150\text{--}151^\circ$ . Kp:  $247\text{--}248^\circ$ .

Fluordichlorpropan  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Fl}$  =  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Fl}$ . B. Durch Zusammenbringen von Allylfluorid und Chlor (MESLANS, A. Ch. [7] 1, 382). — Flüssig. Kp.:  $118\text{--}119^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,327.

#### 4. \*Derivate der Butane $\text{C}_4\text{H}_{10}$ (S. 151—152).

\***Butylchloride**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . 1) \***1-Chlorbutan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (S. 151). Beim Erwärmen mit  $\text{SbCl}_5$  entsteht 2,3-Dichlorbutan. Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,2-Dibrombutan.

2) \***2-Methyl-1-Chlorpropan, Isobutylchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (S. 151). B. Durch Chloriren von Isobutan in etwas gedämpftem Sonnenlichte (MABERY, HUDSON, Am. 19, 245, 247). Aus Isobutylamin und  $\text{NOCl}$  in m-Xylollösung unter Kühlung auf  $-15^\circ$  bis  $-16^\circ$  (SOLONINA, Z. 30, 431; C. 1898 II, 887). Aus Isobutylamin und Königswasser in geringer Menge neben anderen Producten (SOLONINA, Z. 30, 822; C. 1899 I, 254). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylbromid.

3) \***2-Methyl-2-Chlorpropan, tertiäres Butylchlorid**  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  (S. 151). B. Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Trimethylcarbinol (JAROSCHENKO, Z. 29, 225; C. 1897 II, 334). Aus Isobutylamin und  $\text{NOCl}$  in m-Xylollösung bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  als Nebenproduct (neben Isobutylchlorid) (SOLONINA, Z. 30, 431; C. 1898 II, 888). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylbromid.

4) \***2-Chlorbutan, secundäres Butylchlorid**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHClCH}_3$ . B. Aus Pseudo-butylamin und  $\text{NOCl}$  in m-Xylollösung bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (SOLONINA, Z. 30, 431; C. 1898 II, 888).

\***Dichlorbutane**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  (S. 151). 3) \***2-Methyl-1,2-Dichlorpropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{Cl}$  (?) (S. 152). B. Beim Eintröpfeln von  $\text{SbCl}_5$  in gekühltes 1- oder 2-Chlormethyl-

propan (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 186). Bei der Einwirkung von Chlor im diffusen Tageslicht am Kühler auf Methyl-2-Chlorpropan (D'OTTREPE, *J.* 1882, 441). — Kp: 105—107°.

4) **2, 3-Dichlorbutan**  $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{CH:CHCH}_3$  und Chlor (SCHESCHUKOW, *Z.* 17, 509). Beim Erwärmen von 1-Chlorbutan mit  $\text{SbCl}_5$  (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 186). — Flüssig. Kp: 115—120° (M., M.). Kp: 112—114°. D°: 1,126. D<sup>15</sup>: 1,107 (SCH.).

5) **1, 1-Dichlorbutan, Butylidenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Butyraldehyd in  $\text{PCl}_5$  bei 0° (V. MEYER, PETRENKO, *B.* 25, 3308). — Oel. Kp: 113—115°.

\* Trichlorbutane  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$  (*S.* 152). 3) **1, 2, 3-Trichlorbutan**  $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus 1-Chlorbuten(2) durch Einwirkung von Chlor in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 230). — Flüssig. Kp<sub>92</sub>: 79—80°. D°: 1,3241.

\* Tetrachlorbutane  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$  (*S.* 152). 2) *Die im Hptw. unter 1, 2, 3, 3-Tetrachlorbutan gemachten Angaben beziehen sich auf 1, 2, 2, 3-Tetrachlorbutan*,  $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .

## 5. \* Derivate der Pentane $\text{C}_5\text{H}_{12}$ (*S.* 152—154).

\* Amylchloride  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ . 1) \* **Normales, 1-Chlorpentan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 152). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 385.

3) \* **Isoamylchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 152). *B.* Aus Isoamylamin und  $\text{NOCl}$  in *m*-Xyloflösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Z.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isoamylbromid.

*S.* 152, *Z.* 12 *v. u.* statt: „3-Methyl-1-Chlorbutan“ lies: „2-Methyl-4-Chlorbutan“.

*S.* 152, *Z.* 4 *v. u.* statt: „3-Methyl-2-Chlorbutan“ lies: „2-Methyl-3-Chlorbutan“.

5) \* **Dimethyläthylcarbinolchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClC}_2\text{H}_5$  (*S.* 153). *B.* Aus tertiärem Amylalkohol und  $\text{HCl}$  (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 384). Beim Behandeln der Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHCH}_3 + 2\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2 + 2\text{ZnCl}_2$  mit  $\text{HCl}$ -Gas (KONDAKOW, *Z.* 25, 354, 357). Beim Einleiten von Chlor in siedendes 2-Methylbutanol(2) (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 386). — D<sup>15</sup>: 0,8706. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,407 (BR.). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 387.

*S.* 153, *Z.* 6 *v. o.* statt: „3-Methyl-3-Chlorbutan“ lies: „2-Methyl-2-Chlorbutan“.

*S.* 153, *Z.* 11 *v. o.* statt: „1-Aethyl-1-Chlorpropan“ lies: „3-Chlorpentan“.

8) **2, 2-Dimethyl-3-Chlorpropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und  $\text{HCl}$  oder  $\text{PCl}_5$  (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 358). Durch Chloriren von  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  (T.). — Flüssig. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation. D°: 0,8792.

\* Amylenchloride  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$  (*S.* 153). 5) \* **2-Methyl-2, 3-Dichlorbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCHClCH}_3$  (*S.* 153). *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Dimethyläthylcarbinol. (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 385). — Kp: 137°. D<sup>15</sup>: 1,068. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,445.

9) **2, 3-Dichlorpentan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCHClCH}_3$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH:CHCH}_3$  und Chlor (KONDAKOW, *B.* 24, 931). — Kp: 138—139,5°.

\* Trichlorpentane  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_3$  (*S.* 153). 3) **2-Methyl-2, 3, 3-Trichlorbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCCl}_2\text{CH}_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CCLCH}_3$  (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 385). — Kp: 176°. D<sup>15</sup>: 1,215. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,472.

## 6. \* Derivate der Hexane $\text{C}_6\text{H}_{14}$ (*S.* 154—155).

\* Hexylchloride  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ . 6) \* **2, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 154). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Diisopropyl, neben etwas 2, 3-Dimethyl-1-Chlorbutan (ASCHAN, *B.* 31, 1802). — Kp: 117—119°. D<sup>22</sup>: 0,8769.

*S.* 154, *Z.* 16 *v. u.* statt: „3, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan“ lies: „2, 2-Dimethyl-3-Chlorbutan“.

8) \* **2, 3-Dimethyl-1-Chlorbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$  (*S.* 154). *B.* Durch Chloriren von Diisopropyl, neben viel 2, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan (ASCHAN, *B.* 31, 1802). — Kp: 123—125°.

\* Dichlorhexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$  (*S.* 154). 3) \* **2, 3-Dimethyl-2, 3-Dichlorbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCCl}(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 155). *Entspricht den im Hptw. unter 3) und 6) aufgeführten Verbindungen.* *B.* Aus entwässertem Pinakon und  $\text{PCl}_5$  (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 443; FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). Durch Chloriren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187). Durch Chloriren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, *B.* 6, 36; 7, 953). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

8) **1,5-Dichlorhexan, Methylpentamethylenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Hexamethylen-diamin und  $\text{NOCl}$  (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 25).

9) **1,6-Dichlorhexan**  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Hexamethylen-diamin und  $\text{NOCl}$ . Aus Hexamethylen-diphenyläther und  $\text{HCl}$  im zugeschmolzenem Rohr bei 165—175° (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Kp: 203—205°.

### 7. \* Derivate der Heptane $\text{C}_7\text{H}_{16}$ (*S.* 155—156).

\* Heptylchloride  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$ . 1) \* **1-Chlorheptan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 155). *B.* Aus Heptylamin und  $\text{NOCl}$  bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (SOLONINA, *Z.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888).

\* Heptylenchloride  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ . 1) \* **1,1-Dichlorheptan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCl}_2$  (*S.* 155). *B.* Aus Oenanthol und  $\text{PCl}_5$  (LIMPRICHT, *A.* 103, 81); (vgl. WELT, *B.* 30, 1496). — Kp<sub>30</sub>: 82—84°. Riecht önantholartig.

4) **1,7-Dichlorheptan**  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Heptamethylen-diamin und  $\text{NOCl}$  (neben anderen Produkten) (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26).

### 8. \* Derivate der Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ (*S.* 156).

\* Oktylchloride  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ . 1) \* **1-Chloroktatan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 156). Kp: 183,6° bis 184,6° (i. D.).  $D^{24}$ : 0,8838.  $D^{90}$ : 0,8431. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237.

2) Das \* **Chlorid** von PELOUZE, CAHOURS und von SCHORLEMMER war nach MABERY und HUDSON (*Am.* 19, 258) ein Gemisch.

5) \* **2,4,4-Trimethyl-2-Chlorpentan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 156). *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von Isodibutylen  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  mit bei  $-20^\circ$  gesättigter  $\text{HCl}$  (KONDAKOW, *Z.* 28, 790; vgl. BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°.  $D^0$ : 0,890 (B.). Kp<sub>13</sub>: 41°.  $D^0$ : 0,8891.  $D^{18}$ : 0,8756. Alkoholisches Kali spaltet in  $\text{HCl}$  und Isodibutylen.

\* Oktylenchloride  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$  (*S.* 156). 4) **1,8-Dichloroktatan, Oktomethylenchlorid**  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Oktomethylen-diphenyläther und  $\text{HCl}$  (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Erstarrt in der Kältemischung zu einer blättrigen Masse. Kp: 240—242°.

5) **1,7-Dichloroktatan**  $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Oktomethylen-diamin und  $\text{NOCl}$  (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26).

6) **2,5-Dichlor-2,5-Dimethylhexan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}(\text{CH}_2)_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Diisocrotyl durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  in zugeschmolzener Röhre. Aus Diisocrotyloxyd und trockenem  $\text{HCl}$  (POGORZELSKY, *Z.* 30, 977; *C.* 1899 I, 773). — Längliche Blättchen vom Schmelzp.: 64°; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

### 9. \* Derivate der Nonane $\text{C}_9\text{H}_{20}$ (*S.* 156).

Nonomethylenchlorid, **1,9-Dichlornonan**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_2 = \text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Bei Einwirkung von  $\text{NOCl}$  auf Nonomethylen-diamin; ferner aus Nonomethylen-diphenyläther und  $\text{HCl}$  (SOLONINA, *Z.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Farblose Flüssigkeit vom Kp: 258° bis 262° (unter theilweiser Zersetzung).

### 10. \* Derivate der Dekane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (*S.* 156—157).

\* Dekylchloride  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$ . 1) \* **Monochlornormaldekan** (*S.* 156). *B.* Aus dem Normaldekan des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>30</sub>: 130—140°.  $D^{20}$ : 0,8874.  $n_{D, 14445}$ .

3) \* **Monochlordiisooamyl** (*S.* 156). *B.* Aus dem Diisooamyl des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>30</sub>: 125—130°.  $D^{20}$ : 0,8914.  $n_{D, 14424}$ .

5) **Diisooamylhydrochlorid**. *B.* Aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}(\text{CH}_2)_7\text{H}$ ) und  $\text{HCl}$  (KONDAKOW, *Z.* 28, 800). — Kp<sub>19</sub>: 87—89°.  $D^0$ : 0,9011.  $D^{14,5}$ : 0,8894. Wird von alkoholischem Kali in  $\text{HCl}$  und Diisooamylen gespalten.

6) **Diamylchlorid**. *B.* Aus Diamylalkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  und  $\text{PCl}_5$  (GUERBET, *C. r.* 128, 1003). — Kp<sub>70</sub>: 130—132°.

Dekylchloride  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ . 1) **Dichlornormaldekan**. *B.* Aus dem Normaldekan des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>30</sub>: 170—171°. Kp<sub>77</sub>: 235—240°.  $D^{20}$ : 1,0126.  $n_D$ : 1,4604.

2) **Dichlordiisomyll.** B. Aus dem Diisomyll des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). —  $D^{20}_0$ : 1,0187. n: 1,4639.

S. 157, Z. 1 v. o. statt: „ $C_{10}H_{20}Cl_2$ “ lies: „ $C_{10}H_{18}Cl_2$ “.

## II. \* Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$ (S. 157).

\*Chlorundekan  $C_{11}H_{23}Cl$ . \***Monochlornormalhendekan.** B. Aus dem Normalhendekan des amerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). —  $Kp_{80}$ : 145—150°.  $D^{20}_0$ : 0,8721. n: 1,4433.

## 12. \* Derivate des Dodekans $C_{12}H_{26}$ (S. 157).

**Monochlornormaldodekan**  $C_{12}H_{25}Cl$ . B. Aus dem Normaldodekan des amerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). —  $Kp_{80}$ : 142—153°.  $D^{20}_0$ : 0,8919. n: 1,4456.

**Dichlornormaldodekan**  $C_{12}H_{24}Cl_2$ . Aus dem Normaldodekan des Ohiopetroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). —  $Kp_{80}$ : 190—200°. n: 1,4650.

## 13. \* Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ (S. 157). $Kp_0$ : 113° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1325).

## 2. \* Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ (S. 157—163).

### I. \* Derivate des Aethylens $C_2H_4$ (S. 158).

\*Chloräthylen  $C_2H_3Cl = CH_2:CHCl$  (S. 158). Hydrat: VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 387.

\*Dichloräthylen  $C_2H_2Cl_2$ . 1) \***Unsymmetrisches Dichloräthylen**  $CCl_2:CH_2$  (S. 158). *Darst.* 28 g Essigsäuretrichloräthylester, 30 g Zinkspähne und 100 g 98% iger Alkohol werden unter Kühlung zusammengegeben. Als Hauptfraction resultirt a-Dichloräthylen neben 150 ccm eines Gases (wahrscheinlich Chlorvinyl) (FAWORSKY, JOCITSCH, *JK.* 30, 998; C. 1899 I, 777). —  $Kp$ : 33,5—35°.

\*Perchloräthylen  $C_2Cl_4 = CCl_2:CCl_2$  (S. 158). *Darst.* Durch Erhitzen von 200 g trockenem Pentachloräthan mit 10 g  $AlCl_3$  bis auf 100° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 182). — Moleculare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 162,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 133). Ozon erzeugt  $COCl_2$  und Trichloracetylchlorid (BESSON, *Bl.* [3] 11, 918; SWARTS, C. 1899 I, 588). Beim Erhitzen mit  $AlBr_3$  auf 100° entstehen  $C_2Cl_3Br$  und  $C_2Cl_4Br_2$ .

### 2. \* Derivate des Propylens $C_3H_6$ (S. 159—161).

\*Monochlorpropylen  $C_3H_5Cl$  (S. 159).

S. 159, Z. 2 v. o. statt: „3- oder  $\alpha$ -Chlorpropylen“ lies: „1- oder  $\alpha$ -Chlorpropylen“.

S. 159, Z. 30 v. o. statt: „1-Chlorpropylen“ lies: „3-Chlorpropylen“.

5) \***Chlortrimethylen**  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CHCl$  (S. 159). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und

Essigsäure entsteht Allylacetat (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 46, 159).

\*Dichlorpropylen  $C_3H_4Cl_2$  (S. 159—160).

S. 159, Z. 12 v. u. statt: „1,1-Dichlorpropylen“ lies: „3,3-Dichlorpropylen“.

4) \***Allylendichlorid**  $CHCl:CCl.CH_3$  (S. 160). Dasselbe (?) 1,2-Dichlorpropen (1) entsteht beim Erhitzen von 2,3,3-trichlorbuttersaurem Natrium (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2667). —  $Kp$ : 84—86°. — *Bezüglich der Verbindung von Krämer und Pinner s. Nr. 6.*

S. 160, Z. 29 v. o. statt: „2,3-Dichlorpropylen“ lies: „1,2-Dichlorpropen (1)“.

5) \***1,1-Dichlortrimethylen**  $CCl_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$  (S. 160). Brechungsindices: BRÜHL, B. 25,

1954. Moleculare Verbrennungswärme: 426,0 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 135, 573).

6) **1,1-Dichlorpropen (1)**  $CH_3.CH:CCl_2$ . B. Beim Kochen von Butyrylchlorid  $C_4H_7Cl_2O$  mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser (JUDSON, B. 3, 789). Bei der Destillation von 2,2,3-trichlorbuttersaurem Natrium (VALENTIN, B. 28, 2663). Aus 50 g Essigsäuretrichlorisopropylester  $CH_3COOCH(CH_3)(CCl_3)$ , 30 g Zinkspähnen und 75 g 70% igem Alkohol unter Kühlung (FAWORSKY, JOCITSCH, *JK.* 30, 998; C. 1899 I, 778). *Ist identisch mit dem aus Butyrylchlorid und Kalilauge entstehenden Allylendichlorid von Krämer und Pinner (A. 158, 47), siehe Hptw. S. 160, sub 4.* —  $Kp$ : 76,5°.  $D^{15}_0$ : 1,2030.  $D^{15}_0$ : 1,1764. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° Allylen.

\* **Trichlorpropylen**  $C_3H_3Cl_3$  (S. 160).

1) \*  **$\alpha$ -Trichlorpropylen**  $CH_3.CCl_2.CCl_2$  (?) (S. 160). B. Beim Eintragen unter Kühlung von 5 g festem KOH in die Lösung von 15 g 2,2,3,3-Tetrachlorpropan in wenig absolutem Alkohol (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2668). Man kocht schliesslich einige Zeit. — Kp: 116—117°.

Hexachlorpropylen  $C_3Cl_6 = CCl_2.CCl_2.CCl_2$ . B. Durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. 20% iger alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung von Heptachlorpropan und  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (FRITSCH, A. 297, 314). — Himbeerartig riechendes Oel.  $K_{P_{50}}$ : 122—123°.  $K_p$ : 209—210°.  $D_{20}^4$ : 1,7652.  $n_{D_{20}}^{20}$ : 1,5091. Giebt durch Einwirkung von Natriumäthylat-Lösung Orthotrichlorakrylsäureester.

3. \* **Derivate der Butylene**  $C_4H_8$  (S. 161).

\* **Chlorbutylene**  $C_4H_7Cl$ . 2) \* **2-Methyl-1-Chlorpropen, Isocrotylchlorid**  $(CH_3)_2C:CHCl$  (S. 161). B. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Weingeist (JOCITSCH, Z. 30, 921; C. 1899 I, 606).

4) **1-Chlorbuten(2), Crotylchlorid**  $CH_3.CH:CH.CH_2Cl$ . B. Aus Crotylalkohol und conc. Salzsäure (CHARON, A. ch. [7] 17, 228). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 77°.  $D^0$ : 0,9491.

5) **Chlorcyclobutan**  $CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} CHCl$ . B. Aus Cyclobutanol und  $PCl_5$  (PERKIN, Soc. 65, 964). — Flüssig. Kp: 85°.

Dichlorisobutylen, **2-Methyl-1,1-Dichlorpropen**  $C_4H_6Cl_2 = CCl_2.C(CH_3)_2$ . B. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Weingeist (JOCITSCH, Z. 30, 921; C. 1899 I, 606). Aus 37 g Essigsäureacetonchloroformester  $CCl_3.C(CH_3)_2O.CO.CH_3$ , 15 g Zinkspähnen und 40 g 90% igem Alkohol unter Kühlung (85% Ausbeute) (FAWORSKY, JOCITSCH, Z. 30, 998; C. 1899 I, 778). — Kp: 107,5—108,5°.  $D_0^0$ : 1,1697.  $D_{20}^0$ : 1,1449.

4. \* **Derivate der Amylene**  $C_5H_{10}$  (S. 161—162).

\* **Chloramylen**  $C_5H_9Cl$  (S. 161).

S. 161, Z. 19 v. u. statt: „4-Chlor-4-Penten“ lies: „2-Chlorpenten(I)“.

S. 161, Z. 16 v. u. statt: „3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen“ lies: „2-Methyl-4-Chlorbuten(3)“.

3) \* **2-Methyl-3-Chlorbuten(2), Trimethylchloräthylen**  $(CH_3)_2C:CH_2.CCl_2$  (S. 161). Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf siedendes 2-Methylbutanol(2) (BROCHET, A. ch. [7] 10, 381).

S. 161, Z. 11 v. u. statt: „3-Methyl-2-Chlor-2-Buten, Methylisopropylchloräthylen  $(CH_3)_2.CH:CCl.CH_3$ “ lies: „2-Methyl-3-Chlorbuten(2), Trimethylchloräthylen  $(CH_3)_2C:CH_2.CCl_2$ “.

S. 161, Z. 8 v. u. statt: „3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen“ lies: „2-Methyl-3-Chlorbuten(I)“.

S. 161, Z. 4 v. u. statt: „k-Chlor-3-Methyl-3-Butylen“ lies: „2-Chloromethylbuten(I)“.

\* **Trichloramylen**  $C_5H_7Cl_3$  (S. 162). 2) **Trichlorcyclopentan**  $CH_2 \begin{matrix} CHClCHCl \\ CHCl.CH_2 \end{matrix}$

B. Aus Chlorcyclopenten und Chlor, in der Kälte (KRÄMER, SPILKER, B. 29, 555). — Flüssig. Kp: 195—197°.  $D_{20}^0$ : 1,3695. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Wird von Triäthylöl in der Kälte nicht verändert.

Tetrachloreyclopentan  $C_5H_4Cl_4$ . B. Durch Einleiten von Chlor bei  $-15^\circ$  in mit  $CHCl_3$  verdünntes Cyclopentadien (KRÄMER, SPILKER, B. 29, 555). — Flüssig.  $K_{P_{15}}$ : 94°.  $K_{P_{25}}$ : 103°.  $D^{15}$ : 1,423. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

5. \* **Derivate der Hexylene**  $C_6H_{12}$  (S. 162).

\* **Chlorhexylen**  $C_6H_{11}Cl$ . 6) **4-Chlorhexen(1)**  $C_6H_9.CHCl.CH_2.CH:CH_2$ . B. Aus Äthylallylcarbinol und  $PCl_5$  (FOURNIER, Bl. [3] 15, 402, 886). — Siedet nicht unzersetzt bei 120—123°.

7) **1-Methyl-1-Chlor-Cyclopentan**  $CH_3.CCl \begin{matrix} \text{CH}_2.CH_2 \\ \text{CH}_2.CH_2 \end{matrix}$  B. Aus dem entsprechenden Alkohol und rauchender HCl bei 85°. Bei der Chlorirung von Methylcyclopentan (MARKOWNIKOW, Z. 31, 234; C. 1899 I, 1212). — Flüssig.  $K_{P_{77}}$ : 122—123° (unter Zersetzung in  $C_6H_{10}$  und HCl).  $K_{P_{350}}$ : 97—98° (unzersetzt).

6. \* **Derivate der Heptylene**  $C_7H_{14}$  (S. 162).

\* **Chlorheptylen**  $C_7H_{13}Cl$ . 3) \* **Chlorönanthyten** (S. 162). B. {Aus Oenanthyldnchlorid und alkoholischem KOH (LIMPRICHT, A. 103, 82; vgl. WELT, B. 30, 1496). Kp.: 148°.

5) *2-Methyl-3-Chlorhexen(5)*, *Chlorid des Allylisopropylcarbinols*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ . Kp: 125—130° (nicht unzersetzt) (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 886).

6) \**Chlorhexahydrotoluol* s. *Hptw. II*, S. 15.

7) *Suberylchlorid*, *Chlorcycloheptan*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} > \text{CHCl}$ . *B.* Aus Suberylalkohol mit rauchender HCl oder mit  $\text{PCl}_5$  (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 370). — Kp: gegen 175°. D°: 1,0133. D<sub>0</sub><sup>20</sup>: 0,9957.

7. \**Derivate der Oktylene*  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  (S. 162).

\**Chloroktylen*  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ . 2) *4-Chlor-6-Methylhepten(1)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und  $\text{PCl}_5$  (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 400). — Kp: 150—155°.

10. \**Derivate der Undekylene*  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  (S. 163).

\**Chlorhendekatylen*  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$ . 3) *Verbindung*  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$ . *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  des canadischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>760</sub>: 220—225°. D<sub>0</sub><sup>20</sup>: 0,8882. n: 1,4461.

10a. *Derivate der Dodekylene*  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ .

*Chlordodekylen*  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Cl}$ . *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  des canadischen Petroleums (MABERY, *Am.* 19, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 482). — Kp<sub>80</sub>: 160—170°. D<sub>0</sub><sup>20</sup>: 0,8960. n: 1,4521.

3. \**Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe*  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  (S. 163—164).

3. \**Derivate der Kohlenwasserstoffe*  $\text{C}_4\text{H}_6$  (S. 163).

*Pentachlorbutin*  $\text{C}_4\text{HCl}_5$ . 1, 1, 3, 4, 4-*Pentachlorbutadien(1,2)*  $\text{CCl}_2:\text{C}:\text{CCl}.\text{CHCl}_2$  (?). *B.* Man kocht die Säure  $\text{CCl}_2:\text{C}:\text{CCl}.\text{COOH}$  mit Wasser und destilliert dann im Dampfstrom (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2113). — Oel. Kp<sub>75-80</sub>: 125°. Sehr beständig.

S. 163, Z. 3 v. u. statt: „Perchlorpropadien“ lies: „Perchlorbutadien“.

4. \**Derivate der Pentine*  $\text{C}_5\text{H}_8$  (S. 164).

*Chlorcyclopenten*  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$ . *B.* Beim Sättigen unter Kühlung von Cyclopentadien mit HCl-Gas (KRÄMER, SPILKER, *B.* 29, 554). — Flüssig. Kp<sub>40</sub>: 50°. D<sup>15</sup>: 1,0571. Zersetzt sich rasch. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht die Base  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ .

S. 164, Z. 2 v. o. statt: „2,4-Dichlor-1,4-Butadien“ lies: „2,4-Dichlorpentadien(1,4)“.

S. 164, Z. 14 v. o. statt:  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2.\text{CCl}_2 \\ \cdot \\ \text{CCl}_2.\text{CCl}_2 \end{array} > \text{CCl}_2$  lies:  $\begin{array}{c} \text{CCl}.\text{CCl}_2 \\ \cdot \\ \text{CCl}.\text{CCl}_2 \end{array} > \text{CCl}_2$ .

6a. *Derivat der Nonine*  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ .

*Camphenylchlorid*  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl} = \text{C}_9\text{H}_{14}:\text{CHCl}$ . *B.* Aus Camphenilol und  $\text{PCl}_5$  (JAGELKI, *B.* 32, 1503). — Weisse Masse, äussert flüchtig. Schmelzp.: 50°. Kp<sub>11</sub>: 73°. Geht durch Abspaltung von HCl in Camphenilen  $\text{C}_9\text{H}_{14}$  über

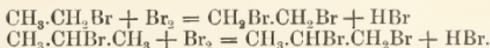
7. \**Derivate der Dekine*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (S. 164).

\**Chlordekine*  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ . *α-Camphylchlorid*. *Darst.* Aus *α*-Camphylamin und NOCl in ätherischer Lösung bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (SOLONINA, *Z.* 30, 445; C. 1898 II, 888). — Kp: 209—210°.

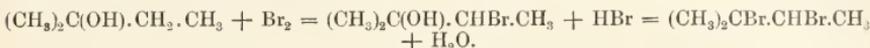
C. \**Bromderivate* (S. 165—188).

I. \**Bromderivate der Kohlenwasserstoffe*  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (S. 165—180).

{Dibromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  entstehen... beim Behandeln der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$  mit Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht oder auch von  $\text{AlBr}_3$  u. s. w.} Hierbei geht das neu eintretende Bromatom an das benachbarte Kohlenstoffatom (vgl. V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 161):



Sie entstehen ferner beim Eintröpfeln von Brom in tertiäre Alkohole (bei 50°) (IPATJEW, *Ж.* 27, 375):



Bei weiterer Substitution tritt nie mehr als ein Atom Brom an ein Atom Kohlenstoff. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei glatter Bromirung gerade so viel Bromatome auf als er Kohlenstoffatome enthält (vgl. HERZFELDER, *B.* 26, 2436; 27, 439).

## I. \*Derivate des Methans $\text{CH}_4$ (S. 165—166).

\* Bromoform  $\text{CHBr}_3$  (S. 166). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von KBr in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. SCHERING, D.R.P. 29771, *Frdl.* I, 576). — Schmelzp.: 9°.  $\text{Kp}_{751}$ : 146° (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 241). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 39, 58. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Entwickelt bei Einwirkung von Kalilauge Kohlenoxyd, aber langsamer als Chloroform (DESGREZ, *C. r.* 125, 780).

\* Tetrabromkohlenstoff  $\text{CBr}_4$  (S. 166). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 262). Beim Schütteln von je 1 cem Aceton, gelöst in 1 L. Wasser + 100 bis 150 cem Natronlauge, mit 5 cem Brom (WALLACH, *A.* 275, 149), ebenso aus vielen Ketonsäuren, vgl. auch: HÖCHSTER FARBERWERKE, D.R.P. 76 362; *B.* 27 Ref., 930. Entsteht ganz allgemein bei der Einwirkung von concentrirtem  $\text{NaBrO}$  auf Alkohole, Phenole ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{.OH}$ , Orcin, Naphtol), Zuckerarten, ungesättigte Säuren, Alkaloide u. s. w. (COLLIE, *Soc.* 65, 264).

\* Chlorbrommethan  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  (S. 166). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3$  (in absolutem Methylalkohol bei 0° gesättigt) 2 Stunden lang im Robr auf 60—70° entstehen  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{.HBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

Chlortribrommethan  $\text{CCl}_3\text{Br}_3$ . *B.* Aus  $\text{CHCl}_3$  und Brom bei 225—275° (BESSON, *B.* 25 Ref., 188) — Blätter. Schmelzp.: 55°.  $\text{Kp}$ : 160°.  $\text{D}^{15}$ : 2,71.

\* Dichlordibrommethan  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  (S. 166). Feine Nadeln. Schmelzp.: 22°.  $\text{Kp}$ : 135°.  $\text{D}^{25}$ : 2,42 (BESSON, *B.* 25 Ref., 188).

\* Trichlorbrommethan  $\text{CCl}_3\text{Br}$  (S. 166). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei -21° (BESSON, *B.* 25 Ref., 188)

Fluorchlorbrommethan  $\text{CHClBrFl}$ . *B.* Durch Erwärmen von  $\text{CHClBr}_2$  mit  $\text{SbFl}_3$  und Brom auf 60° (SWARTS, *B.* 26 Ref., 782). — Bleibt bei -65° flüssig.  $\text{Kp}$ : 38°.  $\text{D}^{16}$ : 1,9058.

## 2 \* Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ (S. 166—170).

\* Aethylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (S. 166). *Darst.* Aus Aethylalkohol und  $\text{PBr}_3$  unter Kühlung (SACHS, *Ж.* 31, 43; *C.* 1899 I, 1066). Reinigung: Lässt sich von beigemengtem Aether durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure befreien (RIEDEL, D.R.P. 52 982; *Frdl.* II, 551). — Schmelzp.: -125,5° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233); -116° (LADENBURG, KRÖGEL, *B.* 32, 1821). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Durch Bromirung in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  entsteht nur Aethylenbromid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 498). — Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niedriger Temperatur unter einigen Atmosphären Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 388).

\* Dibromäthan  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . 1) \* Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{Br}$  (S. 167). *B.* Aus Chloräthan mit Brom und Eisendraht bei 100° (V. MEYER, PETRENKO, *B.* 25, 3307). — *Darst.* Ein Gemenge von 220 g Bromäthan und 260 g Brom wird mit 90 g einer Lösung von 1 Thl.  $\text{AlBr}_3$  in 2 Thln. Brom versetzt und auf 65—70° erhitzt (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 497). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 37, 57. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 336. Giebt beim Erhitzen mit  $\text{AlBr}_3$  auf 100—110° Acetylen (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 184), bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  Hexachloräthan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 800), bei weiterer Bromirung in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  Acetylen-tetrabromid (M.).

2) \* Aethylenbromid  $\text{CH}_3\text{.CHBr}_2$  (S. 167).  $\text{Kp}$ : 107—108° (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 168). Beim Kochen mit Brom und Eisendraht entsteht 1,1,2-Tribromäthan.

\* Bromäthylenbromid, 1,1,2-Tribromäthan  $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$  (S. 168). Liefert bei der Einwirkung von Natriumalkoholat nicht zwei Verbindungen  $C_2H_2Br_2$ , sondern nur eine — nämlich unsymmetrisches Dibromäthylen (GRAY, Soc. 71, 1024).

\* Dibromäthyldibromid  $C_2H_2Br_4$  (S. 168). 2) \* Acetylentetrabromid  $CHBr_2.CHBr_2$  (S. 168). B. Durch Einwirkung von Brom auf Aethylenbromid in Gegenwart von  $AlBr_3$  bei 105—110° (MOUNEYRAT, Bl. [3] 19, 498). —  $Kp_{15}$ : 124—126°;  $Kp_{75}$ : 151° (CROSSLEY, P. Ch. S. Nr. 201). Bei der Reduction, besonders mit amalgamirten Aluminiumspähnen, entsteht sehr glatt Acetylendibromid (ELBS, NEUMANN, J. pr. [2] 58, 245). Liefert bei Einwirkung von Chlor in Gegenwart von  $AlCl_3$  Hexachloräthan (M., Bl. [3] 17, 799), bei Einwirkung von  $AlBr_3$  und Brom Hexabromäthan (M., Bl. [3] 19, 177; E., N.). Einwirkung von Anilin, Dimethylanilin, alkoholischem  $NH_3$  führt zum Tribromäthylen  $CHBr.CBr_2$ .

\* Pentabromäthan  $C_2HBr_5 = CHBr_2.CBr_3$  (S. 169). B. Bei der Einwirkung von Brom auf Tribromäthylen (ELBS, NEUMANN, J. pr. [2] 58, 254). — Schmelzp.: 53°. Einwirkung von Chlor bei 200—205° liefert Monochlortribromäthylen, Einwirkung von Antimonpentachlorid Hexachloräthan.

\* Hexabromäthan  $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$  (S. 169). B. Beim Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Brom und Aluminiumspähnen (ELBS, NEUMANN, J. pr. [2] 58, 249). — Darst. Durch Erhitzen von Acetylentetrabromid (173 g) mit  $AlBr_3$  (ca. 20 g) auf 90°, allmähliches Zufügen von Brom (160 g) und Erhitzen auf 105—110° (MOUNEYRAT, Bl. [3] 19, 177). — Schmelzp.: 210—215° (unter Abspaltung von Brom) (BILTZ, B. 30, 1209).

Fluortribromäthan  $C_2H_2Br_3Fl = CHBr_2.CHFlBr$ . B. Bei der Einwirkung von  $SbFl_3Br_2$  auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Producten) (SWARTS, R. 17, 232). —  $Kp_{700}$ : 178°. D: 2,67369. n: 1,56383.

Fluortetrabromäthan  $C_2HBr_4Fl$ . B. Aus Fluordibromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, R. 17, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{23}$ : 103,5°.  $Kp_{700}$ : 204° (unter theilweiser Dissociation). Giebt bei der Einwirkung von  $SbFl_3$  und Brom Difluortribromäthan und in geringer Menge Trifluordibromäthan (SWARTS, C. 1897 II, 1099).

Fluorpentabromäthan  $C_2Br_5Fl = CBr_3.CBr_2Fl$ . B. Aus Fluortribromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, R. 17, 236). — Weisse Blättchen oder Prismen. Beginnt bei 120° zu sublimiren. Schmelzp.: 176° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform.

Difluordibromäthan  $C_2H_2Br_2Fl_2$ . B. Bei der Einwirkung von  $SbFl_3$  und Brom auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Producten) (SWARTS, R. 17, 233). —  $Kp_{700}$ : 107,5°. D<sup>20</sup>: 2,31204. n<sup>20</sup>: 1,46223.

Difluortribromäthan  $C_2HBr_3Fl_2 = CBr_2Fl.CHBrFl$ . B. Als Hauptproduct beim Erhitzen (130°; 30 Stunden) von 200 g Tetrabromfluoräthan  $CBr_3.CHBrFl$  mit 34 g  $SbFl_3$  und 20 g Br (SWARTS, C. 1897 II, 1099). Neben anderen Fluorbromderivaten des Aethans beim Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod auf 180° (SWARTS, C. 1899 II, 281). — Farblose Flüssigkeit; am Licht sich etwas gelb färbend; Geruch angenehm.  $Kp$ : 146°. D<sup>17,5</sup>: 2,60772. D<sup>30</sup>: 2,60277. Unlöslich in Wasser. n<sup>17,5</sup>: 1,50787. Trübt sich an feuchter Luft; nicht verbrennbar; greift Glas nicht an. Giebt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Difluorbromäthylen, mit Natriumalkoholat Difluordibromäthylen.

Difluortetrabromäthan  $CBr_4Fl_2 = CBr_2Fl.CBr_2Fl$ . B. Aus Difluordibromäthylen mittels Brom in Chloroform (SWARTS, C. 1897 II, 1099). — Weisse, krystallinische, sehr flüchtige Masse. Geruch sehr stark campherartig. Schmelzp.: 62,5°.  $Kp_{75}$ : 186,5°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure; bleibt leicht im überschmolzenen Zustande.

Trifluordibromäthan  $C_2HBr_2Fl_3 = CBrFl_2.CHBrFl$ . B. Durch Einwirkung von  $SbFl_3$  auf Fluortetrabromäthan und Brom bei etwa 150°. Durch Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod (SWARTS, C. 1897 II, 1099; 1899 II, 281). — Farblose, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, am Licht unverändert. Geruch ähnlich dem Kohlenstofftetrachlorid.  $Kp_{700}$ : 76,5°. D<sup>14</sup>: 2,25405. n<sup>14</sup>: 1,41447. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entsteht Trifluoräthylen.

Trifluortribromäthan  $C_2Br_3Fl_3 = CFBr_2.CBrFl_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von Trifluorbromäthylen in Chloroform tropfenweise mit Brom (SWARTS, C. 1899 II, 281). — Campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 117°. D<sup>7</sup>: 2,56656. n: 1,4666. Zersetzt sich bei etwa 330°.

\* Chlorbromäthane  $C_2H_4ClBr$ . 2) \* Aethylidenchlorobromid  $CH_3.CHClBr$  (S. 169). Schmelzp.: 16,6° (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 19, 157).

S. 169, Z. 10 v. u. statt: „ $C_2H_2ClBr_2$ “ lies: „ $C_2H_2ClBr_3$ “.

\* **1-Chlor-1,1,2,2-Tetrabromäthan**  $C_2HClBr_4 = CHBr_2.CBr_2Cl$  (S. 169). *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Dichlortribromäthan bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Tribromäthylen (SWARTS, C. 1899 I, 588). —  $Kp_{30}$ : 150°.

\* **Monochlorpentabromäthan**  $C_2ClBr_5$  (S. 170). *B.* Beim Uebergiessen von Chlortribromäthylen mit Brom (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] 58, 250).

\* **Dichloridibromäthan**  $C_2H_2Cl_2Br_2$ . 3) \***1,2-Dichlor-1,2-Dibromäthan**  $CHClBr.CHClBr$  (S. 170). *B.* Beim Erhitzen von Acetyltetrachlorid mit Brom und  $AlCl_3$  auf 105° (in kleiner Menge) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 500). —  $Kp_{70}$ : 140°.  $Kp_{760}$ : 194—195°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

$\beta$ -**Dichlortribromäthan**  $C_2HCl_2Br_3 = CBr_2Cl.CHBrCl(?)$ . *B.* Man lässt Tribromäthylen mit dem gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff und 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid 24 Stunden stehen (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{35}$ : 133°. Erstarrt bei -5°.  $D^{15.5}$ : 2,6263.  $n^{15.5}$ : 1,5989.

\* **1,1-Dichlor-1,2,2,2-Tetrabromäthan**  $C_2Cl_2Br_4 = CCl_2Br.CBr_3(?)$  (S. 170). *B.* Aus  $CCl_2Br_2$  (Schmelzp.: +1—2°,  $Kp$ : 170°) und Brom an der Sonne (BESSON, *Bl.* [3] 11, 920). — Schmelzp.: 194—195°.

**Dichlorotetrabromäthan**  $C_2Cl_2Br_4 = CBr_2Cl.CBr_2Cl(?)$ . *B.* Man lässt  $\beta$ -Dibromdichloräthylen in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht stehen (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Grosse Krystalle, löslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 191° (schon bei 140° Bromentwicklung).

**Trichlortribromäthan**  $C_2Cl_3Br_3 = CCl_2Br.CClBr$ . *B.* Aus  $CCl_2.CClBr$  und Brom bei 100° an der Sonne (BESSON, *Bl.* [3] 11, 920). Beim Erhitzen von 188 g Acetyltetrachlorid mit 320 g Brom und 25 g  $AlCl_3$  auf 105° (neben etwas Dibromdichloräthan) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 501). — Campherartig riechende Krystalle, verlieren bei 200° Brom, verflüchtigen sich bei 235° (M.). Sublimiert in Prismen. Schmelzp.: 178—180° (unter Zersetzung).  $D^{15}$ : 2,44 (B.).

\* **Tetrachloridibromkohlenstoff**  $C_2Cl_4Br_2$ . 1) \***1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-Dibromäthan**  $CCl_2Br.CCl_2Br$  (S. 170). *B.* 202,5 g Tetrachloräthan werden mit 10 g  $AlCl_3$  gemischt, auf 70° erhitzt und mit Brom versetzt (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 180).

### 3. \* Derivate des Propan $C_3H_8$ (S. 170—174).

\* **Propylbromid**  $C_3H_7Br$ . 1) \***1-Brompropan**  $CH_3.CH_2.CH_2Br$  (S. 170).  $D^{15}$ : 1,3640.  $D^{65.5}$ : 1,3012. Magnetisches Drehungsvermögen: 6,89 bei 10,7° (PERKIN, *Soc.* 69, 1237). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 274. Ueber die Umwandlung in Dibrom-, Tribrom- und Tetrabrom-Propane mittels Brom und  $AlBr_3$  vgl. MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 273.

\* **Dibrompropan**  $C_3H_5Br_2$ . 1) \***1,2-Dibrompropan**  $CH_3.CHBr.CH_2Br$  (S. 171). *B.* Aus Propylchlorid oder Isopropylchlorid mit Brom und Eisendraht bei 100° (HERZFELDER, *B.* 26, 1260). — *Darst.* Man lässt unter langsamem Erwärmen auf 45—50° eine Lösung von 50 g wasserfreiem  $AlBr_3$  in 100 g trockenem Brom langsam zu einer Mischung von 246 g 1-Brompropan und 220 g Brom zufließen und erhält bei dieser Temperatur, bis die Bromdämpfe verschwunden sind (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). —  $D^{20}$ : 1,93326. Dispersion, Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 626, 646.

2) \***1,3-Dibrompropan, Trimethylenbromid**  $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$  (S. 171). *Reinigung:* Zur Befreiung von Propylenbromid behandelt man fractionirt mit Zinkstaub in Alkohol; das Propylenbromid wird hierbei viel leichter angegriffen, als das Trimethylenbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 59, 303). —  $Kp_{755}$ : 165,25°.  $D^{20}$ : 2,017.  $D^{15.5}$ : 1,987 (G.). Dispersion, Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 626, 646. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 273; 14, 189. Reines Trimethylenbromid giebt (entgegen den Angaben von WOLKOW und MENSCHUTKIN, *Z.* 30, 559; *B.* 31, 3070) nach GUSTAVSON (*C. r.* 128, 437) beim Zersetzen mit Zinkstaub und Alkohol reines propylenfreies Trimethylen.

\* **Tribrompropan**  $C_3H_3Br_3$  (S. 172). 1) \***1,1,2-Tribrompropan**  $CHBr_2.CHBr.CH_3$  (S. 172). *B.* Durch Einwirkung von in Brom gelöstem  $AlBr_3$  auf 1,2-Dibrompropan bei 20—25°, neben etwas 1,2,3-Tribrom- und 1,1,2,3-Tetrabrom-Propan (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). —  $Kp_{30}$ : 100—103°.  $Kp_{760}$ : 200—201° unter Abspaltung von etwas  $HBr$ .

3) \***1,2,3-Tribrompropan**  $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$  (S. 172). *B.* In kleiner Menge bei der Einwirkung von in Brom gelöstem  $AlBr_3$  auf 1,2-Dibrompropan neben viel 1,1,2-Tribrompropan und etwas 1,1,2,3-Tetrabrompropan (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). —  $Kp_{30}$ : 115—120°.  $Kp_{760}$ : 218—222°. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol (von 80%) entweicht Propylen (LESPIEAU, *Bl.* [3] 7, 260) neben etwas Allylbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 46, 159).

\*Tetrabrompropan  $C_3H_4Br_4$  (S. 172). 2) \***1,2,2,3-Tetrabrompropan**  $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$  (S. 172). *Darst.* Durch Addition von Brom an  $\alpha$ -Epidibromhydrin oder an Allen (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 252; vgl. auch REBOUL, A. Spl. 1, 232). — Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Schmelzpt.: 10—11°.  $Kp_{80}$ : 169—170°.  $D_0$ : 2,739.

3) \***Tetrabromglycid** (S. 172). Identisch mit 1,2,2,3-Tetrabrompropan (siehe den vorangehenden Absatz) (vgl. LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 252).

6) **1,1,2,3-Tetrabrompropan**  $CH_2Br.CHBr.CHBr_2$ . B. Durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  auf 1,2,3- oder auf 1,1,2-Tribrompropan (MOUNEYRAT, Bl. [3] 19, 807). Aus  $\beta$ -Epidibromhydrin und Brom (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 253). — *Darst.* Durch Erhitzen auf 50° von 1,1,2- oder 1,2,3-Tribrompropan mit in trockenem Brom gelöstem  $AlBr_3$  (MOUNEYRAT, C. r. 127, 276). — Erstarrt nicht bei -70°.  $Kp_{80}$ : 179—180°.  $D_0$ : 2,76 (L.).  $Kp_{17}$ : 138—140° (M.). Liefert beim Weiterbromiren ein 1,1,2,3,3-Pentabrompropan.

\*Pentabrompropan  $C_3H_3Br_5$  (S. 172). 3) \***1,2,2,3,3-Pentabrompropan**  $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$  (S. 172). B. Aus Tribrompropan  $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$  und Brom (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 265). —  $Kp_{20}$ : 166—168°.

4) **1,1,2,3,3-Pentabrompropan**  $CHBr_2.CHBr.CHBr_2$ . B. Durch Einwirkung von in Brom gelöstem  $AlBr_3$  auf 1,1,2,3-Tetrabrompropan (MOUNEYRAT, C. r. 127, 276; Bl. [3] 19, 809). —  $Kp_{17}$ : 165—175°.

Fluordibrompropan  $C_3H_3Br_2Fl$  =  $CH_2Br.CHBr.CH_2Fl$ . B. Aus Allylfluorid und Brom (MESLANS, A. ch. [7] 1, 385). — Flüssig.  $Kp$ : 158—159°  $D^{18}$ : 2,09.

\*Chlorbrompropan  $C_3H_5ClBr$  (S. 172). 1) \***Trimethylenchlorobromid**  $CH_2Cl.CH_2CH_2Br$  (S. 172). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht Aethyl-3-Chlorpropyläther (PERKIN, B. 27, 216).

\*Chlordibrompropan  $C_3H_5ClBr_2$  (S. 173). 4) \***Chlordibromhydrin**  $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$  (S. 173). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub entstehen Propylen und Allylchlorid (GUSTAVSON, J. pr. [2] 46, 157).

#### 4. Derivate der Butane $C_4H_{10}$ (S. 174—176).

\*Butylbromid  $C_4H_9Br$  (S. 174). 3) \***Tertiäres Butylbromid**  $(CH_3)_3CBr$  (S. 174). Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht fast ausschliesslich 1,2-Dibrom-Methylpropan.

4) **Secundäres Butylbromid, 2-Brombutan**  $CH_3.CH_2.CHBr.CH_3$ . B. Aus Butanol(2) und  $HBr$  (V. MEYER, MÜLLER, J. pr. [2] 46, 183). — Oel.  $Kp$ : 90—93°. Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht 2,3-Dibrombutan.

\*Dibrombutan  $C_4H_8Br_2$  (S. 174). 1) \***1,2-Dibrombutan**  $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$  (S. 174). B. Beim Erhitzen von 1-Chlorbutan mit Brom und Eisendraht auf 100° (HERZFELDER, B. 26, 1260). — *Darst.* Man stellt ein Gemisch von 1-Brombutan,  $\frac{1}{3}$  Vol. Brom und Wasser an die Sonne (REBOUL, [3] 7, 125). — Mit alkoholischem Kali entstehen  $C_2H_5.CBr:CH_3$  und  $C_2H_5.C:CH$ .

2) \***1,4-Dibrombutan**  $CH_3Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$  (S. 174).  $D_0$ : 1,8466.  $D^{18}_0$ : 1,8188 (DEMJEANOW, Z. 24, 354).

4) \***2,3-Dibrombutan**  $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$  (S. 174). B. Beim Erwärmen von 1- oder 2-Brombutan mit Brom und Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, J. pr. [2] 46, 180). — Wird von Natrium sehr schwierig angegriffen. Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol in  $HBr$  und Pseudobutylene (OTTO, MÜHLE, J. pr. [2] 51, 519).

5) \***1,2-Dibrom-2-Methylpropan**  $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$  (S. 174). B. Beim Erwärmen von 1- oder 2-Brom-Methylpropan mit Brom und Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, J. pr. [2] 46, 184). Aus  $(CH_3)_2C:CHBr$  und conc.  $HBr$  (REBOUL, Bl. [3] 7, 126). Beim Erhitzen von Isobutylchlorid oder Tertiärbutylchlorid mit Brom und Eisendraht auf 100° (HERZFELDER, B. 26, 1260). —  $Kp$ : 149,6°.  $D_0$ : 1,7675. Ausdehnung =  $1 + 0,00095566.t + 0,030753.t^2 + 0,0500821.t^3$  (THORPE, JONES, Soc. 63, 288). Wird von Natrium nur äusserst schwierig angegriffen. Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol (oder Essigsäure) in  $HBr$  und Isobutylene (OTTO, MÜHLE, J. pr. [2] 51, 519).

7. **1,3-Dibrombutan**  $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$ . B. Aus  $CH_2:CH.CH_2.CH_2(OH)$  oder  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$  und rauchender  $HBr$  (DEMJEANOW, Z. 24, 351). Aus Cyclobutan und rauchender  $HBr$  (PERKIN, Soc. 65, 962). — Flüssig.  $Kp$ : 174—175°.  $Kp_{20}$ : 71—72° (D., B. 28, 22).  $D_0$ : 1,829.  $D^{18}_0$ : 1,807. Liefert mit Zinkstaub und Alkohol Methylcyclopropan  $C_4H_8$ .

\*Tribrombutan  $C_4H_7Br_3$  (S. 174). 1) \***1,2,2-Tribrombutan**  $CH_3.CH_2.CBr_2.CH_2Br$  (S. 174). B. Aus  $C_2H_5.CBr:CH_2$  (REBOUL, *Bl.* [3] 7, 126) und Brom. — Kp: 214—218° (nicht unzersetzt).

3) \***1,1,2-Tribrom-2-Methylpropan**  $(CH_3)_2CBr.CHBr_2$  (S. 175). B. {Aus Isocrotylbromid  $(CH_3)_2C:CHBr$  und Brom (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89}; (ARIEF, *A.* 280 261). — Kp<sub>27</sub>: 121—124° (MASSOT, *B.* 27, 1227). Kp: 205—206°. D<sub>20</sub>: 2,0169 (A.).

5) **1,2,3-Tribrombutan**  $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2Br$ . B. Aus 1-Brombuten(2) und Brom in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 239). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>21</sub>: 113—114°. D<sub>0</sub>: 2,2195.

\*Tetrabrombutan  $C_4H_5Br_4$  (S. 175). 2) \***α-Tetrabromid, 1,2,3,4-Tetrabrombutan**  $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$  (S. 175). B. Aus Butadien(1,3) und Brom (DEMJEANOW, *Z.* 24, 349).

6) **1,2,2,3-Tetrabrombutan**  $CH_3.CHBr.CBr_2.CH_2Br$ . B. Aus Butadien(1,2) und Brom (NORTON, NOVES, *Am.* 10, 430). — Bleibt bei -17° flüssig.

S. 175, Z. 10 v. u. statt: „Hexabrompropan“ lies: „Hexabrombutan“.

1-Chlor-2,3-Dibrombutan  $C_4H_7ClBr_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_2Cl$ . B. Aus 1-Chlorbuten(2) und Brom in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 231). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 93—94° D<sub>0</sub>: 1,9478.

2,3-Dichlor-1-Brombutan  $C_4H_7Cl_2Br = CH_3CHCl.CHCl.CH_2Br$ . B. Aus 1-Brombuten(2) und Chlor in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 238). — Flüssig. Kp<sub>21</sub>: 87—88°. D<sub>0</sub>: 1,6302.

## 5. \*Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ (S. 176—177).

\*Amylbromid  $C_5H_{11}Br$  (S. 176). 1) \***Normales, 1-Brompentan**  $CH_3.(CH_2)_4.CH_2Br$  (S. 176). Dielectricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 386.

3) \***4-Brom-2-Methylbutan, Isoamylobromid**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Br$  (S. 176). B. Beim Erhitzen von Isoamylehlorid mit Brom und Eisendraht auf 100° (HERZFELDER, *B.* 26, 1261). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1.

8) **1-Brom-2,2-Dimethylpropan**  $(CH_3)_3C.CH_2Br$ . B. Aus dem entsprechenden Alkohol und HBr (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 361). — Flüssig. Kp: 108—109° (unter Zersetzung). D<sub>0</sub>: 1,2253. Liefert mit alkoholischem Kali Trimethyläthylen.

\*Dibrompentan  $C_5H_{10}Br_2$  (S. 176). 1) \***1,5-Dibrompentan**  $CH_2Br.(CH_2)_3.CH_2Br$  (S. 176). Kp: 208—214° (i. D.). D<sub>0</sub>: 1,724. D<sub>16,5</sub>: 1,7017 (DEMJEANOW, *Z.* 25, 674).

4) \***1,4-Dibrompentan, Methyltetramethylenbromid**  $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$  (S. 176). Liefert mit primären Aminen Pyrrolidine, mit aromatischen Aminen, deren o-Stelle substituiert ist, Derivate des 1,4-Diaminopentans und mit secundären Aminen quaternäre Ammoniumbromide  $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > NR_2Br$  (SCHOLTZ, FRIEMELT, *B.* 32, 848).

6) \***2,3-Dibrom-2-Methylbutan, Trimethyläthylenbromid**  $(CH_3)_2CBr.CHBr$ .  $CH_3$  (S. 177). B. Durch allmähliches Eintragen bei 50° von 189 g Brom in 100 g Dimethyläthylcarbinol (IPATJEW, *Z.* 27, 357). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom in 45 g 2-Methylbuten(2), verdünnt mit dem halben Vol. Aether (MICHAILENKO, *Z.* 27, 56). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 58—60°. Kp<sub>16</sub>: 64—66°. D<sub>0</sub>: 1,7005. D<sub>20</sub>: 1,5729. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und PbO Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd  $C_5H_{10}O$ . Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht  $(CH_3)_2C:CBr.CH_3$ . Giebt durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trimethyläthylen (IPATJEW, *Z.* 30, 292; *C.* 1898 II, 472).

8) **3,4-Dibrom-2-Methylbutan, Isopropyläthylenbromid**  $(CH_3)_2CH.CHBr$ .  $CH_2Br$ . B. Aus Isopropyläthylen und Brom (IPATJEW, *Z.* 30, 292; *C.* 1898 II, 472). — Kp<sub>10</sub>: 64—66°. D<sub>0</sub>: 1,7162 (J.). Kp<sub>20</sub>: 74—76° (BRAUN, *M.* 17, 218). Giebt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Isopropyläthylen.

9) **β-Dimethyltrimethylendibromid, 2,4-Dibrom-2-Methylbutan**  $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ . B. Beim Eintröpfeln unter Kühlung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure (mit 73% HBr) in 25 g Isopren (IPATJEW, *J. pr.* [2] 55, 2, 8). Aus 2-Methylbutadien(2,3) und Eisessig-HBr (I., *J. pr.* [2] 59, 522). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 74—75°. D<sub>0</sub>: 1,6969. Alkoholisches Kali spaltet in HBr und 2-Methylbutadien(1,3); daneben entsteht gem. Dimethylallyl-Aethyläther. Giebt durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trimethyläthylen (I., *Z.* 30, 292; *C.* 1898 II, 472).

10) **1,2-Dibrom-2-Methylbutan**  $CH_3.CBr(CH_2Br).CH_2.CH_3$ . B. Entsteht in geringer Menge neben  $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$  (s. d.) durch Eintröpfeln von Brom in Dimethyl-

äthylcarbinol bei 50° (IPATJEW, *Ж.* 27, 357). Aus 2-Methylbuten(1) und Brom in ätherischer Lösung (WASSILIEW, *Ж.* 30, 993; *C.* 1899 I, 775). — Kp: 172—174°. D<sup>21</sup>: 1,6638. Liefert beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>O und PbO Methyläthylacetaldehyd.

1) **1,3-Dibrom-2,2-Dimethylpropan, Pentaglykolbromid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>. *B.* Aus dem entsprechenden Pentaglykol (6 Mol.) und PBr<sub>3</sub> (etwas mehr als 5 Mol.) (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 58, 458). — Kp: 185—190°. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und 70%igem Alkohol in 1,1-Dimethyltrimethylen über.

\*Tetrabrompentan C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub> (*S.* 177). 1) \***Isoprentetrabromid, 2-Methyl-1,2,3,4-Tetrabrombutan** CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>).CHBr.CH<sub>2</sub>Br (*S.* 177 u. 133). *B.* Durch Bromiren von Isopren oder Isoprendibromid (TILDEN, *J.* 1882, 405; MOKIEWSKY, *Ж.* 30, 885; *C.* 1899 I, 590). — Beständige, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 155—160°.

2) **Pentaerythritetetrabromhydrin, 1,2,2,3-Tetrabrom-2,2-Dimethylpropan** C(CH<sub>3</sub>Br)<sub>4</sub>. *B.* Entsteht neben Pentaerythrittribromhydrin beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g PBr<sub>3</sub> erst 4 Stunden lang auf 100°, dann noch einige Zeit auf 150° (RAVE, TOLLENS, *A.* 276, 61). — *Darst.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° und dann 20-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Thl. Pentaerythrit mit 4 Thln. Brom (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 98). — Blättchen. Schmelzp.: 154—156°. Unlöslich in Eisessig, etwas löslich in Aether, leichter in beissem Alkohol. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Vinyltrimethylen.

3) **Bromid** C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Br. *B.* Aus C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (erhalten beim Erhitzen von salzsaurem 1,5-Diaminopentan mit AgNO<sub>3</sub>) und Brom (DEMJANOW, *Ж.* 25, 668). — Sechsheitige Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°.

\*Chlordibrompentan C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ClBr<sub>2</sub> (*S.* 177). 2) **3-Chlor-2,3-Dibrom-2-Methylbutan** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CClBr.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CCl.CH<sub>3</sub> und Brom (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 382). — Flüssig. Kp: 215—217° (nicht unzersetzt). Kp<sub>15</sub>: 95°. D<sup>15</sup><sub>4</sub>: 1,8153. n = 1,535 bei 19°.

## 6. \*Derivate der Hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (*S.* 177—179).

\*Hexylbromid C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br (*S.* 177). 4) **3-Brom-2,2-Dimethylbutan** (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.CHBr.CH<sub>3</sub>. *B.* Durch Sättigen von Pinakolinalkohol bei 0° mit HBr-Gas (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 467). — Krystalle. Schmelzp.: 24—25°. Kp: 132° (nicht unzersetzt). Beim Kochen mit festem Kali entstehen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH:CH<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Mit NH<sub>3</sub> entsteht nur (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

\*Dibromhexan C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (*S.* 177). 1) \***2,3-Dibromhexan** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CBr.CH<sub>3</sub> (*S.* 177). Kp<sub>12</sub>: 78° (WEIT, *B.* 30, 1494). Gibt, mit dem gleichen Gewicht alkoholischer KOH 12—15 Stunden gekocht oder 5—6 Stunden auf 70° erhitzt, ein Gemisch von Butylacetylen und Monobromhexylen (W.). Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol wie auch beim Erwärmen mit Natrium, in HBr und Hexylen (OTTO, MÜBLE, *J. pr.* [2] 51, 519).

2) \***2,5-Dibromhexan** CH<sub>3</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CH<sub>3</sub> (*S.* 178). *B.* Aus Methylbutylalcarbinol durch Einwirkung von HBr (SCHRAMM, *B.* 30, 637). — Gibt beim Erwärmen mit alkoholischem KOH Hexadien(2,4).

3) \***2,3-Dibrom-2-Methylpentan, Dimethyl-Aethyl-Aethylenbromid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CHBr.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (*S.* 178). *B.* Entsteht, neben C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CBr(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>Br).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und Tribromhexan, beim Erwärmen, anfangs auf 50—55°, später auf 35—40°, von 100 g Dimethylpropylcarbinol mit 162 g Brom (IPATJEW, *Ж.* 27, 368). — Kp<sub>16-17</sub>: 82—84°. D<sup>0</sup>: 1,6196. D<sup>20</sup><sub>2</sub>: 1,5838. Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 140° entsteht Aethylisopropylketon.

4) \***1,5-Dibromhexan** CH<sub>3</sub>.CHBr.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>Br (*S.* 178). *B.* Aus dem 1,5-Diphenoxylhexan mit HBr (SOLONINA, *Ж.* 30, 606; *C.* 1899 I, 25). — Kp<sub>20-25</sub>: 120—122°.

5) \***2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 178). *B.* Aus wasserfreiem Pinakon mit PBr<sub>3</sub> (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 444) oder HBr (bei 0° gesättigt) (THELE, *B.* 27, 455). — Lange, tetragonale Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 192° (WHEELER, *Am.* 20, 150). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht neben anderen Verbindungen (vgl. KONDAKOW, *J. pr.* [2] 59, 293) Tetramethyläthylen. Beim Erhitzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser auf 100° entstehen Pinakon und Pinakolin; ebenso wirkt Silberoxyd und Wasser. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Tetramethyläthylen, Dihexylen und Dimethylisopropylcarbinolacetat (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 54, 432). Wird von Brom leicht angegriffen und liefert 1,2,3,4-Tetrabrom-2,3-Dimethylbutan (W.).

6) \* **3, 4-Dibrom-2, 2-Dimethylbutan, Pseudobutyläthylenbromid**  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (S. 178). B. Aus Pseudobutyläthylen und Brom (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 472). — Bleibt bei  $-23^\circ$  flüssig. Siedet selbst im Vacuum nicht unzersetzt.

8) **1, 6-Dibromhexan**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Beim Erhitzen von Hexamethylen-diphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit conc. HBr auf  $150-160^\circ$  (SOLONINA, *B.* **26**, 2988; *Z.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). Beim Erhitzen von Hexandiol(1,6)-Diäthyläther (dargestellt durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Aethyl-3-Chlorpropyläther mit Natrium) mit rauchender HBr auf  $150^\circ$  (PERKIN, *Soc.* **65**, 597). — Kp:  $239-241^\circ$  (unter geringer Zersetzung) (S.). Kp<sub>20</sub>:  $135-137^\circ$  (P.). Natrium erzeugt Cyclohexan.

9) **1, 2-Dibrom-2-Methylpentan**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . B. Entsteht neben  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  u. s. w. aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATJEW, *Z.* **27**, 369). — Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf  $140^\circ$  entsteht Methylpropylacetaldehyd.

10) **2, 4-Dibrom-2-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 174 g Eisessig-HBr (mit 75 g HBr) in 28 g 2-Methylpentadien(2,3) (IPATJEW, *Z.* **27**, 400). — Flüssig. Kp<sub>13-14</sub>:  $78-79^\circ$ . D<sup>o</sup>: 1,5878.

11) **1, 3-Dibrom-3-Methylpentan**  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ . B. Durch Addition von HBr in essigsaurer Lösung an 3-Methylpentadien(1,2) oder an Aethyldivinyl  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 532). — Kp<sub>16</sub>:  $94-96^\circ$ . Mit alkoholischem Natrium entsteht Aethyldivinyl und gem. Methyläthylallyl-Aethyläther.

12) **3, 3-Dibrom-2, 2-Dimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2$ . B. Aus Pinakolin und PBr<sub>5</sub> (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 450). — Sehr flüchtige Krystalle. Schmelzp.:  $187^\circ$  (im zugeschmolzenen Röhrchen). Beim Erhitzen mit Wasser und  $\text{CaCO}_3$  auf  $100^\circ$  entsteht Pinakolin.

\* Tribromhexan  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$  (S. 178)

S. 178, Z. 22 v. o. statt: „ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ “ lies: „ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ “.

Ein Tribromhexan entsteht neben  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$  aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATJEW, *Z.* **27**, 369). — Kp<sub>16</sub>:  $125-135^\circ$ . D<sup>o</sup>: 1,9972.

\* Tetrabromhexan  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$  (S. 178).

S. 178, Z. 25 v. o. statt: „Griner, thèse“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] **26**, 336“.

2) \* **1, 2, 5, 6-Tetrabromhexan**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (S. 178). { Nach SABANEJEW (*Z.* **17** [2] 35) und GRINER } (*A. ch.* [6] **26**, 326) lässt sich das rohe Diallyltetrabromid durch Krystallisieren aus Aether oder  $\text{CHCl}_3$  in } orthorhombische, bei  $64-65^\circ$  und bei  $53-54^\circ$  } schmelzende Krystalle trennen. } — Das \* flüssige Tetrabromid von Cianician und Anderlini ist ein Gemenge (KRASSUSKY, *Z.* **25**, 621; *B.* **27** Ref., 199).

3) \* **2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CHBr})_4 \cdot \text{CH}_3$  (S. 178). a)  $\alpha$ -Derivat. B. Aus Hexadien(2,4) und Brom (SCHRAMM, *B.* **30**, 638). — Weisse, schwach campherartig riechende Nadelchen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.:  $180,5-181^\circ$ .

S. 178, Z. 16 v. u. statt: „Griner“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] **26**, 341“.

4) \* **Diisopropenyltetrabromid**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br}) \cdot \text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br}) \cdot \text{CH}_3$  (S. 178). B. Aus Diisopropenyl und Brom in der Wärme (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 490). Aus Tetramethyläthylenbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$  und Brom in Gegenwart oder Abwesenheit von Eisen (WHEELER, *Am.* **20**, 150). — Nadeln und körnige, derbe Prismen. Schmelzp.:  $139-140^\circ$  (W.). Schmelzp.:  $137-138^\circ$  (C.).

9) **1, 2, 3, 4-Tetrabromhexan**  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Entsteht neben einer isomeren flüssigen Verbindung aus Hexadien(1,3) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 403). — Prismen. Schmelzp.:  $91-92^\circ$ .

7) \* **Derivate der Heptane**  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (S. 179).

\* Heptylbromid  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$  (S. 179). 1) \* **Normalheptylbromid**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (S. 179). B. Durch Bromirung von Normalheptan aus amerikanischem Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — Kp<sub>70</sub>:  $93^\circ$ . D<sub>4</sub><sup>o</sup>: 1,1577. Giebt beim 25-stdg. Kochen mit dem gleichen Gewicht in Alkohol gelösten Kalis hauptsächlich Aethylheptyläther (WELT, *B.* **30**, 1494).

4) **Isoheptylbromid**. B. Durch Bromirung von Isoheptan aus amerikanischem Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — Kp<sub>70</sub>:  $83-84^\circ$ . D<sub>4</sub><sup>o</sup>: 1,1667.

\* Heptylenbromid  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (S. 179). 4) **1, 2-Dibromheptan**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Hepten(1) und Brom (WELT, *B.* **30**, 1495). — Kp<sub>15</sub>:  $105-107^\circ$ . Giebt beim längeren Erhitzen mit KOH und wenig Alkohol auf  $70^\circ$  Heptyliden und Monobromheptylen in ungefähr äquivalenten Mengen.

5) **1, 7-Dibromheptan, Heptamethylenbromid**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Heptamethylen-diphenyläther und HBr im zugeschmolzenen Rohr bei  $160-170^\circ$  (SOLONINA,

*K.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Kp: 254—256° (unter leichter Zersetzung). Kp<sub>20—25</sub>: 147—149°.

6) **2, 3-Dibrom-3-Aethylpentan** CH<sub>3</sub>.CHBr.CBr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Entsteht neben C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>Br und C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub> beim Erwärmen von 44 g Triäthylcarbinol mit 62 g Brom auf 40—45° (IPATJEW, *K.* 27, 373). — Flüssig. Kp<sub>20</sub>: 106—109°. D<sup>0</sup>: 1,5899. D<sup>18</sup>: 1,5671.

7) **1, 3-Dibrom-3-Aethylpentan** CH<sub>2</sub>Br.CH<sub>2</sub>.CBr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Anlagerung von HBr (in 45% iger essigsaurer Lösung) an 3-Aethylpentadien(1,2) (neben CH<sub>2</sub>Br.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 528). — Kp<sub>16</sub>: 109—110°. D<sup>0</sup>: 1,5799. Mit alkalischem Kali entsteht 3-Aethylpentadien(1,2) und gem. Diäthylallyl-Aethyläther.

**Heptabromheptan** C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>7</sub> = CH<sub>2</sub>Br.(CHBr)<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus 1-Bromheptan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* 26, 2437).

## 8. \* Derivate der Oktane C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (*S.* 179—180).

\* **Oktylbromid** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br (*S.* 179). 1) \* **Normaloktylbromid** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>Br (*S.* 179). — Kp: 200,3—202,3° (i. D.). D<sup>20</sup>: 1,1178. D<sup>22</sup>: 1,0732. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,03 bei 13° (PERKIN, *Soc.* 69, 1237).

3) **Isodibutylhydrobromid, 2, 4, 4-Trimethyl-2-Brompentan** (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.CH<sub>2</sub>.CHBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Isodibutylen und HBr (KONDAKOW, *K.* 28, 791). — Flüssig. Kp<sub>18</sub>: 62°. D<sup>0</sup>: 1,0634. D<sup>18</sup>: 1,0471.

\* **Dibromoktan** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (*S.* 179). 5) **1, 8-Dibromoktan, Oktomethylenbromid** BrCH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus Oktomethylen-diphenyläther und HBr (SOLONINA, *K.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Schmelzp.: 15—16°. Kp<sub>20—25</sub>: 150—161°. Kp: 270—272° (leichte Zersetzung).

6) **Diisobutylendibromid**. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom in Diisobutylen (MICHAILENKO, *K.* 27, 59). — Kp<sub>10</sub> zwischen 80° und 130° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit PbO und Wasser auf 145° in den Aldehyd (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CHO und ein Keton.

7) **Diisocrotylbromid, 2, 5-Dibrom-2, 5-Dimethylhexan** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Diisocrotyl durch Einwirkung von HBr (POGORZELSKY, *K.* 30, 977; *C.* 1899 I, 773). — Blättchen vom Schmelzp.: 68,5—69°; löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die Verbindung ist unbeständiger als das entsprechende Chlorid und verwandelt sich allmählich in eine dunkle Flüssigkeit von stechendem Geruch.

\* **Tetrabromoktan** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> (*S.* 180). 2) **2-Methyl-4, 5, 6, 7-Tetrabromheptan** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.CHBr.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus 2-Methylheptadien(4,6) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 401). — Bleibt bei —15° flüssig.

**Oktobromoktan** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>8</sub> = CH<sub>2</sub>Br.(CHBr)<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus 1-Bromoktan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* 26, 2437).

## 9. \* Derivate der Nonane C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (*S.* 180).

\* **Dibromnonan** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (*S.* 180). 2) **1, 9-Dibromnonan, Nonomethylenbromid** CH<sub>2</sub>Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus Nonomethylen-diphenyläther und HBr (SOLONINA, *K.* 30, 606; *C.* 1899 I, 26). — Kp<sub>20—25</sub>: 171—173°. Kp: 285—288° (unter HBr-Abspaltung).

**Tetrabromnonan** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>. **1, 2, 3, 4-Tetrabrom-2, 6-Dimethylheptan** CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus 2, 6-Dimethyl-Heptadien(1,3), gelöst in CCl<sub>4</sub>, und Brom (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2724). — Oel.

## 10. \* Derivate der Dekane C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> (*S.* 180).

**Monobromdekan** C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br. **Diisoamylhydrobromid**. *B.* Wie das entsprechende Hydrochlorid (s. S. 37) (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 54, 459). — Flüssig. Kp<sub>18</sub>: 99—101°. D<sup>0</sup>: 1,0420. D<sup>18</sup>: 1,0071.

\* **Dibromdekan** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>. 3) \* **Normal(?)-Dekylendibromid** s. *Hptw.* I, S. 123.

## 11. \* Derivate der Kohlenwasserstoffe C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (*S.* 180).

**Undekylendibromid, 1, 2-Dibromundekan** C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>Br. Kp<sub>18</sub>: 161° (JEFFREYS, *Am.* 22, 40).

## 14. \* Derivate der Kohlenwasserstoffe C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> (*S.* 180).

**Pentadekylbromid, 1-Brompentadekan** C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Br = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus

dem entsprechenden Alkohol und conc. HBr bei 120° (PANIC, *M.* 15, 12). — Schmelzpt.: 14—15°.

### 15. \* Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ (*S.* 180).

\* Cetenbromid  $C_{16}H_{32}Br_2 = C_{14}H_{29}.CHBr.CH_2Br$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Tetradekylacetylen und Bromhexadekylen (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2245).

## 2. \* Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ (*S.* 181—187).

### 1. \* Derivate des Aethylens $C_2H_4$ (*S.* 181—183).

\* Bromäthylen  $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$  (*S.* 181).  $n_D = 1,44622$  (CARRARA, *G.* 23 II, 4).  $KMnO_4$  oxydirt zu Aethanol (HÖSSLE, *J. pr.* [2] 49, 404).

\* Dibromäthylen  $C_2H_2Br_2$ . 1) \***1,1-Dibromäthen**  $CH_3:CBBr_2$  (*S.* 181). *B.* Entsteht als einziges Product bei der Reaction von 1,1,2-Tribromäthan mit Natriumäthylat (GRAY, *Soc.* 71, 1023). — Kp: 91—92°.

*S.* 181, *Z.* 18 v. u. statt: „A. 122“ lies: „A. 119“.

2) \***1,2-Dibromäthen**  $CHBr:CHBr = \begin{matrix} H.C.Br \\ | \\ Br.C.H \end{matrix}$  (GRAY, *Soc.* 71, 1023) (*S.* 182). *B.*

Bei der Vereinigung von Acetylen mit Brom, der Reduction von Acetylentetrabromid und der Addition von HBr zu Bromacetylen entsteht immer dasselbe *s*-Dibromäthylen, nie eine stereoisomere Verbindung (GRAY). — *Darst.* Durch Reduction von Acetylentetrabromid mit amalgamirten Al-Spähnen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] 58, 247). Ein auf 4—5° abgekühltes Gemisch von 300 g Acetylentetrabromid mit 150 g absolutem Alkohol wird allmählich mit 100 g Zinkstaub versetzt (Ausbeute: 69% der Theorie) (MOUREU, *Bl.* [3] 21, 99). — Kp: 110—112°. Liefert bei der Oxydation mit Ozon Tetrabromäthan  $CBBr_2.CH_2.Br$ , Dibromessigsäure, Dibromacetaldehyd und wenig Bromacetylbromid (SWARTS, *C.* 1899 I, 589).

\* Tribromäthylen  $C_2HBr_3 = CHBr:CBBr_2$  (*S.* 182). *B.* Durch Einwirkung von Anilin, Dimethylanilin oder alkoholischem  $NH_3$  auf Acetylentetrabromid (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] 58, 250). — *Darst.* In eine alkoholische Lösung von Acetylentetrabromid leitet man gut getrocknetes  $NH_3$ -Gas; unter gelinder Selbsterwärmung fallen Flocken von  $NH_4Br$  aus, nach deren Absetzen man die Flüssigkeit filtrirt und das Dibromid mittels Wassers ausfällt (E., N.). — Reagirt mit Brom unter Bildung von Pentabromäthan, mit Chlor liefert es Monochlortribromäthylen; wird durch Zink und Eisessig zu Acetylen reducirt; warme conc.  $H_2SO_4$  erzeugt Pentabromäthan, Salpetrigsäureanhydrid Mononitrobromäthylen.

\* Perbromäthylen, Tetrabromäthylen  $C_2Br_4 = CBr_2:CBBr_2$  (*S.* 182). *B.* Als einziges Product beim vorsichtigen Zusatz von Brom zu Acetylensilber, das unter Wasser suspendirt ist (NEF, *A.* 298, 334). — Schmelzpt.: 56°.  $Kp_{15}$ : 100°. Liefert bei der Oxydation mit Ozon Tribromacetylbromid (SWARTS, 1899 I, 588). Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat ein Gemisch von Bromessigester und Dibromvinyläther.

Fluorbromäthylen  $C_2H_2BrFl = CHBr:CHFl$ . *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Fluortribromäthan oder auf Difluordibromäthan (SWARTS, *R.* 17, 235). — Kp: 36,5°.  $D^{16,5}$ : 1,6939.  $n$ : 1,41765.

Fluordibromäthylen  $C_2HBr_2Fl$ . *B.* Aus Fluortribromäthan mittels alkoholischen Kalis oder aus Difluordibromäthan mittels Natriumäthylates (SWARTS, *R.* 17, 234). — Flüssigkeit von unangenehem Geruch.  $Kp_{746}$ : 90,3°.  $D^{17,5}$ : 2,29082.  $n^{17}$ : 1,49529. Bildet mit Alkohol eine bei 74,5° siedende Verbindung. Geht durch Sauerstoffaufnahme in Dibromessigsäurefluorid über.

Fluortribromäthylen  $C_2Br_3Fl = CBrFl:CBBr_2$ . *B.* Aus Fluortetrabromäthan mittels alkoholischen Kalis (SWARTS, *R.* 17, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 147,2°.  $D^{15}$ : 2,6699. Liefert bei der Oxydation mit Sauerstoff Pentabromfluoräthan, Dibromfluoracetylfluorid und Tribromacetylfluorid (SWARTS, *C.* 1899 I, 588).

Difluorbromäthylen  $C_2HBrFl_2 = CBrFl:CHFl$ . *B.* Aus Tribromdifluoräthan in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit Zinkstaub in einer Kältemischung (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht beständig; sehr beweglich; ausserordentlich flüchtig.  $D^0$ : 1,84337.  $n^0$ : 1,3846. Verbindet sich sehr energisch mit Brom unter Regeneration von Tribromdifluoräthan.

Difluordibromäthylen  $C_2Br_2Fl_2 = CBrFl:CBBrFl$ . *B.* Aus Tribromdifluoräthan mittels Natriumalkoholats (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht

unverändert; Geruch unangenehm.  $Kp_{771}$ : 70,5°.  $D^{20}$ : 2,31212.  $n^{20}$ : 1,45345. Verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff unter starker Wärmeentwicklung zu dem Fluorür des Dibromfluoracetyls (vgl. auch SWARTS, C. 1899 I, 588), mit Brom zu Tetrabromdifluoräthan; polymerisirt sich nicht.

**Trifluorbromäthylen**  $C_2BrFl_3 = CFl_2:CBrl$ . *B.* Aus Trifluordibromäthan durch Einwirkung von Natriumäthylat oder besser durch Einwirkung eines Gemisches von Kalium-Acetat und -Carbonat auf die alkoholische Lösung (SWARTS, C. 1899 II, 281). — Farbloses Gas, oxydirt sich energisch an der Luft und ruft dabei leicht Explosionserscheinungen hervor.  $Kp$ :  $-2,5^\circ$ .  $D^{18}$ : 1,89. Unlöslich in Wasser und  $H_2SO_4$ , leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Seine alkoholische Lösung hält sich in einer  $NO_2$ -bezw.  $CO_2$ -Atmosphäre.

*S. 183, Z. 12 v. o. statt: „A. 218“ lies: „A. 216“.*

\* **Chlortribromäthylen**  $C_2ClBr_3 = CClBr:CBrl_2$  (*S. 183*). *B.* Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Tribromäthylen. Durch Einwirkung von Chlor auf Pentabromäthan bei 200—205° (ELBS, NEUMANN, J. pr. [2] 58, 250). Entsteht beim Kochen von  $\beta$ -Dichlortribromäthan mit alkoholischem Kali neben Dichlordibromäthylen (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Farblose Nadeln. Schmelzpt.: 35°.  $Kp$ : 202° (S.). Liefert mit Chlor Monochlorpentabromäthan.

**Dichlorbromäthylen**  $C_2HCl_2Br$ . *B.*  $\beta$ -Dichlortribromäthan wird mit Zinkstaub und Alkohol reducirt (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Flüssigkeit, die bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt.  $Kp$ : 112—113°.  $D^{17,5}$ : 1,8764.  $n^{16}$ : 1,5190. Liefert durch Addition von Brom wieder  $\beta$ -Dichlortribromäthan.

\* **1,1-Dichlor-2,2-Dibromäthylen(?)**  $C_2Cl_2Br_2 = CCl_2:CBrl_2$  (?) (*S. 183*). *B.* Beim Erhitzen von  $CCl_2:CCl_2$  mit  $AlBr_3$  auf 100° bei Luftabschluss (BESSON, Bl. [3] 11, 920). — Schmelzpt.: 1—2°.  $Kp$ : 169—171°.  $D^{15}$ : 2,35. Ozon erzeugt  $COCl_2$  und  $C_2Cl_2Br_4$ .

**1,2-Dichlor-1,2-Dibromäthylen**  $C_2Cl_2Br_2 = CClBr:CClBr$ . *B.* Man kocht 5 Thle.  $\beta$ -Dichlortribromäthan mit der Lösung von 1 Thl. Kaliumhydrat in Alkohol eine Stunde und fällt mit Wasser (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt unter 0°.  $Kp_{765}$ : 172°.  $D^{17,5}$ : 2,3753.  $n^{16}$ : 1,5800. Liefert bei der Oxydation mit Ozon wahrscheinlich Chlordibromacetylchlorid.

**Trichlorbromäthylen**  $C_2Cl_3Br = CCl_2:CClBr$ . *B.* Entsteht neben  $C_2Cl_2Br_2$  beim Erhitzen von  $CCl_2:CCl_2$  mit  $AlBr_3$  auf 100° in einer Wasserstoffatmosphäre (BESSON, Bl. [3] 11, 919). — Bleibt bei  $-13^\circ$  flüssig.  $Kp$ : 145—148°.  $D^{15}$ : 2,05.

## 2. \* Derivate des Propylens $C_3H_6$ (*S. 183—185*).

\* **Monobrompropylen**  $C_3H_5Br$ . (*S. 183*). 1) \* **3-Brompropen, Allylbromid**  $CH_2:CH.CH_2Br$  (*S. 183*). *Darst.* Man sättigt Allylalkohol bei 0° mit Bromwasserstoff und kocht dann einige Stunden lang (JACOBI, MERLING, A. 278, 11). — Beim Kochen mit Benzol und Zinkstaub entstehen Normalpropylbenzol und Diphenylpropan, beim Kochen mit Toluol und Zinkstaub  $\alpha$ -Methylpropylbenzol und Ditolylpropan. Geschwindigkeit der Umsetzung mit primären aliphatischen Aminen: MENSCHUTKIN, B. 30, 2775.

2) \* **2-Brompropen, 2- oder  $\beta$ -Brompropylen**  $CH_3:CHBr.CH_3$  (*S. 183*). *B.* Aus 1,2-Dibrompropan mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung als Nebenproduct (SOLONINA, Z. 30, 826; C. 1899 I, 248). — Wird von  $KMnO_4$  zu Propanonol oxydirt (HÖSSLE, J. pr. [2] 49, 405).

3) \* **1-Brompropen, Iso- $\alpha$ -Brompropylen**  $CHBr:CH.CH_3 = \begin{matrix} CH_3.C.H \\ H.C.Br \end{matrix}$  (*S. 183*).

*B.* Aus 1,2-Dibrompropan mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung (SOLONINA, Z. 30, 826; C. 1899 I, 248). —  $n_D^{15}$ : 1,45536 (CARRARA, G. [2] 23, 5).

*S. 184, Z. 15 v. o. statt: „3-Brompropylen*  $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.C.Br \end{matrix}$  *lies: „1-Brompropen*  $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.C.Br \end{matrix}$  *“.*

\* **Dibrompropylen**  $C_3H_4Br_2$  (*S. 184*). 1) \* **2,3-Dibrompropen,  $\alpha$ -Epidibromhydrin**  $CH_2:CBrl.CH_2Br$  (*S. 184*). *B.* {Aus Tribromhydrin und festem Kali} (vgl. auch LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 234).

2) \* **1,3-Dibrompropen,  $\beta$ -Epidibromhydrin**  $CHBr:CH_2.CH_2Br$  (*S. 184*). Schmelzpt.:  $-52^\circ$ .  $Kp_{760}$ : 155—156°.  $D^0$ : 2,097 (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 236). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol entsteht hauptsächlich Propylen.

4) **1,1-Dibrompropen**  $CH_2.CH:CBrl_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 2,2,3-tribrombuttersaurem Natrium (VALENTIN, B. 28, 2664). —  $Kp$ : 125—126°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Allylen.

\* Tribrompropylen  $C_3H_3Br_3$  (S. 184). 1) \* *Propargyltribromid*  $CHBr: CBr: CBr$  (S. 184). B. Bei Einwirkung von KOH auf Allentetribromid (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 259). — Die Augen stark reizende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 89—90°.  $Kp_{20}$ : 110—112°.  $D_0$ : 2,510. Bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol entsteht Allylen (LESPIEAU, Bl. [3] 13, 629). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft.

Dasselbe (?) Tribrompropylen entsteht bei der Destillation von  $CHBr_2: CHBr: CHBr_2$  über festem Kali (LESPIEAU, Bl. [3] 7, 260. —  $Kp_{20}$ : 109—112°. Flüssig. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol von 80% entweicht Propin.

### 3. \* Derivate der Butylene $C_4H_8$ (S. 185).

\* Brombutylen  $C_4H_7Br$  (S. 185). 1) \* *2-Brombuten(2)*  $CH_3: CH: CBr: CH_3$  (S. 185). B. Aus 2,3-Dibrombutan und Phenolnatrium als Hauptproduct (SOLONINA, Z. 30, 826; C. 1899 I, 248). — Oxydation: HÖSSLE, J. pr. [2] 49, 405.

a) cis-Verbindung, Bromwasserstofferotonylen  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot Br \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot H \end{matrix}$ . B. Entsteht aus

Dimethylacetylen durch rauchende Bromwasserstoffsäure (J. WISLICENUS, SCHMIDT, C. 1897 II, 260). —  $Kp$ : 83,5—84,5°.  $D^{20}_4$ : 1,3152. Brechungsvermögen: BRÜHL, B. 29, 2906. Spaltet, frisch dargestellt, leicht Bromwasserstoff wieder durch alkoholisches Kali ab. Lagert sich durch Spuren von HBr im Licht zum geringen Theil in Monobrompseudobutylen um (W., S.).

b) trans-Verbindung, Monobrompseudobutylen  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot Br \\ | \\ H \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus Pseudo-

butylendibromür durch Aetzkali (J. WISLICENUS, SCHMIDT, C. 1897 II, 260). —  $Kp$ : 92° bis 93°.  $D^{20}_4$ : 1,3206. Brechungsvermögen: BRÜHL, B. 29, 2906. Spaltet, frisch dargestellt, nur schwierig HBr durch alkoholisches Kali bei Temperaturen bis 100° ab; erleidet aber beim Stehen im Licht durch Spuren von HBr (der sich bei der Destillation stets bildet) grösstentheils Umlagerung in Bromwasserstofferotonylen, dabei fällt der Siedepunkt auf 85—92° und die Zersetzbarkeit nimmt stark zu. Bei 140—150° liefert es mit alkoholischem Kali glatt Dimethylacetylen mit ca. 1,5% Aethylacetylen.

2) \*  *$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Aethyläthylen, 2-Brom-Buten(1)*  $CH_3: CBr: CH_2: CH_3$  (S. 185). B. Aus  $C_2H_5: CHBr: CH_2Br$  und alkoholischem Kali (REBOUL, Bl. [3] 7, 125). —  $D^{21}_4$ : 1,282. Verbindet sich mit conc. HBr bei 100° zu  $C_2H_5: CHBr: CH_2Br$  und wenig  $C_2H_5: CBr_2: CH_3$  (?) ( $Kp$ : 154—160°).

3) \* *1-Brom-2-Methylpropen, Isocrotylbromid*  $(CH_3)_2C: CHBr$  (S. 185). B. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von  $\alpha\beta$ -dibromisovaleriansaurem Natrium (MASSOT, B. 27, 1226; ARIFF, A. 280, 260). Aus 1,2-Dibrom-2-Methylpropan und Phenolnatrium (SOLONINA, Z. 30, 826; C. 1899 I, 248). —  $Kp$ : 98—99°.  $D^{23}_4$ : 1,320 (M.).  $Kp$ : 89—92° (S.).  $D^0$ : 1,3544.  $D^{16}_5$ : 1,3254 (POGORZELSKY, Z. 30, 979; C. 1899 I, 773). Verbindet sich leicht mit HBr zu  $(CH_3)_2CBr: CH_2Br$ . Liefert durch Einwirkung von Natrium Diisocrotyl.

4) *1-Brombuten(2), Crotylbromid*  $CH_3: CH: CH: CH_2Br$ . B. Aus Buten(2)-ol(1) durch  $PBr_3$  (CHARON, A. ch. [7] 17, 233). — Flüssig.  $Kp$ : 102—103°.  $D^0$ : 1,3119. Durch Einwirkung von Zinkstaub entsteht Oktadien(2,6), durch Erhitzen mit Kaliumformiat Butadien(1,3).

5) *Bromcyclobutan*  $CH_2 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CHBr$ . B. Aus Cyclobutanol und rauchender HBr (PERKIN, Soc. 65, 961). — Flüssig.  $Kp$ : 104°.

\* Dibrombutylen  $C_4H_6Br_2$  (S. 185). 3) *3,4-Dibrom-Buten(1)*  $CH_2Br: CHBr: CH: CH_2$ . B. Aus Butadien(1,3), gelöst in  $CHCl_3$ , und Brom bei —21° (GRINER, Bl. [3] 9, 218). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 74—75°. Wandelt sich bei 100° rasch in zwei isomere Dibrombutene um: Die  $\alpha$ -Form schmilzt bei 53—54° und siedet bei 92—93° unter 15 mm. Die  $\beta$ -Form ist flüssig ( $Kp_{20}$ : 70°) und entsteht in kleinerer Menge als die  $\alpha$ -Form.

\* Hexabrombutylen  $C_4H_2Br_6$  (S. 185). 2) \* *Diacetylenylhexabromid, 1,2,3,3,4,4-Hexabrombuten(1)*  $CBr_2: H: CBr_2: CBr: CHBr$ ? Ist der von SABANJEW als Hexabromtetramethylen beschriebene Körper. B. Entsteht nicht beim Einleiten von reinem Acetylen in Brom, dagegen besonders reichlich, wenn man das aus Acetylenkuper, welches vorher mit Kupferchlorid behandelt ist, entwickelte Gas in Brom leitet; vermuthlich verdankt es seine Entstehung dem Diacetylenyl, dessen Cu-Verbindung durch Oxydation des Acetylenkupfers gebildet ist (NOYES, TUCKER, Am. 19, 123). — Farblose, rhombische (BARTON), durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 183,5° (corr.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

4. \*Derivate der Amylene C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (S. 185—186).

\*Bromamylen C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br (S. 185). 7) **Brom-Trimethyläthylen, 3-Brom-2-Methylbuten (2)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CHBr. B. Bei allmählichem Eintragen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CHBr CH<sub>3</sub> in siedende, alkoholische Kalilauge (ІРАТЈЕУ, Ж. 27, 360). — Kp: 118°. D<sup>0</sup>: 1,3073. D<sup>17,7</sup>: 1,3063. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in HBr, 2-Methylbutadien(2,3) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

8) **1-Brom-2-Methylbuten(1)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CHBr. B. Aus 1,2-Dibrom-2-Methylbutan mit alkoholischem Kali (WASSILIEW, Ж. 30, 993; C. 1899 I, 775). — Kp<sub>767,7</sub>: 117—118°. D<sup>0</sup>: 1,2668. D<sup>20</sup>: 1,2423 (W.A.).

9) **Bromcyclopentan** CH<sub>2</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right.$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von mit HBr gesättigtem Cyclopentanol (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, A. 275, 324). — Flüssig. Kp: 136—138°. D<sup>1</sup>: 1,3720 (W<sub>1</sub>, H.).

\*Dibromamylen C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (S. 185). 4) **Vinyltrimethylen**  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH}$ . CHBr.CH<sub>2</sub>Br oder  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br} \end{array}$  (?). B. Aus Vinyltrimethylen (s. S. 26) und Brom

(GUSTAVSON, J. pr. [2] 54, 99). Beim Erhitzen des Glykols  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$  mit HBr (G.). — Kp: 185—190° (unter Zersetzung). Kp<sub>50</sub>: 105—108°. Wird durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 135—140° während 6 Stunden hauptsächlich in Ketopentamethylen verwandelt (GUSTAVSON, BURATOW, J. pr. [2] 56, 93).

5) **1,2-Dibromcyclopentan** CH<sub>2</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \end{array} \right.$ . B. Aus Cyclopentan und Brom, beide gelöst in CS<sub>2</sub> (GÄRTNER, A. 275, 332). — Oel. Kp<sub>45</sub>: 105—105,5°.

6) **Isoprendibromid** CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>).CHBr.CH<sub>2</sub>Br oder CH<sub>3</sub>.CBr(CH<sub>2</sub>Br).CH:CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>.C(CH<sub>2</sub>Br):CH.CH<sub>2</sub>Br (?). Darst. Rohisopren, in Aether gelöst, wird unter Kühlung mit Brom behandelt bis zur Einführung von 2 Atomen Brom, wobei keine HBr-Entwicklung eintritt. Man trennt durch Fractioniren im Vacuum vom gleichzeitig entstehenden Trimethyläthylenbromid (МОКІЕУСКУ, Ж. 30, 885; C. 1899 I, 590). — Unbeständige, stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>12</sub>: 90—94°.

**Tetrabromcyclopentan** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. B. Aus (1 Mol.) Cyclopentadien und (4 Atomen) Brom (KRÄMER, SPILKER, B. 29, 556). Aus Dibromcyclopentan und (2 Atomen) Brom (KR., SP.). — Flüssig. Im Vacuum unzersetzt destillierbar. D<sup>15</sup><sub>4</sub>: 2,5224. Wird von Brom bei 50° nicht verändert.

5. \*Derivate der Hexylene C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (S. 186).

\*Bromhexylen C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br (S. 186). 1) \***Monobromhexylen aus β-Hexylenbromid**. Giebt bei 14-stdg. Erhitzen mit KOH und wenig Alkohol auf 110° Methylpropylacetylen (WELT, B. 30, 1494).

3) **3-Brom-2-Methylpenten(2)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CHBr.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Entsteht neben wenig CHBr  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  beim Eintröpfeln des Hexylenbromids, welches aus Dimethylpropylmethan durch Einwirkung von Brom entsteht, in siedende, alkoholische Kalilauge (von 33%) (ІРАТЈЕУ, Ж. 27, 371; J. pr. [2] 53, 282). — Flüssig. Kp: 138—141°. D<sup>0</sup>: 1,2491. D<sup>18,5</sup>: 1,2268.

4) **3- (oder 4-) Brom-2-Methylpenten(3)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:CHBr.CH<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CBr:CH.CH<sub>3</sub> (?). B. Aus 14 g 2-Methylpentin(3) und 155 g Eisessig-Bromwasserstoffsäure (enthaltend 47% HBr) unter Kühlung (ІРАТЈЕУ, Ж. 27, 405). — Flüssig. Kp: 128—131°. D<sup>0</sup>: 1,227.

S. 186, Z. 17 v. o. statt: „1,2,3,4-Tetrabrom-5-Penten“ lies: „1,2,3,4-Tetrabrom-Hexen(5)“.

S. 186, Z. 20 v. o. statt: „Griner, thèse S. 78“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 382“.

6. \*Derivate der Heptylene C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (S. 186).

\*Bromheptylen C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Br (S. 186). 4) **Monobromheptylen**. B. Aus 1,2-Dibromheptan bei Einwirkung von alkoholischem KOH (WELT, B. 30, 1495). — Kp<sub>95</sub>: 99—101°. Wird von KOH nur sehr schwer angegriffen.

5) **1-Brom-3-Aethylpenten(2)** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>Br. B. Durch Anlagerung von HBr (in 45% iger, essigsaurer Lösung) an 3-Aethylpentadien(1,2) (ІРАТЈЕУ, J. pr. [2] 59,

528). —  $Kp_{10}$ : 50—53°.  $Kp$ : 152—154°.  $D_0^0$ : 1,2079. Bleibt beim Erhitzen mit 10%iger Pottaschelösung unverändert. Alkoholisches KOH giebt 3-Aethylpentadien(1,2) und einen ungesättigten Aether.

### 9a. Derivate der Hexadekylene $C_{16}H_{32}$ .

Bromhexadekylen  $C_{16}H_{32}Br$ . *B.* Beim Erwärmen auf 40—50° von Hexadekylenbromid  $C_{16}H_{32}Br_2$  mit stark verdünntem, alkoholischem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2245). — Oel.  $Kp_{18}$ : 198—200°. Beim Destilliren unter vermindertem Druck mit KOH entsteht Tetradekylacetylen  $C_{16}H_{30}$ .

## 3. \* Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ (*S.* 187—188).

### 1. \* Derivat des Acetylens $C_2H_2$ (*S.* 187).

\*Bromacetylen  $C_2HBr = CH:CBr = CHBr:C <$  (NEP, *A.* 298, 355) (*S.* 187).  $Kp$ : ca. —2°. Etwas löslich in Wasser, verdünnter  $HNO_3$ . Riecht wie Phosphor; giftig. Die Lösungen phosphoresciren Tage lang, indem durch den Luftsauerstoff langsame Oxydation eintritt (N). Vereinigt sich mit HBr zu symmetrischem Dibromäthylen  $CHBr:CHBr$  (GRAY, *Soc.* 71, 1027).

### 2. \* Derivate der Allylene $C_3H_4$ (*S.* 187).

1,3-Dibrompropin  $C_3H_2Br_2 = CBr:C.CH_2Br$ . *B.* Aus Tribrompropin  $CHBr:CBr:CH_2Br$  durch Einwirkung von KOH (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 269). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 52—55°.  $Kp_{30}$ : 73—74°.  $D^0$ : 2,137. Ammoniakalisches Kupferchlorür giebt einen grauen Niederschlag.

### 4. \* Derivate der Pentine $C_5H_8$ (*S.* 187).

Dibromcyclopenten  $C_5H_6Br_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen bei 15—20°, unter Umschütteln, von 2 At.-Gew. Brom, verdünnt mit 2 Thln. Ligröin, in die Lösung von Cyclopentadien in 2 Thln. Ligröin (KRÄMER, SPILKER, *B.* 29, 555). — Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 45—46°. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol.

*S.* 187, *Z.* 4 v. u. statt: „Griner, thèse *S.* 77<sup>a</sup> lies: „Griner, *A. ch.* [6] 26, 381<sup>a</sup>.

### 6. Derivate der Heptene $C_7H_{12}$ .

Hydrotropilidenhydrobromid, Bromcyclohepten  $C_7H_{11}Br$ . *Darst.* Hydrotropiliden wird mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff bis zur Lösung geschüttelt. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, das Bromid mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 728). — Farbloses, süßlich riechendes Oel, unbeständig gegen Permanganat.

## D. \* Jodderivate (*S.* 188—200).

### 1. \* Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ (*S.* 188—296).

#### 1. \* Derivate des Methans $CH_4$ (*S.* 189—190).

\*Methyljodid  $CH_3J$  (*S.* 189). *Darst.* Man trägt allmählich unter Kühlung gelben Phosphor in ein Gemisch aus 500 g Holzgeist und 200 g Jod ein und fügt später 1000 g Jod hinzu (IPATJEW, *J.* 27, 364).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niederer Temperatur (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 386). — Reguläre Krystalle, unter Atmosphärendruck bis +5° beständig.

\*Methylenjodid  $CH_2J_2$  (*S.* 189). *B.* Aus Diazomethan, gelöst in Aether, und Jod (PECHMANN, *B.* 27, 1889). —  $D^{12,2}$ : 3,3394.  $D^{15}$ : 3,3326.  $D^{22}$ : 3,2445. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,68 bei 12,2° (PERKIN, *Soc.* 69, 1237). Dispersion: MADAN, *P. Ch. S.* Nr. 193. Löst sehr leicht Phosphor auf (mehr als 1:1 bei gewöhnlicher Temperatur). Die hypothetische Verbindung  $CH_2$  konnte aus Methylenjodid weder durch Erhitzung auf 500° noch durch Behandlung mit Silberpulver gewonnen werden; es entstanden  $C$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  u. s. w. (SUDBOROUGH, *C.* 1897 II, 180).

\*Jodoform  $CHJ_3$  (*S.* 189). *B.* Bei der Elektrolyse von KJ in verdünntem Alkohol, während  $CO_2$  durch die Flüssigkeit geleitet wird (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 29 771, *Frdl.* I, 576). — *Darst.* Durch Elektrolyse einer Lösung von 60 g Jodkalium,

20 g Soda und 80 ccm Alkohol bei 60—65°, unter Einleiten von CO<sub>2</sub>; die Kathode ist mit Pergamentpapier zu umhüllen (FÖRSTER, MEVES, *J. pr.* [2] 56, 354; ELBS, HERZ, *C.* 1897 II, 695). — Hexagonale Tafeln aus Aceton (POPE, *Soc.* 75, 46.) D<sup>17</sup>: 4,008 (BEVERINCK, *Ch. Z.* 21, 853). 1 Thl. löst sich bei 17—18° in 67 Thln. Weingeist (von 90,5%), in 9 Thln. bei Siedehitze (VULPIUS, *B.* 26 Ref., 327). Zersetzung am Licht vgl.: KREMERS, KOCKE, *C.* 1898 II, 1280. Dieselbe geht bei Gegenwart von Silberpulver in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Bildung von Jodsilber und einer nicht näher festgestellten Verbindung quantitativ vor sich (FLEURY, *C.* 1897 II, 613). Jodoform giebt mit conc. Silbernitrat-Lösung CO und AgJ (v. STUBENRAUCH, *C.* 1898 II, 1285). Verhalten gegen Hg(CN)<sub>2</sub>: LONGI, MAZZOLINO, *G.* 26 I, 274. Vereinigt sich mit Eiweisskörpern zu fast geruchlosen Verbindungen, wenn man die Lösungen der Eiweisskörper mit einer Jodoformlösung bei Gegenwart eines Eiweissfällmittels versetzt und den Niederschlag auf höhere Temperatur (ca. 120° C.) erhitzt (KNOLL & Co., D.R.P. 95 580, *C.* 1898 I, 812).

Quantitative Bestimmung: GRESHOFF, *Fr.* 29, 209; 32, 361. Bestimmung in Jodoformgaze: SCHACHERL, *C.* 1897 I, 568.

*S.* 189, *Z.* 18 v. u. statt: „A. ch. [2] 22, 72<sup>ca</sup> lies: „A. ch. [2] 22, 172<sup>ca</sup>“.

*S.* 190, *Z.* 15 v. o. schalte ein hinter „vorsichtig“ . . . „über einer kleinen Flamme“.

*S.* 190, *Z.* 15 v. o. schalte ein hinter „scheidet sich“ . . . „wenn der Alkohol vertrieben ist“.

\* Jodkohlenstoff CJ<sub>4</sub> (*S.* 190). Zerfällt an der Sonne, schneller durch Erhitzen mit Silber, in Jod und C<sub>2</sub>J<sub>4</sub> (*S.* 56).

\* Chlorjodmethan CH<sub>2</sub>ClJ (*S.* 190). *B.* Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1 Mol.-Gew. NaJ + Holzgeist (HENRY, *Privatmittheil.*).

Trichlorjodmethan CCl<sub>3</sub>J. *B.* Beim Eintragen von AlJ<sub>3</sub> in ein Gemisch aus CCl<sub>4</sub> und CS<sub>2</sub> (BESSON, *Bl.* [3] 9, 179). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei -19°. Siedet gegen 42°, dabei theilweise in Jod und C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> zerfallend. Diese Spaltung wird schon in der Kälte durch Hg bewirkt. D<sup>17</sup>: 2,36.

## 2. \* Derivate des Aethans C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (*S.* 190—192).

\* Aethyljodid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (*S.* 190). *B.* Entsteht neben Jodoform und jodsauerm Natrium bei der Elektrolyse der Lösung von 20 g propionsaurem Natrium und 20 g KJ in je 20 ccm Wasser (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2436). Entsteht fast quantitativ durch Einwirkung von Aether auf gefrorenen Jodwasserstoff [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O + 2HJ = 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J + H<sub>2</sub>O] (COTTRELL, ROGERS, *Am.* 21, 64). — *Darst.*: WALKER, *Soc.* 61, 718. — Schmelzp. — 118° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). Kp<sub>756</sub>: 71,9—72° (C., R.). D<sup>25</sup>: 1,93015 (LINERARGER, *Am.* 18, 439). D<sup>11</sup>: 1,9574. D<sup>15</sup>: 1,9492. nd<sup>15,0</sup>: 1,5133 (C., R.). D<sup>64,3</sup>: 1,8698. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,1 bei 11° (PERKIN, *Soc.* 69, 1237).

Hydrat. *B.* Aus den Componenten bei niedriger Temperatur unter Druck (VILLARD, *J. ch.* [7] 11, 388).

*S.* 190, *Z.* 18 v. u. statt: „Beilstein“ lies: Rieth, Beilstein“.

\* Chlorjodäthan C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClJ (*S.* 191). 1) \* **1-Chlor-2-Jodäthan** CH<sub>2</sub>Cl.CH<sub>2</sub>J (*S.* 191). Schmelzp. — 15,6° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 19, 157).

## 3. \* Derivate des Propans C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (*S.* 192—193).

\* Propyljodid C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J (*S.* 192). 1) \* **Normalpropyljodid** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>J (*S.* 192). Molekulares Brechungsvermögen: 47,0 (EYKMAN, *R.* 12, 181).

*S.* 192, *Z.* 29 v. o. statt: „J. 1853“ lies: „J. 1854“.

\* Chlorjodpropan C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ClJ (*S.* 192). 3) **1,3-Chlorjodpropan** CH<sub>2</sub>Cl.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>J. *B.* Aus 1,3-Chlorbrompropan mit 1 Mol.-Gew. NaJ (HENRY, *Bl.* [3] 17, 93). — Flüssig. Kp: 170—172°. D<sup>20</sup>: 1,904.

## 4. \* Derivate der Butane C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (*S.* 193).

\* Butyljodide C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J (*S.* 193). 2) \* **Secundäres Butyljodid** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CHJ.CH<sub>3</sub> (*S.* 193). Liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 80° Butan, auf 160° und höher Propan (KLUGE, *A.* 282, 227).

4) \* **Tertiäres Butyljodid** (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CJ (*S.* 193). Liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 30° Butan, auf 150° Propan (KLUGE, *A.* 282, 227).

## 5. \* Derivate der Pentane C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (*S.* 193—194).

\* Amyljodid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>J (*S.* 193). 4) \* **4-Jod-2-Methylbutan, Isoamyljodid**

$(\text{CH}_3)_3\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  (S. 194). Liefert beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  auf  $140^\circ$  Butan (KLUGE, A. 282, 227).

6) \***2-Jod-2-Methylbutan**, *Dimethyläthylcarbinjodid*  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CJ}(\text{CH}_3)_2$  (S. 194). B. Aus 1,1-Dimethyltrimethylen und HJ (GUSTAVSON, POPPER, J. pr. [2] 58, 459).

7) \***1-Jod-2-Methylbutan**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{J}$  (S. 194). — Kp:  $146-147^\circ$ .  $\text{D}^{21}$ : 1,5068.  $[\alpha]_D$ :  $4,28^\circ$  (KONDAKOW, GOLDBERG, Z. 28, 807).

8) **1-Jod-2,2-Dimethylpropan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ . B. Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_2(\text{OH})$  und HJ (TISSIER, A. ch. [6] 29, 363). — Flüssig. Kp:  $127-129^\circ$  (unter Zersetzung).  $\text{D}^0$ : 1,0502.

## 6. \* Derivate der Hexane $\text{C}_6\text{H}_{14}$ (S. 194—195).

\***Hexyljodide**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$  (S. 194). 2) \***2-Jodhexan**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  (S. 194). Liefert beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  auf  $80^\circ$  Hexan, auf  $128^\circ$  Butan, auf  $225^\circ$  Propan (KLUGE, A. 282, 227).

7) \***2-Jod-2-Methylpentan**  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CJ}(\text{CH}_3)_2$  (S. 195). B. Bei 16-stdg. Erhitzen auf  $155^\circ$  von 4 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propylen-n-Buttersäure mit 0,3 g rothem Phosphor und 25 ccm HJ (D: 1,96) (JOHANNY, M. 15, 424). — Flüssig.  $\text{Kp}_{32}$ :  $80-83^\circ$ .

\***Dijodhexan**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$  (S. 195).

S. 195, Z. 25 v. u. statt: „Griner, thèse“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 329“.

2) **1,6-Dijodhexan**  $\text{CH}_3\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ . B. Beim Erhitzen im Rohr auf  $105-110^\circ$  von Hexamethylendiphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit HJ (SOLONINA, B. 26, 2988). — Schmelzp.:  $6-7^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

## 8. \* Derivate der Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ (S. 196).

\***Oktyljodid**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$  (S. 196). 1) \***1-Jodoktan**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  (S. 196).  $\text{D}^{16,5}$ : 1,3402.  $\text{D}^{21,0}$ : 1,2994. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,18 bei  $16,5^\circ$  (PERKIN, Soc. 69, 1237).

2) \***2-Jodoktan**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$  (S. 196). Liefert beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  auf  $125^\circ$  Butan (KLUGE, A. 282, 227).

4) \***2-Jod-2,4,4-Trimethylpentan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CJ}(\text{CH}_3)_2$  (S. 196). B. Aus Diisobutylene und bei  $0^\circ$  gesättigter HJ bei  $100^\circ$  (KONDAKOW, Z. 28, 792). —  $\text{Kp}_{15}$ :  $108-109^\circ$ .  $\text{D}^0$ : 1,1122.  $\text{D}^{17}$ : 1,0955.

## 10. \* Derivate der Dekane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (S. 196).

\***Dekyljodid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J}$  (S. 196). 2) **Diisoamylenhydrojodid**. B. Beim Erhitzen von Diisoamylen mit bei  $-20^\circ$  gesättigter HJ (KONDAKOW, Z. 28, 801). — Flüssig.  $\text{Kp}_{16}$ :  $114-116^\circ$ .  $\text{D}^0$ : 1,249.  $\text{D}^{14,5}$ : 1,2340.

## 11. \* Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (S. 196).

\***Cetyljodid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$  (S. 196).  $\text{Kp}_0$ :  $128^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1325).  $\text{D}^{20,4}$ : 1,0733. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 181; 14, 188.

## 2. \* Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ (S. 196—199).

### I. \* Derivate des Aethylens $\text{C}_2\text{H}_4$ (S. 196—197).

\***1,2-Dijodäthylen**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2 = \text{JHC} \cdot \text{CHJ}$  (S. 196). a) \***Feste Modification**

H.C.J  
J.C.H  
(KEISER, Am. 21, 265). Darst. Durch Einwirkung von Acetylen auf mit Alkohol übergossenes Jod (100 g Jod und 200 g Alkohol) (BILTZ, B. 30, 1207). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.:  $73^\circ$ ; riecht eigenthümlich. Leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen. Giebt beim Ueberleiten von Chlor symmetrisches Tetrachloräthan, beim Uebergießen mit Brom Tetrabromäthan, bei Behandlung mit alkoholischem Kali Acetylen und  $\text{C}_2\text{H}_2$  (NEP, A. 298, 342).

b) **Flüssige Modification** H.C.J  
H.C.J  
(?) . B. Ueber Jod wird bei  $140-160^\circ$  24 bis 36

Stunden lang Acetylen geleitet; das feste Jodid wird durch wiederholtes Ausfrieren und fractionirtes Schmelzen entfernt (KEISER, Am. 21, 263). — Farblose Flüssigkeit. Wird bei  $-21^\circ$  fest. Kp:  $185^\circ$ .  $\text{D}^{20}$ : 3,0625. Beim Stehen mit Jodwasserstoffsäure geht es langsam in das gewöhnliche Acetylenjodid vom Schmelzp.  $73^\circ$  über.

\* **Tetrajäodäthylen**  $C_2J_4 = CJ_2 \cdot CJ_2$  (S. 197). *B.* Beim Erhitzen von  $CJ_4$  für sich auf  $120^\circ$  oder durch Erwärmen von  $CJ_2$  mit Silberpulver und  $CS_2$  (MOISSAN, *Bl.* [3] 7, 746). Man tröpfelt langsam Wasser auf ein Gemisch aus 30 g Baryumcarbid (s. S. 24), 30 g Jod und 75—100 ccm Benzol (MOISSAN, *Bl.* [3] 7, 777). Neben Dijodacetylen, bei der Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid unter Wasser bei  $0^\circ$  (BILTZ, *B.* 30, 1204). Beim Erhitzen von Calciumcarbid mit Jod auf  $170-200^\circ$  (B.). Aus Dijodacetylen am Licht, wie auch beim Erwärmen für sich oder bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen (von je 2 g) mit 5 g Wasser im Rohr auf  $100^\circ$  (V. MEYER, PEMSEL, *B.* 29, 1411). Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf  $C_2J_2$  in alkoholischer Lösung (B.). — *Darst.* Vgl. Dijodacetylen (S. 57); das aus  $CaC_2$  und Jod erhaltene Rohproduct wird mit Toluol ausgekocht, die filtrirte siedende Lösung mit Jod bis zum geringen Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten krystallisirt Tetrajäodäthylen aus (B.). — Grosse Prismen (aus Aether). Citronengelbe, seidenglänzende, dünne Blättchen aus Toluol oder Eisessig. Schmelzp.:  $185^\circ$  (M.).  $192^\circ$  (corr.) (M.).  $187^\circ$  (M., P.).  $192^\circ$  (B.). Geruchlos, nicht flüchtig. Sublimirt in Tafeln. Sehr leicht löslich in  $CS_2$ , schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Wirkt antiseptisch. Dissociirt sich im Sonnenlicht in Jod und  $C_2J_2$  (NEF, *A.* 298, 341). Giebt beim Ueberleiten von Chlor Hexachloräthan, mit Brom erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade Hexabromäthan (B.).

**1-Brom-2,2-Dijodäthylen** (?)  $C_2HBrJ_2 = CHBr \cdot CJ_2$  (?). *B.* Aus Bromacetylen mittels ätherischer Jodlösung neben wenig Trijodbromäthylen (NEF, *A.* 298, 358). — Farbloses, schweres, angenehm süß riechendes Oel.  $Kp_{10}$ :  $104^\circ$ . An der Luft langsam sich bräunend. Wird durch alkoholisches Kali glatt in Dijodacetylen übergeführt.

**Bromtrijodäthylen**  $C_2BrJ_3 = CJ_2 \cdot CBrJ$ . *B.* Als Nebenproduct neben Dibromdijodäthylen (Hauptproduct) und Tribromjodäthylen beim Behandeln von Dijodacetylen mit Brom in Chloroform; ferner in geringer Menge (neben hauptsächlich Dijodbromäthylen) aus Bromacetylen mittels ätherischer Jodlösung (NEF, *A.* 298, 354, 360). — Gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.:  $135^\circ$ . Wird mittels alkoholischen Kalis in der Kälte glatt in Dijodacetylen übergeführt.

**1,1-Dibrom-2,2-Dijodäthylen** (?)  $C_2Br_2J_2 = CBr_2 \cdot CJ_2$  (?). *B.* Als Hauptproduct neben Trijodbromäthylen und Tribromjodäthylen beim Behandeln von Dijodacetylen (20 g in 40 ccm Chloroform) mit Brom (11,5 g in 12 ccm Chloroform) unter Kühlung mit Wasser (NEF, *A.* 298, 353). — Schwach gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.:  $95^\circ$ . Wird mittels Aetzkalkalien unter Bromspaltung wieder in das Dijodacetylen zurückverwandelt.

## 2. \* Derivate des Propylens $C_3H_6$ (S. 197—198).

\* **Jodpropylene**  $C_3H_5J$ . 2) \* **3-Jodpropen**, *Allyljodid*  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2J$  (S. 197). Einwirkung des Lichtes: CHARON, *C. r.* 128, 738.

S. 198, Z. 23 v. o. statt: „2,3-Dijodpropylen“ lies: „1,2-Dijodpropen“.

\* **Trijodpropylen**  $C_3H_3J_3$ . 1) \* **Jodallylenjodid**  $CH_3 \cdot CJ \cdot CJ_2$  (?) (S. 198). *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Dijodcrotonsäure mit Wasser auf  $130^\circ$  (BRUCK, *B.* 26, 844).

S. 198, Z. 24 v. u. statt: „2-Chlor-1-Jodpropylen“ lies: „2-Chlor-3-Jodpropen“.

S. 198, Z. 22 v. u. statt: „B. I, 237“ lies: „R. I, 237“.

S. 198, Z. 20 v. u. statt: „3-Chlor-1-Jodpropylen“ lies: „1-Chlor-3-Jodpropen“.

S. 198, Z. 13 v. u. statt: „ $C_3H_3JBr$ “ lies: „ $C_3H_3JBr_2$ “.

## 3 \* Derivate der Butylene $C_4H_8$ (S. 198).

\* **Jodbutylen**  $C_4H_7J$ . 1) \* **Crotyljodid**, **1-Jodbuten** (2)  $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2J$ . *B.* Aus Buten(2)-ol(1) durch rauchende HJ (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 240). —  $Kp_{50}$ :  $61-62^\circ$ .  $Kp$ :  $132-133^\circ$  (unter Zersetzung).  $D^{20}$ : 1,6823. — Geht beim Stehen in 6,7-Dijodokten(2) über.

2) **Jodcyclobutan**  $CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CHJ$ . *B.* Aus Chlorcyclobutan mit KJ + Holzgeist bei  $125^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 65, 964). — Flüssig.  $Kp$ :  $138^\circ$ .

**2,3-Dijod-Buten** (2)  $C_4H_6J_2 = CH_3 \cdot CJ \cdot CJ \cdot CH_3$ . *B.* Beim Stehen von Butin(2) mit Jod + Alkohol (PERATONER, *G.* 22 II, 89). — Tafeln. Schmelzp.:  $41,5^\circ$ .  $Kp_{22}$ :  $111^\circ$ .

## 4. \* Derivate der Amylene $C_5H_{10}$ (S. 198).

\* **Jodamylen**  $C_5H_9J$  (S. 198). 2) **1-Jod-1-Aethylcyclopropan**  $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} CJ \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Aethylidientrimethylen und HJ (+ Eisessig) bei  $0^\circ$  (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 106). —  $Kp_{35}$ :  $54^\circ$ .  $D^{20}$ : 1,588.  $D^{20}_0$ : 1,559.

3) **1<sup>1</sup>-Jodoäthylcyclopropan**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Eintragen bei 0° von (nicht ganz 1 Mol.) Vinyltrimethylen in bei 0° gesättigte Eisessig-Jodwasserstoffsäure (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 104). Man lässt 12 Stunden stehen. — Kp<sub>20</sub>: 57°. D<sup>0</sup>: 1,625. D<sup>20</sup>: 1,598. Beim Erwärmen mit alkalischem Kali entsteht Aethylidentrimethylen.

4) **Jodecyclopentan**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Man sättigt Cyclopentanol bei 0° mit HJ (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* 275, 324). — Oel. Kp.: 166—167° (corr.) (im CO<sub>2</sub>-Strom, unter geringer Zersetzung). D<sup>22</sup><sub>4</sub>: 1,6945. Alkoholisches Kali erzeugt Jodecyclopentan.

1,2-Dijod-Penten(1) C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CJ:CHJ. B. Aus Pentin(1), Jod und Alkohol (PERATONER, *G.* 22 II, 93). — Flüssig. Kp<sub>22</sub>: 130—133° (nicht ganz unzersetzt).

### 5. \* Derivate der Hexylene C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (S. 198—199).

\* Jodhexylen C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>J (S. 198). 4) **3-Jod-1-Methylcyclopentan**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Aus dem entsprechenden Alkohol, Jodwasserstoff, Jod und rothem Phosphor bei 100° (MARKOWNIKOW, *Z.* 31, 228; *C.* 1899 I, 1212). — Zersetzliche Flüssigkeit. Kp: 177—179° (corr.).

### 6. \* Derivate der Heptylene C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (S. 199).

\* Jodheptylen C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>J (S. 199). 2) **Suberyljodid, Jodecycloheptan**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ .  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHJ}$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° eines mit Jodwasserstoff-Gas gesättigten Gemisches aus Suberylalkohol C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O und Jodwasserstoffsäure (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 371). — Oel. Siedet nicht unzersetzt. D<sup>15</sup>: 1,572. Wird von Kupfer-Zink und Chlorwasserstoff zu Cycloheptan, von Jodwasserstoff oberhalb 200° zu Heptanaphthen reducirt. Kali erzeugt Suberylen C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.

### 7. \* Derivate der Oktylene C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (S. 199).

6,7-Dijodokten(2) C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>J<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH:CH.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.(CHJ)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Beim Stehen oder Erhitzen von 1-Jodbuten(2). Aus Oktadien(2,6) durch Jodaddition (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 241). — Nadeln; schmilzt beim schnellen Erhitzen auf 155° und sublimirt dann rasch.

### 8. \* Derivate der Nonylene C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> (S. 199).

\* Jodnonylen C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>J (S. 199). 3) **Campholenhydrojodid**. B. Durch Einleiten von Jodwasserstoff in Campholen bei höchstens 60° (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 343). — Kristallpulver. Schmilzt rasch erhitzt gegen 52°. Kalilauge spaltet in Jodwasserstoff und Isocampholen (s. S. 29). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° entsteht Hexahydroseudocumul. Beim Schütteln mit  $\frac{1}{3}$  Thl. Vitriolöl werden Hexahydroseudocumul und Dicumpholen (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>)<sub>2</sub> gebildet. Verbindet sich mit NOCl.  
*S. 199, Z. 19 v. o. statt: „C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>J<sup>4</sup> lies: „C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>J<sup>4</sup>.*

### 3. \* Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub> (S. 199—200).

#### I. \* Derivate des Acetylen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (S. 199).

\* Dijodacetylen C<sub>2</sub>J<sub>2</sub> = CJ:CJ = CJ<sub>2</sub>.C (NEF, *A.* 298, 341) (S. 199). B. Aus Tetrajodäthylen durch Behandeln mit Natriumäthylat oder mit alkalischem Kali (N.). Aus Tetrajodäthylen durch Zersetzung im Sonnenlicht (N.). Aus Acetylendijodid CHJ:CHJ durch alkalisches Kali in der Kälte neben Acetylen (N.). — *Darst.* Man giebt grobgepulvertes Calciumcarbid bei 0° in kleinen Portionen zu einer Lösung von 50 g Jod in einer concentrirten wässrigen Lösung von 25 g Jodkalium; nachdem Entfärbung eingetreten ist, fügt man, um das sich an Calcium bindende Jod nutzbar zu machen, eine warme Lösung von 35 g KJO<sub>3</sub> in 150 g Wasser zu, kühlt dann mit Eis und trägt nach Zusatz von etwas Salzsäure wieder Calciumcarbid bis zur Entfärbung ein; dann giebt man wieder etwas Chlorwasserstoff und darauf Calciumcarbid zu und abwechselnd so fort, bis Chlorwasserstoff nur noch eine minimale Gelbfärbung hervorruft. Das Rohproduct wird abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und darauf mit etwa dem

fünffachen Gewicht Wasser bei 100 mm Druck aus dem Wasserbade destillirt, wobei Dijodacetylen übergeht, Tetrajäädäthylen zurückbleibt (BILTZ, *B.* 30, 1202; DE CHALMOT, *Am.* 19, 877).

Spröde farblose Nadeln (aus Lignoïn), Schmelzp.: 78° (B.). 81° (N.). 82° (CH.). Leicht löslich, ausser in kaltem Lignoïn. Sehr flüchtig. Riecht widerlich. Der Dampf greift die Schleimbäute heftig an. Wirkt stark fäulnisswidrig, ist giftig (MEHERT, *A. Pth.* 41, 114; LOEW, *Z. B.* 37, 222). Beim Erwärmen auf dem Wasserbade sublimirt es ohne Rückstand. Am Licht wie auch beim Erwärmen für sich oder mit Wasser entsteht Tetrajäädäthylen. Verbrennt, namentlich in neutralen Lösungen, dagegen nicht in alkoholisch-alkalischer Lösung, langsam an der Luft zu CO und Perjäädäthylen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 80—100° unter gewaltiger Explosion in Jod und Kohlenstoff (N.). Wird von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ätherischer Lösung in Nitrotrijädäthylen umgewandelt (B.). Durch kalte rauchende HNO<sub>3</sub> entsteht Trijäädvinylnitrat (N.). Wird durch Chlor in Hexachloräthan, durch Brom in Tetra- und Hexabromäthan, durch Jod in Tetrajäädäthylen übergeführt (B.). Brom in Chloroformlösung liefert hauptsächlich C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Bei Einwirkung von concentrirter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in alkoholischer Lösung entsteht Tetrajäädäthylen. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Alkali entsteht Jodessigester und Jodorthoessigester.

## 2. \* Derivate der Allylene C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (S. 199—200).

\* Jodallylen C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>J. 1) \* *α*-Jodallylen, 1-Jodpropin CH<sub>2</sub>:C:CJ (S. 199). *B.* Beim Kochen von 2,3-dijodcrotonsaurem Silber mit Wasser (BRUCK, *B.* 26, 845).

# III. \* Nitroso- und Nitro-Derivate (S. 200—212).

## A. \* Nitrosoderivate (S. 200).

Allgemeines über die Existenz und Bildung wahrer aliphatischer Nitrosoverbindungen und Eigenschaften derselben: vgl. PILLOT, *B.* 31, 218.

### 1. Derivat des Propan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

2-Nitroso-2-Brompropan C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONBr = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.NO. *Darst.* Man löst 50 g Acetoxim in 500 ccm Wasser, giebt 60 g Pyridin hinzu und trägt dann bei 0° allmählich unter Schütteln 100 g Brom ein (PILLOT, *B.* 31, 454). — Leicht bewegliche, ultramarinblaue Flüssigkeit; erstarrt in festem CO<sub>2</sub> + Aether zu einer blauen, blättrigen Masse, die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt; K<sub>p<sub>26</sub></sub>: 12,5°, K<sub>p<sub>74</sub></sub>: 29°, K<sub>p<sub>161</sub></sub>: 41,5°, K<sub>p<sub>760</sub></sub>: ca. 83° unter merklicher Zersetzung. Riecht sehr stechend und unangenehm. Die farblosen Dämpfe greifen die Schleimbäute heftig an. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Stehen in Eis nach einiger Zeit unter Entfärbung; bei Zimmertemperatur verläuft diese Zersetzung sehr heftig.

### 2. Derivat des Hexans C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

2-Chlor-3-Nitroso-2,3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylennitrosochlorid C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ONCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.C(NO)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Tetramethyläthylen in alkoholischem concentrirtem Chlorwasserstoff mit einem geringen Ueberschuss von concentrirtem wässrigem NaNO<sub>2</sub> (THEILE, *B.* 27, 456). — Blaues, campherartig riechendes Pulver. Schmelzp.: 121° (nicht unzersetzt). Sublimirt unzersetzt. Verflüchtigt sich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Brechungsindices und Dispersion in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373; 26, 50. Zerfällt beim Kochen mit Wasser zum Theil in Tetramethyläthylen, Chlorwasserstoff und salpetrige Säure.

### 3. Derivat des Oktans C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

2,5-Dimethyl-2-Nitrosohexan C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NO).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Darst.* Man löst 5 g 2,5-Dimethyl-2-Nitrohexan in 50 ccm Aether, reducirt mit Aluminium-Amalgam und Wasser zum Hydroxylaminderivat und oxydirt das in verdünnter Schwefelsäure aufgenommene Rohproduct mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PILLOT, RUFF, *B.* 31, 457). — Derbe, prismatische, weisse Blättchen, die bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen; verdampft bei höherer Temperatur unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Aether, Benzol; ziemlich leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Säuren oder Alkalien. Riecht eigenthümlich, doch nicht unangenehm und wirkt nur im Dampfzustand auf die Schleimbäute ein. Löst sich in Eisessig und Benzol bei gewöhnlicher

Temperatur mit blauer Farbe; die unter guter Kühlung bereiteten Lösungen bleiben aber einige Minuten farblos. Die farblose Benzollösung enthält ihrem Gefrierpunkt zufolge den bimolekularen, die blaue Lösung den monomolekularen Körper (PILOTY, *B.* 31, 456).

Nitrosylchloridheptin  $C_7H_{12}.NOCl$  s. S. 28.

Nitrosylchloridnonin  $C_9H_{16}.NOCl$  s. S. 29.

Nitrosochlorid  $C_{10}H_{12}.NOCl$  s. S. 31.

## B. \* Nitroderivate (S. 200—212).

### I. \* Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ (S. 200—211).

Constitution:  $R.N < \overset{O}{\parallel} > ?$  (BRÜHL, *Ph. Ch.* 25, 629).

B. Nitroderivate entstehen durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  mit  $HNO_3$  (D: 1,075) im zugeschmolzenen Rohr auf  $130^\circ$  (KONOWALOW, *Z.* 25, 472; 26, 86). Aus mittleren, normalen Paraffinen entstehen durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure 1-Nitro- und 1,1-Dinitroderivate (WORSTALL, *Am.* 20, 202). Isoparaffine geben hauptsächlich tertiäre Nitroverbindungen (KONOWALOW, *Z.* 31, 57; *C.* 1899 I, 1063).

Höhere Nitroverbindungen können aus den niederen Homologen dargestellt werden. Lässt man z. B. 1,1,1-Dibromnitroäthan einige Tage mit Zinkmethyl stehen und giesst dann Wasser hinzu, so entsteht 2-Nitro-Methylpropan:  $CH_3.CBr_2.NO_2 + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.NO_2 + ZnBr_2$ . Dabei erfolgen aber gleichzeitig meist noch Reductionen (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 349); z. B.:  $CCl_3.NO_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = CH(NO_2)(C_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)Cl + C_2H_4 = CH_2.NO_2.C_2H_5 + 3Zn(C_2H_5)Cl + 2C_2H_4$ .

1,1-Dinitroparaffine  $R.CH(NO_2)_2$  bzw.  $R'.CH(NO_2)_2$  entstehen aus aliphatischen Ketonen  $R.CH_2.CO.CH_2R'$  durch Einwirkung von Salpetersäure (neben  $\alpha$ -Diketonen, Fettsäuren und Acyldinitrokohlenwasserstoffen) (FILEN, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 187).

Spec. Gew. und Brechungsindex der Nitroverbindungen sind grösser, das Brechungsvermögen und Zerstreuungsvermögen aber kleiner als bei den isomeren Nitriten (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 230).

Die Mononitroparaffine sind nach HANTZSCH und VEIT (*B.* 32, 607) echte Nitrokörper  $C_nH_{2n-1}.NO_2$ , ihre Salze dagegen leiten sich von Isonitrokörpern  $C_nH_{2n-1}.NO.OH$  ab; die Nitroparaffine können demnach als „Pseudo-Säuren“ (vgl. HANTZSCH, *B.* 32, 575) bezeichnet werden. Bei der Zersetzung der Salze durch ein Äquivalent Säure wird zunächst der freie Isonitro-Körper — durch Leitfähigkeitsbestimmung, „langsame Neutralisationsphänomene“ und Eisenchloridfärbung vorübergehend nachweisbar — abgeschieden, der sich dann zum echten Nitrokörper zurückisomerisirt. Bei Gegenwart von mehr Säure tritt weitergehende Zersetzung unter Bildung von Aldehyden bzw. Ketonen und Stickoxydul ein (vgl. NEF, *A.* 280, 267).

Primäre Nitroparaffine addiren bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew.  $NaOC_2H_5$  2 Mol.-Gew. Stickoxyd unter Bildung von Nitroalkylisonitraminen — zweibasischen Säuren, deren Anfangsglied  $CH_2(NO_2).N_2O_2H$  sehr unbeständig ist; die Homologen liefern zum Theil sehr beständige Salze. Durch Mineralsäuren werden sie in Nitrolsäuren übergeführt (W. TRAUBE, *A.* 300, 95, 106).

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff entstehen  $\beta$ -Alkylhydroxylamine (ED. HOFFMANN, V. MEYER, *B.* 24, 3528; KIRPAL, *B.* 25, 1714). Durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure liefern secundäre und primäre Nitroverbindungen Ketoxime bzw. Aldoxime (KONOWALOW, *Z.* 30, 960; *C.* 1899 I, 597).

Ueber Salze der Nitrolsäuren s. GRAUL, HANTZSCH, *B.* 31, 2854.

Pseudonitrole  $R_2C(NO).NO_2$ . Darst. Man lässt eine mit  $\frac{3}{4}$  Mol.-Gew.  $N_2O_4$  versetzte ätherische Lösung der Ketoxime eine Stunde in der Kälte und bei Lichtabschluss stehen (BORN, *B.* 29, 93; vgl. SCHOLL, *B.* 21, 508). Von  $CrO_3$  (+ Eisessig) werden die Pseudonitrole in Dinitrocarbäre übergeführt. Die Pseudonitrole sind als wahre Nitrosoverbindungen aufzufassen, vgl. PILOTY, *B.* 31, 452.

Reaction auf primäre und secundäre Nitroverbindungen. Man stellt durch Schütteln und Erwärmen mit wenig concentrirter Kalilauge ein Kaliumsalz dar, löst dieses in Wasser, überschichtet mit Aether, tröpfelt Eisenchlorid hinzu und schüttelt. Bei Gegenwart einer Nitroverbindung färbt sich der Aether roth (KONOWALOW, *B.* 28, 1851).

### I. \* Derivate des Methans $CH_4$ (S. 202—205).

\*Nitromethan  $CH_3.NO_2$  (S. 202). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Spec. Wärme: 28,75 Cal.; Neutralisationswärme: 7,0 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6]

30, 567). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 169,8 Cal. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 787. Addirt bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Stickoxydgas unter Bildung des sehr zersetzlichen und explosiven Salzes des Nitromethylisonitramins (W. TRAUBE, *A.* 300, 107). Einwirkung von Zinkmethyl: HANTZSCH, HILLARD, *B.* 31, 2065. Mit  $\text{NH}_3\text{O}$  und Kalilauge entsteht Methazonsäure. Mit Bromcyan und Aether entsteht Bromnitromethan (SCHOLL, *B.* 29, 2416). Nitromethan condensirt sich mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von alkoholischem Kali zu Kaliumsalzen  $\text{R.CH(OH).CHNO}_2\text{K}$ , welche beim Ansäuern Styrolderivate  $\text{R.CH:CH.NO}_2$  geben (THIELE, *B.* 32, 1293). Verhalten gegen substituirte aromatische Aldehyde vgl. auch: POSNER, *B.* 31, 656.

$\text{Na.CH}_2\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.OH}$ . *B.* Durch Fällen einer ätherischen Lösung von Nitromethan mit Natriumäthylat (V. MEYER, *B.* 27, 1601). — Explodirt heftig beim Erhitzen. Verliert im Vacuum langsam den Alkohol. Das essiccator-trockene Salz  $\text{NaCH}_2\text{O}_2\text{N}$  explodirt bei Berührung mit einer Spur Wasser (ZELINSKY, *B.* 27, 3407). Wird von verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ameisensaldehyd,  $\text{N}_2\text{O}$  und wenig  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NH}_3\text{O}$  zerlegt (NEF, *A.* 280, 273). In wässriger Lösung giebt bei  $0^\circ$  Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der allmählich gelb wird; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus Knallquecksilber (NEF; JONES, *Am.* 20, 33). Einwirkung von Benzoylchlorid: JONES, *Am.* 20, 25.

\* Methazonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (*S.* 203). *B.* Aus Nitromethan, gelöst in KOH, und  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  (SCHULTZE, *B.* 29, 2288). — Nadeln (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.:  $78-80^\circ$ . Explodirt bei starkem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  braun gefärbt. —  $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nadeln, verpufft heftig beim Erhitzen.

\* Methylazuroolsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  (*S.* 203). *B.* Beim Eintragen von 180 g Natriumamalgam in 4 g Dinitromethankalium, vertheilt in wenig Eiswasser (DUDEN, *B.* 26, 3009). Man giesst vom Quecksilber ab, säuert die Lösung mit eiskalter verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und extrahirt mit Aether. — Feine, gelbe Nadelchen. Verpufft gegen  $98^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

\* Dinitromethan  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$  (*S.* 203). *Darst.* Man trägt 2 Thle. Dibromdinitromethan in eine gekühlte Lösung von 3 Thln.  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 6 Thln. KOH in 6—8 Thl. Wasser ein, lässt einige Stunden stehen und kocht darauf kurze Zeit. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Kaliumsalz krystallisirt man zweimal aus Wasser um, suspendirt es dann in Eiswasser, fügt Aether hinzu und zersetzt das Salz durch Eintropfen von verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (DUDEN, *B.* 26, 3004). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Sehr unbeständig. Unzersetzt flüchtig mit Benzoldämpfen. Reagirt in wässriger Lösung sauer und besitzt Leitfähigkeit im Gegensatz zu Dinitroäthan (HANTZSCH, VERT, *B.* 32, 610, 624). Treibt  $\text{CO}_2$  aus Carbonaten aus. Natriumamalgam erzeugt Methylazuroolsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ . Das Silbersalz liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Dinitroäthan. Diazobenzolchlorid erzeugt Dinitromethanbisazobenzol.

$\text{NH}_4\text{.CHO}_4\text{N}_2$ . Feine hellgelbe Nadeln (aus Aether + Alkohol). Verpufft bei  $105^\circ$  (D.). Unbeständig. — \*  $\text{K.CHO}_4\text{N}_2$  bildet hellgelbe, glänzende, monokline Prismen. Explodirt heftig beim Erhitzen auf  $205^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $15^\circ$  in 43 Thln., bei  $100^\circ$  in 1,9 Thln. Wasser. —  $\text{Ba(CHO}_4\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ag.CHO}_4\text{N}_2$ . Glänzende, gelbgrüne Blättchen. Zersetzt sich bei  $135^\circ$ .

\* Trinitromethan, Nitroform  $\text{CHO}_3\text{N}_3 = (\text{NO}_2)_3\text{CH} = (\text{NO}_2)_2\text{C:NO.OH}$  (*S.* 203). *Darst.* Man versetzt alkoholisches Kali oder Kaliumäthylat tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan, zersetzt das ausfallende Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus (HANTZSCH, RINKENBERGER, *B.* 32, 631). — Nitroform löst sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe; durch viel Mineralsäure wird die Lösung entfärbt; die wässrige Lösung besitzt erhebliches Leitungsvermögen. Die Salze sind in festem Zustand wenig haltbar und verwandeln sich schliesslich in Nitrate.

Ammoniumsalz  $(\text{NO}_2)_2\text{C:NOONH}_4$ . Gelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei  $200^\circ$ . Giebt mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  ein flüssiges Additionsproduct. — Kaliumsalz  $(\text{NO}_2)_2\text{C:NOOK}$ . Gelbe Krystalle aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt bei  $97-99^\circ$ . — Quecksilbersalz  $\text{Hg}(\text{CO}_6\text{N}_3)_2$ . *B.* Analog dem Silbersalz (LÉY, KISSEL, *B.* 32, 1366). Farblose, anscheinend prismatische Krystalle (aus Aether); sehr leicht löslich in organischen Solventen. Elektrische Leitfähigkeit: L, K. Giebt mit Pyridin eine intensiv gelbe Doppelverbindung. — Silbersalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} = (\text{NO}_2)_2\text{CH.NO(OH)(OAg)}(?)$ . *B.* Durch anhaltendes Schütteln einer ätherischen Nitroformlösung mit feuchtem Silberoxyd. Krystallnadeln. Leicht löslich in Aether und zersetzlich. Giebt mit Jodmethyl Trinitroäthan.

\* Tetranitromethan  $\text{CO}_8\text{N}_4 = \text{C}(\text{NO}_2)_4$  (*S.* 203). Zerfällt mit alkoholischem Kali glatt in Nitroform und Aethylnitrat (HANTZSCH, RINKENBERGER, *B.* 32, 628).

\* **Trichlornitromethan**  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  (S. 203). Schmelzp.:  $-64,0^\circ$  (HAASE, B. 26, 1053)  $-69,2^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 19, 158). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214.

\* **Bromnitromethan**  $\text{CH}_2\text{BrNO}_2$  (S. 204). Darst. Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumnitromethan (dargestellt durch Vermischen der Lösungen von 10 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol und 3,5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und Trocknen des mit Aether gewaschenen Productes) in die Lösung von 22 g Brom in 100 g  $\text{CS}_2$  (SCHOLL, B. 29, 1824). Man fügt die eisgekühlte Lösung von 15 g Nitromethan in 786 g eines Barytwassers, das 23,7 g BaO im Liter enthält, zu 39 g mit Eisstücken überschichteten Broms, schüttelt tüchtig durch, entfärbt mit  $\text{SO}_2$  und destillirt die Lösung rasch ab. Die wässerigen Destillate werden wiederholt übergetrieben, bis sie kein Oel mehr abscheiden (Ausbeute: 18 g) (TSCHERNIAC, B. 30, 2588). —  $\text{Kp}_{749,5}^\circ$ :  $147,5-149,5^\circ$  (Tsch.)  $\text{Kp}_{715}^\circ$ :  $146^\circ$  (Sch.). Condensation mit Aldehyden: MAAS, C. 1899 I, 179.

\* **Bromdinitromethan**  $\text{CHO}_2\text{N}_2\text{Br} = \text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$  (S. 204). B. Durch Einwirkung von 25% iger Kallilauge auf 1,1,2-Tribrom-1,2,2-Trinitroäthan (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 653). — Ist in wässriger Lösung elektrolytisch dissociirt (HANTZSCH, VEIT, B. 32, 626). {Liefert mit Säuren Dibromdinitromethan} (WOLFF, B. 26, 2219).

\* **Dibromnitromethan**  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$  (S. 204). Darst. Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumbromnitromethan (dargestellt durch Eintragen von 1,6 g Natrium, gelöst in 32 g Alkohol, in die Lösung von 10 g Bromnitromethan in 50 g Alkohol und Waschen des Productes mit Aether) in die Lösung von 9,2 g Brom in 50 g  $\text{CS}_2$  (SCHOLL, B. 29, 1825). —  $\text{Kp}_{13}^\circ$ :  $58,5-60^\circ$ . Färbt die Haut roth.

\* **Dibromdinitromethan**  $\text{CO}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$  (S. 204). B. Entsteht neben Monobrombromsteinsäure, Fumarsäure und Oxalsäure beim Erwärmen von 1 Thl. Dibromlävulinsäure mit 4 Thln. conc.  $\text{HNO}_3$  (WOLFF, B. 26, 2217). Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von 2,4-Dibromcyclopentendion (1,3) mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 198). Entsteht wahrscheinlich neben Brompikrin bei der Bromkalkdestillation der Pikrinsäure, da sich dem rohen Brompikrin durch conc. Kallilauge Bromdinitromethankalium entziehen lässt (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 654). Aus Tribromtrinitroäthan,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$ , beim Erhitzen unter 50 mm Druck (Sch., Br.). — Schweres, gelbliches Oel; Schmelzp.  $+4-5^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}^\circ$ :  $78-80^\circ$  (ohne Zersetzung) (Sch., Br.). Erstarrt bei  $6^\circ$  krystallinisch. Schmelzp.:  $10^\circ$  (W.). Explodirt bei  $158^\circ$  (Sch., Br.). Liefert durch arsenigsäures Kalium Dinitromethankalium und durch alkoholisches Kali kaliummonobromdinitromethan (Sch., Br.).

\* **Tribromnitromethan**  $\text{CBr}_3\text{NO}_2$  (S. 204). Enthält in rohem Zustand wahrscheinlich Dibromdinitromethan, das nach der Gleichung:  $2\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{CaBr}_2 + 2\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_2$  entstanden ist, und sich ihm durch conc. Kallilauge als Bromdinitromethankalium  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{BrK}$  entziehen lässt (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 654). — Liefert mit KCN in alkalischer Lösung und in der Kälte neben Bromcyan symmetrisches Dikaliumtetranitroäthan (Sch., Br., B. 31, 647).

**Jodnitromethan**  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NJ} = \text{CH}_2\text{JNO}_2$ . Darst. Man versetzt eine Lösung von 3 g  $\text{CH}_2\text{J}_2$  in 20 cm Aether mit 5 g  $\text{AgNO}_3$  und einer Spur Jod, kocht  $\frac{3}{4}$  Stunden lang und lässt einige Stunden stehen (RUSSANOW, B. 25, 2636). — Stechend riechendes Oel. Unbeständig.  $\text{NaCHO}_2\text{NJ}$ . Pulver. Explodirt beim Erhitzen.

## 2. \* Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ (S. 205—205).

\* **Nitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$  (S. 205). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Drucke: 322,3 Cal. Spec. Wärme: 33,8 Cal. Neutralisationswärme: 10,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, A. ch. [6] 30, 570). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 787. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: DUROI, ASTON, C. r. 125, 240. Reagirt mit Formaldehyd unter Bildung von Nitropropylalkohol  $\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3$  und von Nitroisobutylenglykol  $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_3$  (HENRY, C. 1897 I, 741).

\* **Natriumsalz des Nitroäthans** (Natrium-Isonitroäthan). Beim Zersetzen des Na-Salzes mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt Spaltung in Acetaldehyd und  $\text{N}_2\text{O}$ . Daneben entstehen nur wenig  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3\text{O}$  und Essigsäure (NEF, A. 280, 267). Lässt man die verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  einwirken, so wird ein grosser Theil des Nitroäthans regenerirt (V. MEYER, B. 28, 203). Säuert man die Lösung des Natriumsalzes allmählich mit der berechneten Menge Salzsäure an, so wird das Nitroäthan durch Rückisomerisation des primär abgeschiedenen Isonitroäthans, welche durch Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar wird, quantitativ zurückerhalten; durch einen Ueberschuss von Salzsäure tritt Spaltung in Aldehyd und salpetrige Säure ein (HANTZSCH, VEIT, B. 32, 617). Natriumnitroäthan liefert mit Chloramcisensäureester Carbäthoxyäthylnitrolsäure, mit Phenylcarbon-

imid eine gelbe Verbindung, die mit Säuren bei 135—139° schmelzendes Nitroessigsäure-anilid liefert (MICHAEL, B. 29, 1796). Aus Natriumnitroäthan und Benzoylchlorid entstehen NaCl, Dibenzoylacethydrroxamsäure, Dibenzoylbenzohydroxamsäure und Benzoylacethydr-oxamsäure, ferner Benzoylbenzohydroxamsäure, Benzoesäure, sowie wenig Benzoyläthyl-nitrolsäure (Schmelzp.: 133°) und Aethylnitrolsäure (NEF, B. 29, 1219; JONES, Ann. 20, 1). — \* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).HgCl. Wird von verdünntem HCl in HgCl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und Acetaldehyd zer-legt (NEF).

\* Aethylnitrolsäure C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).NO<sub>2</sub> (S. 206). B. Aus Nitroäthyl-isonitraminalsalzen durch Zersetzen mit Mineralsäure (W. TRAUBE, A. 300, 108). — Darst. Man leitet circa 8 g N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ein Gemenge aus 15 g Methyläthylketon und 20 g HNO<sub>3</sub> (D: 1,4) ein und lässt 5 Stunden lang stehen (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 245). — Schmelzp.: 86—88° (B., TR.). Molekulare Leitfähigkeit (bei 0° und v<sub>32</sub>) μ = 0,14; K = 0,0000013; (bei 0° und v<sub>54</sub>) μ = 0,22; K = 0,0000015 (HANTZSCH, GRAUL, B. 31, 2863). Mit HCl-Gas und Aether entsteht salzsaures Acethydroximsäurechlorid (WERNER, BUSS, B. 28, 1282).

Die Aethylnitrolsäure liefert drei Reihen von Salzen: 1) rothe (erythronitrolsaure) Salze Me.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. — 2) farblose (leukonitrolsaure) Salze Me.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. — 3) gelbe, saure Salze Me.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (H., G., B. 31, 2854).

Die erythronitrolsauren Salze, CH<sub>3</sub>.C< $\begin{matrix} \text{N(OMe)} \\ \text{NO} \end{matrix}$ >O bezw. CH<sub>3</sub>.C< $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{matrix}$ >O (OMe) (?),

krystallisiren gut, sind sehr explosiv und unbeständig. Verdünnte Säuren regeneriren aus ihnen die farblose Aethylnitrolsäure; die aus den Silbersalzen entstehenden Ester sind farblos und liefern beim Verseifen wieder erythronitrolsaure Salze. In festem Zustande werden sie durch Wärme oder directe Belichtung in isomere, farblose (leukonitrolsaure) Salze von gleichem Molekulargewicht umgewandelt; die Umwandlung erfolgt auch in wässriger Lösung, aber weniger glatt, dabei findet allmählich Bildung von Nitriten statt. Bei der Spaltung durch Säuren entstehen Essigsäure und salpetrige Säure neben Hydroxylamin; Alkalien zerlegen in wenig Ammoniak, salpetrige Säure und Essigsäure. Die Reduction mit Natriumamalgam liefert neben salpetriger Säure Azauroisäure, sowie geringe Mengen Ammoniak. — K.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. B. Entsteht beim Versetzen einer absolut-alkoholischen, durch Kältemischung gekühlten Lösung von Aethylnitrolsäure mit der berechneten Menge Kaliumäthylat. Dunkelrothe, spießige oder blätterige Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. Hygroskopisch. — Ag.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Durch Umsetzung erythronitrolsauren Alkalies mit Silbernitrat zu erhalten. Blüthrothe, glänzende Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Cyankaliumlösung; sehr leicht zersetzlich unter Explosion.

Gelbe, saure Salze Me.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> entstehen aus 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Alkali in conc. alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur; sie zerfallen schon in festem Zustand in Erythrosalze und Aethylnitrolsäure. — NH<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 78° (unter Zersetzung). — K.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Citronengelbe Blättchen.

Die leukonitrolsauren Salze CH<sub>3</sub>.C(NO):NO<sub>2</sub>Me(?) entstehen aus den erythronitrolsauren Salzen durch Belichtung oder Wärme (auch in Lösung); sie können weder in die Erythrosalze umgewandelt, noch kann die ursprüngliche Nitrolsäure aus ihnen zurückgehalten werden. Die aus dem Silbersalz erhaltenen Ester sind ölig und bilden bei der Verseifung keine Nitrolsäure zurück. Bei der Spaltung durch Säuren liefern sie die gleichen Producte, wie die erythronitrolsauren Salze; bei der Spaltung durch Alkalien entsteht neben salpetriger Säure und Ammoniak primär Aldehyd; dieselben Producte treten bei der Reduction mittels Natriumamalgams auf. — K.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Farbloses, amorphes, wenig explosives Pulver, leicht löslich in Methylalkohol. Geht durch längeres Stehen, schneller beim Erwärmen der alkoholischen oder wässrigen Lösung, in Kaliumnitrit über.

\* Isoäthylnitrolsäure C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> von KISSEL (S. 206): vgl. GRAUL, HANTZSCH, B. 31, 2863, 2879.

\* Aethylazauroisäure (S. 206) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>.C< $\begin{matrix} \text{N.OH} & \text{OH.N} \\ & \text{N:N} \end{matrix}$ >C.CH<sub>3</sub> (HANTZSCH, GRAUL, B. 31, 2857). B. Entsteht bei der Reduction sowohl der freien Aethylnitrolsäure als auch der erythronitrolsauren und gelben sauren Salze mit Natriumamalgam (GRAUL, HANTZSCH, B. 31, 2874). Die Reduction mit Aluminiumamalgam liefert nur Spuren von Azauroisäure.

\* Dinitroäthan C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. 1) \*1,1-Dinitroäthan CH<sub>3</sub>.CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (S. 207). (Vgl. HANTZSCH, VEIT, B. 32, 610, 626.) B. Beim Eintragen unter Kühlung von Aethylnitrol-

säure in  $\text{HNO}_3$  (D: 1,14) (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 240). Aus Dinitromethan-Silber und  $\text{CH}_3\text{J}$  (DUDEK, B. 26, 3008). Entsteht neben anderen Verbindungen aus Methyläthylketon und  $\text{HNO}_2$ -haltiger  $\text{HNO}_3$  (B., Tr.). Neben Acetylpropionyl bei der Oxydation von Diäthylketon mit  $\text{HNO}_3$  (FILETI, PONZIO, J. pr. [2] 55, 192). Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon, Aethylpropylketon und Aethylisobutylketon mit  $\text{HNO}_3$  (F., P.). Aus Trinitroäthan durch Einwirkung von conc. Kalilauge (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 637). — Bei allmählichem Uebergiessen des Silbersalzes mit  $\text{CH}_3\text{J}$  entstehen Aethylnitrosäure, freies Dinitroäthan, Ameisinaldehyd und 2,2-Dinitropropan (NEF, A. 280, 282). Lässt sich nicht mit Methanal condensiren (HENRY, C. 1897 II, 338).

Dinitroäthanalkoholat (Dinitroäthanäthylestersäure)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{NO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ . B. In die alkoholische Lösung von Trinitroäthan wird Kaliumäthylat bis zur alkalischen Reaction eingetragen, das ausgeschiedene Salz mit Alkohol mehrere Stunden gekocht, und das dann beim Erkalten krystallisirende Salz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrere Stunden gekocht, und das dann beim Erkalten krystallisirende Salz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 637). — Gelbes schwach riechendes Oel. —  $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ . Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ . Allmählich entstehender Niederschlag.

Trinitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Methylmalonsäure mit höchst conc.  $\text{HNO}_3$  (FRANCHIMONT, R. 5, 282). Man trägt in die ätherische Lösung von Nitroformsilber Jodmethyl ein und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 637). — Würfelchen vom Schmelzp.:  $56^\circ$ . Leicht flüchtig, sogar mit Chloroform-Dämpfen, von stark reizendem Geruch, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht in den übrigen Solventien. Liefert mit Kalilauge Dinitroäthanalkalium und Kaliumnitrat.

s-Tetranitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{N}_4 = \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2$ . B. Das Dikaliumsalz wird erhalten durch Einwirkung von Cyanalkalium auf Brompikrin in alkoholischer Lösung in der Kälte. Die freie Säure ist nicht darstellbar, sondern man erhält beim Ansäuern und Ausschütteln mit Aether Zersetzungsprodukte (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 647). — *Kaliumsalz*:  $\text{K}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{N}_4$ . Glänzende, gelbe, prismatische Krystalle (aus wässrigem Methylalkohol) meist mit violetter Oberflächenschimmer. Explodirt bei  $270-275^\circ$  und durch Schlag; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Methylalkohol, in Alkohol und in Eisessig. Durch Brom entsteht bei Gegenwart von Wasser in der Eiskälte Tribromtrinitroäthan  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ ; intermediär bildet sich ein Oel (s-Dibromtetranitroäthan?) —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{N}_4$ . Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

Chlornitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}$ . 1) **1,1-Chlornitroäthan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{NO}_2$ . B. Durch Chlor (in  $\text{CCl}_4$ -Lösung) aus alkalischer Nitroäthanlösung (HENRY, C. 1898 I, 192). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{755}$ :  $124-125^\circ$ .  $\text{D}^{25}$ : 1,247; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Verbindet sich mit Aldehyden.

2) **1,2-Chlornitroäthan**  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ . B. Man lässt Nitroäthylalkohol auf  $\text{PCl}_5$  unter Kühlung auftropfen, versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether (HENRY, C. 1899 I, 1154). — *Darst.* Man erwärmt Aethylenchloridjodid mit Silbernitrit im Sandbade unter Rückfluss (HENRY, C. 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geschmack,  $\text{Kp}_{755}$ :  $105^\circ$ .  $\text{Kp}$ :  $173-174^\circ$ .  $\text{D}^7$ : 1,405. Unlöslich in Wasser. Condensirt sich nicht mit Formaldehyd. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin und Chloressigsäure.

Tribromtrinitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}_3 = \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ . B. Aus s-Tetranitroäthanalkalium durch Brom bei Gegenwart von Wasser in der Kälte (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 649). — Weisses Krystallpulver aus Aether durch Ligroin. Schmelzp.: nach der Art der Erhitzung  $124-140^\circ$ , da schon bei  $100^\circ$  Brom abgespalten wird. Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Wird von den meisten Lösungsmitteln in der Hitze zersetzt; ist gegen heisse rauchende  $\text{HNO}_3$  sehr beständig. Ätzende und kohlen-saure Alkalien, auch  $\text{NH}_3$  wirken heftig ein unter Bildung gelber, krystallinischer, zum Theil explosiver Salze. Bei der Destillation unter 50 mm Druck entstehen: Dibromdinitromethan, Tribromnitroäthylen und ein krystallinisches Product, wahrscheinlich Dibromdinitroäthylen  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$  (?). Durch conc. Kalilauge entsteht neben Brompikrin (?) Bromdinitromethanalkalium; durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird Tetranitrodikaliumäthan zurückgebildet.

Pentabromnitroäthan (?)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{NBr}_5 = \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\cdot\text{CBr}_3$ . B. Aus Tribromnitroäthylen durch Brom bei  $100^\circ$  (SCHOLL, BRENNISEN, B. 31, 652). — Krystallisirt aus Ligroin oder Chloroform. Schmelzp.:  $147^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

1,1-Jodnitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ} = \text{CH}_3\cdot\text{CHJ}\cdot\text{NO}_2$ . Scheint sich aus Nitrobromäthan und JNa in Methylalkohol zu bilden, lässt sich aber wegen Zersetzlichkeit nicht isoliren (HENRY, C. 1897 II, 338).

Aethylennitrosit  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$  (?). B. Aus Aethylen und  $\text{N}_2\text{O}_4$  beim Durchleiten durch Aether (DEMJANOW, C. 1899 I, 1064). — Glänzende, nadelförmige,

pseudomonokline Krystalle. Schmelzp.: 116—117° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Reduction mit Sn + HCl giebt Aethylen-diamin.

### 3. \* Derivate des Propans $C_3H_6$ (S. 208—209).

\* Nitropropan  $C_3H_7O_2N$ . 1) \***1-Nitropropan**  $CH_3CH_2CH_2NO_2$  (S. 208). —  $D_{12}$ : 1,009.  $D_{16,5}$ : 0,9999 (PAUWELS, C. 1898 I, 193). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214.

\* Propylnitrolsäure  $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(NO_2)$  (S. 208). B. Aus Amylketopseudonitrol durch Kalilauge von 10% (PONZIO, J. pr. [2] 59, 496). — Nadeln (aus Petroläumäther). Schmelzp.: 66°.

2) \***2-Nitropropan**  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$  (S. 208). B. Bei 5-tägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl mit 1,1-Bromnitroäthan (BEWAD, J. pr. [2] 48, 352). Man zerlegt das Product durch Wasser. Findet sich auch unter den Einwirkungsproducten von 1,1-Dibromnitroäthan auf  $Zn(CH_3)_2$  (B.). — Kp: 117—120°.  $D^{20}$ : 1,024.

3) \***Isonitropropan**  $C_3H_7O_2N$  (S. 208) ist zu streichen (vgl. BEWAD, Z. 24, 125); s. Isopropylnitrit Hptw. S. 322 und Spl. dazu.

\* Pseudopropylnitrol  $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)(NO) \cdot CH_3$  (S. 208). B. {Beim Eintragen von (3 Mol.)  $NO_2$  in die Lösung von 1 Thl. Acetoxim (4 Mol.) . . . Aether (SCHOLL, B. 21, 508), SCHOLL, LANDSTEINER, B. 29, 89). — Wird durch  $NH_3O$ , KSH oder  $(NH_4)_2S$  in Acetoxim übergeführt.

\* Dinitropropan  $C_3H_6O_4N_2$ . 1) \***1,1-Dinitropropan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2)_2$  (S. 209). B. Aus Dinitromethan-Silber und  $C_2H_5J$  (DUDEK, B. 26, 3008). Bei der Oxydation von Dipropylketon oder Aethylpropylketon mit  $HNO_3$  (FILETI, PONZIO, J. pr. [2] 55, 193). Aus Amylketopseudonitrol durch Erhitzen oder durch Einwirkung von  $N_2O_4$  (PONZIO, J. pr. [2] 59, 495).

2) \***2,2-Dinitropropan**  $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$  (S. 209). B. Aus Dinitroäthan-Silber und  $CH_3J$  neben anderen Producten (NEF, A. 280, 285).

3) **1,3-Dinitropropan**  $CH_2 \cdot (CH_2)(NO_2)_2$ . B. Aus 1,3-Dijodpropan und  $AgNO_2$  (KEPPLER, V. MEYER, B. 25, 1710). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Sehr unbeständig. — Na.  $C_3H_5O_4N_2$ . Explodirt heftig beim Erhitzen.

Chlornitropropan  $C_3H_6O_2NCl$ . 1) **1,1-Chlornitropropan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl(NO_2)$ . B. Durch Einwirkung von Chlor auf primäres Nitropropan in alkalischer Lösung (HENRY, C. 1898 I, 193; PAUWELS, C. 1898 I, 194). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{761}$ : 141—143°.  $D_{15}$ : 1,205 (H.).  $Kp_{761}$ : 141—145° (P.).

2) **1-Chlor-2-Nitropropan**  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 2-Nitro-Propanol(1) und  $PCl_5$  (HENRY, C. 1897 I, 741; 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{46}$ : 94°. Kp: 172—173°.  $D_{18}$ : 1,2.

3) **2-Chlor-1-Nitropropan**  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2(NO_2)$ . B. Aus 1-Nitropropanol(2) und  $PCl_5$  (HENRY, Bl. [3] 13, 1000; C. 1898 I, 193). — Flüssig.  $Kp_{748}$ : 172°.  $D^{15}$ : 1,2361.

4) **3-Chlor-1-Nitropropan**  $CH_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 3-Chlor-1-Jodpropan, gelöst in Aether, und  $AgNO_2$  (HENRY, Bl. [3] 15, 1225; 17, 93; C. 1898 I, 193). — Kp: 197° (nicht ganz unzersetzt).  $Kp_{40}$ : 115—116°.  $D^{20}$ : 1,267. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

5) **2-Chlor-2-Nitropropan**  $CH_3 \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitropropan durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung. (HENRY, C. 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{758}$ : 133—134°.  $D_{16}$ : 1,179. Unlöslich in KOH.

Chlorpropylpseudonitrol  $C_3H_5O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 128 g flüssigem  $NO_2$  in die Lösung von 20 g Chloracetoxim in 400 g Aether (SCHOLL, MATTHAIPOULOS, B. 29, 1554). Man lässt 3 Stunden in der Kälte stehen. — Sehr unbeständiges, blaues Oel.

1-Chlor-2,2-Dinitropropan  $C_3H_5O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$ . B. Durch allmähliches Eintragen bei 35° der Lösung von 7 g  $CrO_3$  in Eisessig in die Lösung von Chlorpropylpseudonitrol  $CH_2Cl \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$  [bereitet aus 20 g Chloracetoxim] in 100 g Eisessig (SCHOLL, MATTHAIPOULOS, B. 29, 1554). Man gießt in Wasser, neutralisirt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Kp: 200—202° (nicht unzersetzt).  $Kp_{15,4}$ : 103—105°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1,1,1,2-Tetrachlor-3-Nitropropan  $C_3H_5O_2NCl_4 = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CCl_3$ . B. Aus  $PCl_5$  und Trichlornitroisopropylalkohol (HENRY, C. 1898 I, 193). — Dicke Flüssigkeit von scharfem brennendem Geschmack.  $Kp_{28}$ : 108—109°.  $Kp_{767}$ : 199—200°.  $D_{11}$ : 1,58.

\* **Bromnitropropan**  $C_3H_6O_2NBr$ . 2) \* **2,2-Bromnitropropan**  $CH_3.CBr(NO_2).CH_3$  (S. 209).  $K_{p712}$ : 151—153°.  $D^{20}$ : 1,6562 (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 354). Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 419.

**1,2,3-Tribrom-3-Nitropropan**  $C_3H_4O_2NBr_3 = CH_2Br.CHBr.CHBr(NO_2)$ . B. Aus 3,3-Bromnitropropan mit Brom (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1708). — Nicht flüchtiges Oel.

**Tetrabrom-1,3-Dinitropropan**  $C_3H_2O_4N_2Br_4$ . B. Bei abwechselndem Versetzen einer wässrigen Lösung von Natrium-Dinitropropan mit Bromwasser und verdünnter Natronlauge (KESSLER, V. MEYER, *B.* 25, 1713). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether.

#### 4. \* Derivate der Butane $C_4H_{10}$ (S. 209—210).

\* **Nitrobutan**  $C_4H_9O_2N$ . 2) \* **2-Nitrobutan**  $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_3$  (S. 209). B. Man lässt eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einige Stunden mit 1,1-Bromnitroäthan (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 356) oder mit 1,1,1-Dibromnitroäthan (B.) stehen und giesst das Product in Wasser. —  $K_{p747}$ : 138—139°.  $D^0$ : 0,9877.

3) \* **1-Nitro-Methylpropan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.NO_2$  (S. 209). *Darst.* Aus Silbernitrit und Isobutyl-Jodid oder -Bromid (SHAW, *C.* 1898 I, 439). — Farblose Flüssigkeit.  $K_{p755}$ : 138—139°.  $D^{25}$ : 0,987.

4) \* **2-Nitro-Methylpropan**  $(CH_3)_2C.NO_2$  (S. 209). B. {Man fügt zu der Lösung von 1 Mol.  $Zn(CH_3)_2$  . . . und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen} (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 359). Aus  $CCl_3NO_2$  und Zinkmethyl (B.).

\* **Dinitrobutan**  $C_4H_8O_4N_2$ . 1) \* **1,1-Dinitrobutan**  $C_4H_7.CH(NO_2)_2$  (S. 210). B. Entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen von Hexanon(2) mit Salpetersäure (D: 1,98) (FILETI, PONZIO, *G.* 25 I, 243).

**Chlornitrobutan**  $C_4H_8O_2NCl$ . 1) \* **1-Chlor-2-Nitrobutan**  $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2Cl$ . B. Aus Nitrobutylalkohol und  $PCL_5$  (PAUWELS, *C.* 1898 I, 193). — Gelbgrüne Flüssigkeit.  $K_{p760}$ : 190°.  $D^{21}$ : 1,165.

2) \* **1-Chlor-1-Nitro-2-Methylpropan, Isobutylidennitrochlorid**  $(CH_3)_2CH.CHCl.NO_2$ . *Darst.* In eine alkalische Lösung von 1-Nitromethylpropan wird Chlor geleitet (SHAW, *C.* 1898 I, 439). — Farblose Flüssigkeit.  $K_{p750}$ : 151—152°.  $D^{13}$ : 1,147.

\* **Bromnitrobutan**  $C_4H_8O_2NBr$  (S. 210). 3) \* **2,2-Bromnitrobutan**  $CH_3.CBr(NO_2).C_2H_5$ . — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 173—176°.  $D^0$ : 1,5364 (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 374).

**Verbindung**  $(C_4H_8O_2N_2)_2$ . B. Aus Dimethyläthylen  $CH_3.CH:CH.CH_3$  und  $N_2O_5$  (DEMJEANOW, *C.* 1899 I, 1064). — Schmelzp.: 133—134°. Farblose, pseudomonokline Prismen, unlöslich in Wasser.

#### 5. \* Derivate der Pentane $C_5H_{10}$ (S. 210—211).

\* **Nitropentan**  $C_5H_{11}O_2N$ . 1) \* **1-Nitro-2-Methylbutan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NO_2$  (S. 210).  $D^{20}$ : 0,9605.  $K_{p21}$ : 64—65°.  $K_{p255,5}$ : 164°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216.

2) \* **3-Nitropentan**  $C_2H_5.CH(NO_2).C_2H_5$ . B. Aus  $CCl_3(NO_2)$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 380). — Flüssig.  $K_{p746}$ : 152—155°.  $D^0$ : 0,9575.

3) \* **2-Nitro-2-Methylbutan**  $(CH_3)_2C(NO_2).C_2H_5$ . B. Bei 2-wöchentlichem Stehen von  $CH_3.CBr(NO_2).CH_3$  mit  $Zn(C_2H_5)_2$  und Zerlegen des Productes durch Wasser (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 368). Entsteht auch aus  $CH_3.CBr(NO_2).C_2H_5$  und  $Zn(CH_3)_2$  (BEWAD). — Flüssig.  $K_{p748}$ : 149—151°.  $D^0$ : 0,9783.

\* **Dinitropentan**  $C_5H_{10}O_4N_2$  (S. 210—211). 2) \* **Amylennitrosat (Amylennitrit)**  $(CH_3)_2C(NO_2).C(NO_2).CH_3$  (S. 211). B. Aus Trimethyläthylen und  $N_2O_5$  (DEMJEANOW, *C.* 1899 I, 1064).

3) \* **2,2-Dinitropentan**  $CH_3.C(NO_2)_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . B. Aus 4,4 g Aethyl-Propylpseudonitrol (s. u.), gelöst in 35 g Eisessig, und 8 g  $CrO_3$  (BORN, *B.* 29, 95). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $K_{p723}$ : 207,5—209,5°.

4) \* **3,3-Dinitropentan**  $C_2H_5.C(NO_2)_2.C_2H_5$ . B. Durch Eintragen bei 35°, während einer Stunde, von 1,4 g  $CrO_3$  in die Lösung von 0,75 g s-Amylpseudonitrol (s. S. 66) in 6 g Eisessig (BORN, *B.* 29, 93). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $K_{p723}$ : 207—208° (fast unzersetzt).

5) **3,3-Dinitro-2-Methylbutan**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 1,7 g  $\alpha$ -Dimethylpropylpseudonitrol, gelöst in 13,5 g Eisessig, und 3,82 g  $\text{CrO}_3$  (BORN, *B.* 29, 96). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $K_{p72}$ : 205—207°.

\* Nitrosnitropentane  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . 1) \* **s-Amylpseudonitrol**  $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{NO}_2$  (*S.* 211). Mit  $\text{CrO}_3$  und Eisessig entsteht 3,3-Dinitropropan.

2) **Aethyl-Propytpseudonitrol**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Entsteht neben einer bei 299—300° schmelzenden Verbindung durch 2-stdg. Stehen unter Kühlung, bei Lichtabschluss, von 1 g Methylpropylketoxim, gelöst in 20 g Aether, mit 0,68 g  $\text{NO}_2$  (BORN, *B.* 29, 94). — Tiefblaues Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 59°, wie auch schon beim Stehen.

3)  **$\alpha$ -Dimethyl-Propytpseudonitrol**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 0,5 g Methylisopropylketoxim, gelöst in 10 g Aether, und 0,33 g  $\text{NO}_2$ , bei Lichtabschluss und unter Kühlung (BORN, *B.* 29, 95). — Blaues Oel. Zersetzt sich bei 60°.

Chlornitroisopentan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_2\text{ClCH}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Nitroisobutylcarbinol und  $\text{PCl}_3$  (SHAW, *C.* 1898 I, 439). — Farblose Flüssigkeit.  $K_{p75}$ : 165° bis 170°.  $D_{15}$ : 1,0416.

3,3-Bromnitropentan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr} = \text{CBr}(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . — Flüssig.  $D^0$ : 1,4562 (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 379).

## 6. \* Derivate der Hexane $\text{C}_6\text{H}_{14}$ (*S.* 211).

\* Nitrohexan  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (*S.* 211). 1) \* **2-Nitrohexan**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$  (*S.* 211). *B.* {Beim Erhitzen von Normalhexan u. s. w. auf 135°} (KONOWALOW, *Z.* 26, 476). —  $K_p$ : 176° (corr.).  $D^0$ : 0,9357. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 418. Leicht löslich in kochender conc. Kalilauge.

2) **Primäres Nitrohexan, 1-Nitrohexan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NO}_2$ . *B.* Durch Kochen von Normalhexan mit rauchender Salpetersäure; man trennt von dem gleichzeitig entstehenden Dinitrohexan durch Abdestillieren mit Dampf (WORSTALL, *Am.* 20, 207; 21, 219). — Hellgelbes Oel von ätherischem Geruch,  $K_p$ : 180—181°,  $D^{17}$ : 0,9605; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in wässriger, leicht löslich in alkoholischen Alkalien mit rother Farbe. Giebt die Nitrolsäurereaction und wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu primärem Hexylamin reducirt. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Hexansäure. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$ . Weiss. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) **3-Nitro-3-Methylpentan**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{NO}_2$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 375). —  $K_{p70}$ : 170—172°.  $D^0$ : 0,9775.

4) **2-Nitro-2,3-Dimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 125° von je 6 g 2,3-Dimethylbutan mit Salpetersäure ( $D$ : 1,075) (KONOWALOW, *Z.* 25, 498). — Erstarrt bei 0° zu Schuppen, die bei 5—7° schmelzen.  $K_p$ : 170—174°.  $D^0$ : 0,9614. Unlöslich in conc. Kalilauge.

5) **3-Nitro-2,2-Dimethylbutan**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf 2,2-Dimethylbutan (MARKOWNIKOW, *B.* 32, 1446, 1449). — Krystallmasse von campherähnlichem Geruch. Schmelzp.: 40°.  $K_{p75}$ : 167,5—167,8°. Sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich an der Luft.

\* Dinitrohexan  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . \* **1,1-Dinitrohexan**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  (*S.* 211). *B.* Beim Kochen von 5 g Oenanthaldehyd mit Salpetersäure (20 %) (POZNIO, *J. pr.* [2] 53, 432). Aus Normalhexan durch Salpetersäure neben Nitrohexan; bleibt bei der Dampfdestillation zurück (WORSTALL, *Am.* 20, 208; 21, 222). — Klares, gelbes, süßlich riechendes Oel von saurem Charakter; zersetzt sich bei der Destillation; schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in wässriger, leicht in alkoholischen Alkalien mit rother Farbe. —  $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ . Gelbe, glänzende Blättchen aus Alkohol (P.).

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{C}(\text{O}\cdot\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Entsteht in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart neben  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  (Salpetersäureester des Tetramethyläthylenglykols, s. Spl. zu S. 325), bei der Reaction zwischen Tetramethyläthylen und  $\text{N}_2\text{O}_5$  und neben  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$  bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf Tetramethyläthylen (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064). — Pseudomonokline Krystalle, welche bei 170—180° sublimiren. Bei der Reduction entsteht das Amin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ .

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{C}(\text{ONO}_2)(\text{CH}_3)_2$  (?) *B.* Bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Tetramethyläthylen (neben  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , und im letzteren Falle auch  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ ) (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064). — Schmelzp.: 88—89°.

Trinitrohexan  $C_6H_{11}O_6N_3$ . 1) *2-Methyl-2,3,3-Trinitropentan*  $(CH_3)_2C(NO_2).C(NO_2)_2.CH_2.CH_3$ . *B.* Aus Dimethylpropylmethan und  $HNO_3$  (D: 1,52) (MARROWNIKOW, *Z.* 31, 47; *C.* 1899 I, 1065; *B.* 32, 1443). — Schmelzp.: 95°. Plättchen und Nadeln (aus Ligroin und heissem Alkohol).

2) *Trinitroverbindung des Isohexan*  $C_6H_{11}(NO_2)_3$ . *B.* Aus Isohexan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 930). — Hexagonale Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 85,5–86,0°.

**2,2-Bromnitrohexan**  $C_6H_{12}O_2NBr = C_4H_9.CBr(NO_2).CH_3$ . *B.* Aus 2-Nitrohexan, gelöst in Kalilauge und Brom (KONOWALOW, *Z.* 25, 477). — Flüssig. D<sup>0</sup>: 1,3804. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 419.

## 7. \* Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ (S. 211).

\* Nitroheptan  $C_7H_{15}O_2N$  (S. 211). 1) \* *2-Nitroheptan*  $C_7H_{15}.CH(NO_2).CH_3$  (S. 211). *B.* Bei 5–9 stdg. Erhitzen auf 130° von Heptan mit  $HNO_3$  (D: 1,075) (KONOWALOW, *Z.* 25, 481; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 2029). — Flüssig. Kp: 194–198° (nicht ganz unzersetzt). D<sup>0</sup>: 0,9466 (K.). Brechungsindex: KONOWALOW, *Z.* 27, 418. Löslich in conc. warmer Kalilauge.

2) *Primäres Nitroheptan, 1-Nitroheptan*  $C_6H_{13}.CH_2.NO_2$ . *B.* Aus Normalheptan durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure (WORSTALL, *Am.* 20, 210; 21, 223). — Hellgelbes Oel. Kp: 193–195°. D<sup>17</sup>: 0,9476; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt die Nitrosäurereaction, wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu primärem Heptylamin reducirt. —  $C_7H_{14}O_2N.Na$ . Hellgelb, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) *3-Nitro-3-Aethylpentan*  $(C_2H_5)_3C(NO_2)$ . *B.* Aus  $CCl_3(NO_2)$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 377). — Flüssig. Kp: 185–190°. D<sup>0</sup>: 0,9549.

Dinitroheptan  $C_7H_{14}O_4N_2$ . 1) *Primäres 1,1-Dinitroheptan*  $CH_3.(CH_2)_5.CH(NO_2)_2$ . *B.* Aus Normalheptan durch Kochen mit  $HNO_3$  oder Salpeter-Schwefelsäure (WORSTALL, *Am.* 20, 211; 21, 226). — Hellgelbes Oel. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; färbt sich mit Alkalien tief roth. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und Ammoniak. —  $C_7H_{13}O_4N_2.Na$ . Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

2) *4,4-Dinitroheptan*  $C_6H_7.C(NO_2)_2.C_6H_7$ . *B.* Entsteht neben Butyron aus s-Diäthylpropylpseudonitrol und  $CrO_3$  und Eisessig (BORN, *B.* 29, 97). — Oel. Kp: 220–221°.

3) *3,3-Dinitro-2,4-Dimethylpentan*  $(CH_3)_3CH.C(NO_2)_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4,2 g s-Tetramethylpropylpseudonitrol, gelöst in Eisessig, und 2,15 g  $CrO_3$  (BORN, *B.* 29, 99). — Kp<sub>17</sub>: 203–207° (nicht ganz unzersetzt). Kp<sub>15</sub>: 107–109°.

4) *2,2-Dinitro-3-Aethylpentan*  $CH_3.C(NO_2)_2.CH(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von a-Diäthylpropylpseudonitrol mit  $CrO_3$  und Eisessig (BORN, *B.* 29, 100). — Hellgelbes Oel. Kp<sub>22</sub>: 211–219°. Riecht stark nach Campher.

Trinitroisoheptan  $C_7H_{13}O_6N_3 = C_7H_{13}(NO_2)_3$ . *B.* Aus Isoheptan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 931). — Tafeln (aus Wasser, Alkohol und Aether). Schmelzp.: 194°.

Bromnitroheptan  $C_7H_{14}O_2NBr$ . 1) *1-Brom-1-Nitroheptan*  $CH_3.(CH_2)_5.CHBr.NO_2$ . *B.* Aus Nitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* 21, 224). — Fast farbloses Oel von durchdringendem, beissendem Geruch.

2) *2-Brom-2-Nitroheptan*  $C_5H_{11}.CBr(NO_2).CH_3$ . *B.* Aus 2-Nitroheptan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, *Z.* 25, 483). — Flüssig. D<sup>0</sup>: 1,3363. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 419.

Bromdinitroheptan  $C_7H_{13}O_4N_2Br = CH_3.(CH_2)_5.CBr(NO_2)_2$ . *B.* Aus Dinitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* 21, 227). — Hellgelbes, schweres Oel von durchdringendem Geruch.

Nitroso-nitroheptane  $C_7H_{14}O_3N_2$ . 1) *s-Diäthyl-Propylpseudonitrol*  $C_2H_5.CH_2.C(NO)(NO_2).CH_2.C_2H_5$ . *B.* Aus 15 g Butyronoxim, gelöst in 250 g Aether, und 8,02 g  $NO_2$  unter Kühlung und bei Lichtabschluss (BORN, *B.* 29, 96). — Rhomboeder. Schmelzp.: 72–73° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether. Mit  $CrO_3$  und Eisessig entstehen 4,4-Dinitroheptan und Butyron. Beim Behandeln mit  $NH_3O$  entsteht Butyronoxim.

2) *s-Tetramethyl-Propylpseudonitrol*  $[(CH_3)_2CH]_2C(NO)(NO_2)$ . *B.* Aus 1,5 g Diisopropylketoxim, gelöst in 25 g Aether, und 0,76 g  $NO_2$  unter Kühlung und bei Licht-

abschluss (BORN, B. 29, 99). — Nicht erstarrendes, blaues Oel. Zersetzt sich bei 54°. Mit  $\text{CrO}_3$  und Eisessig entstehen 3,3-Dinitro-2,4-Dimethylpentan und Isobutyron.

### 8. \* Derivate der Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ (S. 211).

\* Nitrooktan  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (S. 211). 1) \*1-Nitrooktan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NO}_2$  (S. 211). Identisch mit dem Nitrooktan von Eichler, s. Hptw. I, S. 211. B. Aus Normaloktan durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$  (D: 1,14) (WORSTALL, Am. 20, 213; 21, 228). — Hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 206–210° (unter geringer Zersetzung).  $D^{20}$ : 0,9346. —  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N.Na}$ . Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

2) 2-Nitrooktan  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen von Oktan mit  $\text{HNO}_3$  (D: 1,075) auf 130° (KONOWALOW, *Ж.* 25, 491). —  $\text{Kp}_{40}$ : 123–124°. Kp: 210–212° (nicht unzersetzt).  $D^{20}$ : 0,93645. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* 27, 418.

3) Tertiäres Nitrodiisobutyl, 2-Nitro-2,5-Dimethylhexan  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht neben Dinitrodiisobutyl aus Diisobutyl und  $\text{HNO}_3$  (D: 1,075) bei 105–110° (KONOWALOW, B. 28, 1853). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $\text{Kp}_{755}$ : 201° bis 202°.  $D^{20}$ : 0,9396.  $D^{20}$ : 0,9205. Molekulares Brechungsvermögen: 44,76. Löslich in Alkalien. Bei der Reduction entsteht Diisobutylamin und eine Verbindung vom Schmelzp. 125–126°

Dinitrooktan  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . 1) 1,1-Dinitrooktan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ . B. Aus Normaloktan durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure (WORSTALL, Am. 20, 214; 21, 231). — Gelbes Oel. Leicht zersetzlich beim Erhitzen.  $D^{20}$ : 1,0638. Gibt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak und Oktansäure. —  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}$ . Rothcs Pulver, löslich in Alkohol und Wasser.

2) 2,2-Dinitrooktan  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ . B. Bei der Oxydation von Amyl-Propylpseudonitrol mit  $\text{CrO}_3$  (+ Eisessig) (BORN, B. 29, 102). — Bräunliches Oel. Kp: 220° (unter theilweiser Zersetzung).

3) Dinitrodiisobutyl, 2,5-Dinitro-2,5-Dimethylhexan  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus tertiärem Nitrodiisobutyl und  $\text{HNO}_3$  (D: 1,075) bei 120–125° (KONOWALOW, B. 28, 1854). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 124–125°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Alkalien. Bei der Reduction mit Zink + Essigsäure entsteht das entsprechende Diamin.

Trinitrodiisobutyl  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_8\text{H}_{15}(\text{NO}_2)_3$ . B. Aus Diisobutyl durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, Soc. 73, 932). — Grosse farblose Tafeln aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 91°.

Bromnitrooktan  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}$ . 1) 1-Brom-1-Nitrooktan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHBrNO}_2$ . B. Aus Nitrooktannatrium und Bromwasser (WORSTALL, Am. 21, 229). — Gelbes schweres Oel. Von durchdringendem Geruch.

2) 2-Brom-2-Nitrooktan  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CBr}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ . B. Aus 2-Nitrooktan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, *Ж.* 25, 493). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 133–138° unter 30–35 mm.  $D^{20}$ : 1,2608. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Ж.* 27, 419.

Amyl-Propylpseudonitrol  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ . B. Aus 0,7 g Methylhexylketoxim, gelöst in 15 g Aether, und 0,35 g  $\text{NO}_2$  (BORN, B. 29, 101). — Blaues Oel. Erstarrt im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 53–55°.

### 9. Derivate der Nonane $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .

1-Nitrononan  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NO}_2$ . B. Beim Kochen von Nonan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORSTALL, Am. 21, 233). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 215° bis 218° unter Zersetzung.  $D^{17}$ : 0,9227. —  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N.Na}$ . Gelbe Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dinitrononan  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_9\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_2$ . Identisch mit Stickoxydpelargonsäure s. Hptw. Bd. I, S. 438.

1,1-Bromnitrononan  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHBrNO}_2$ . B. Aus Nitrononan-Natrium und Bromwasser (WORSTALL, Am. 21, 234). — Gelbes schweres Oel von durchdringendem Geruch.

1-Brom-1,1-Dinitrononan  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ . B. Aus Dinitronannatrium und Bromwasser (WORSTALL, Am. 21, 236). — Schwere gelbe Flüssigkeit.

**10. Derivate der Dekane  $C_{10}H_{22}$ .**

Nitrodekan  $C_{10}H_{21}O_2N$ . 1) **Nitrodiisoamyl, 2-Nitro-2,7-Dimethyloktan**  $(CH_3)_2C(NO_2).[CH_2]_4.CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht neben Dinitrodiisoamyl (?) aus Diisoamyl und  $HNO_3$  (D: 1,075) bei  $105^\circ$  (KONOWALOW, *Z.* 28, 1855). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $Kp_{740}$ :  $235-237^\circ$  (unter Zersetzung).  $Kp_{225}$ :  $125^\circ$  (fast unzerstet).  $D^{20}_4$ : 0,9092. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 418. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter  $H_2SO_4$ , unter Kühlung, scheidet sich die flüssige labile Modification aus (KONOWALOW, *B.* 29, 2198).

2) **Nitrodiisoamyl, 3-(oder 4-)Nitro-2,7-Dimethyloktan**  $(CH_3)_2CH.CH(NO_2).[CH_2]_3.CH(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NO_2).[CH_2]_2.CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen aus Diisoamyl und  $HNO_3$  (KONOWALOW, *B.* 29, 2199). — Erstarrt nicht in Eis.  $Kp_{25}$ :  $129-132^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 0,9115.

3) **Normal-Nitrodekan**  $CH_3.(CH_2)_8.CH_2.NO_2$  (?). B. Durch Kochen von Dekan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORTSTALL, *Am.* 21, 237). — Gelbe Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 0,9105. Nicht unzerstet destillierbar.

Dinitrodekan  $C_{10}H_{20}O_4N_2$ . **Dinitrodiisoamyl, 2,7-Dinitro-2,7-Dimethyloktan**  $(CH_3)_2C(NO_2).[CH_2]_4.C(NO_2)(CH_3)_2$ . B. Entsteht neben anderen Nitroderivaten aus Diisoamyl und  $HNO_3$  (KONOWALOW, *B.* 29, 2200). Aus Nitrodiisoamyl und  $HNO_3$  (K.). — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.:  $101,5-102^\circ$ . Sublimirt bei  $100^\circ$ . Verbrennungswärme: K. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Ligroin, leicht in Benzol.

**11. Derivat des Hendekans  $C_{11}H_{24}$ .**

**Normal-Nitrohendekan**  $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3.(CH_2)_9.CH_2.NO_2$  (?). B. Durch Kochen von Hendekan mit Salpetersäure (WORTSTALL, *Am.* 21, 237). — Gelbe Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 0,9001. Nicht unzerstet destillierbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**2. \* Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (S. 211—212).****I. \* Derivate des Aethylens  $C_2H_4$  (S. 211—212).**

**Symmetrisches Dibromdinitroäthylen**  $C_2O_4N_2Br_2 = C(NO_2)Br:C(NO_2)Br$  (?). B. Bei der Destillation von Tribromtrinitroäthan unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNSEISEN, *B.* 31, 652). — Grosse Krystalle (aus  $CS_2$  durch Ligroin) oder gelbliche Nadeln (aus heissem Ligroin) von süslichem, stechenden Geruch. Schmelzpt.:  $45^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Ligroin; leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

**Tribromnitroäthylen**  $C_2O_3NBr_3 = C(NO_2)Br:CB_2$ . B. Aus Tribromtrinitroäthan bei der Destillation unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNSEISEN, *B.* 31, 651). Bei der Einwirkung von  $N_2O_3$  auf Tribromäthylen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] 58, 253). — Gelbliches, schweres, stechend riechendes Öl.  $Kp_{19}$ :  $108-110^\circ$ . Addirt bei  $100^\circ$  Brom zu einer krystallinischen Verbindung: Pentabromnitroäthan (?).

**Trijodnitroäthylen**  $C_2O_3NJ_3 = C(NO_2)J:CJ_2$ . B. Beim Einleiten von  $N_2O_3$  in die ätherische Lösung von Dijodacetylen (BILTZ, *B.* 30, 1209). — Citronengelbe, seiden-glänzende, rhombische Nadeln aus  $CHCl_3 + Ligroin$ . Schmelzpt.:  $107^\circ$ . Wird von alkoholischem KOH oder alkoholischer  $H_2SO_4$  nicht verändert.

**2. \* Derivate des Propylens  $C_3H_6$  (S. 212).**

**3-Nitropropen, Nitroallyl**  $C_3H_5O_2N = CH_2:CH.CH_2.NO_2$ . B. Ein Gemisch aus  $AgNO_2$  und Sand wird mit 10 g Allyljodid (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Aether)  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf höchstens  $40^\circ$  erwärmt (V. MEYER, ASKENASY, *B.* 25, 1701). Durch Einwirkung von Allylbromid auf Silbernitrit bei Gegenwart von viel Aether (HENRY, *C.* 1898 I, 192). — Farblose Flüssigkeit von scharfem und bitterem Geschmack.  $Kp_{150}$ :  $87-89^\circ$ .  $Kp_{700}$ :  $125-130^\circ$ .  $D^{21}$ : 1,051. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dampfdichte-Bestimmung: H. Verflüchtigt sich mit Aetherdämpfen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erfolgt Spaltung in  $NH_3O$  und Akrylsäure (M., A.). —  $Na.C_3H_4O_2N$ . Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether in Nadelchen gefällt. Leicht löslich in Wasser. Explodirt heftig bei  $200^\circ$ .

**Allylnitrolsäure**  $C_3H_4O_3N_2 = CH_2:CH.C:(NOH)(NO_2)$ . B. Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g Nitropropen-Natrium in 5 cem Wasser mit 0,7 g  $NaNO_2$ , gelöst in 5 cem Wasser, und tröpfelt das eiskalte Gemisch von 1 g  $H_2SO_4$  und 5 cem Wasser hinzu (ASKE-

NASY, V. MEYER, *B.* 25, 1703). Man versetzt mit verdünnter Natronlauge bis zur Rothfärbung, dann mit verdünnter  $H_2SO_4$  bis zur Farblosigkeit, schüttelt mit  $BaCO_3$ . Die filtrirte Lösung wird mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert und viermal mit  $\frac{1}{6}$  Vol. Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet. — Lange Nadeln. Schmelzpt.:  $68^\circ$ . Explodirt heftig bei  $95^\circ$ .

**3,3-Bromnitropropen**  $C_3H_4O_2NBr = CH_2:CH.CHBr(NO_2)$ . *B.* Aus Natriumnitropropen und 1 Mol. Gew. Bromwasser (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1708). — Stechend riechendes, nicht destillirbares Oel.

*S.* 212, *Z.* 25 v. u. statt: „ $C_6H_9.NH_2$ “ lies: „ $C_5H_9.NH_2$ “.

### 5. \* Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ (*S.* 212).

\* Nitrohexylen  $C_6H_{11}O_2N$ . 2) **1-Nitro-1-Methylcyclopentan**  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C(NO_2).CH_3$

*B.* Beim Nitriren des Kohlenwasserstoffes  $C_6H_{12}$  (rohes Methylcyclopentan aus kaukasischem Petroleum) (MARKOWNIKOW, KONOWALOW, *B.* 28, 1236; MARKOWNIKOW, *Z.* 31, 230; *C.* 1899 I, 1212). Durch Erwärmen von Methylcyclopentan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf  $100^\circ$  (KILNER, *J. pr.* [2] 56, 369). — Erstarrt nicht bei  $-15^\circ$ .  $Kp_{40}$ :  $92^\circ$ .  $Kp_{75}$ :  $177^\circ$  bis  $184^\circ$  (unter Zersetzung).  $D_{20}^{20}$ : 1,0400. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 419. Riecht campherartig.

3) **2-Nitro-1-Methylcyclopentan**  $\begin{matrix} CH_2.CH(NO_2) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH(CH_3)$ . *B.* Neben 1-Nitro-

1-Methylcyclopentan durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylcyclopentan; bildet den alkalilöslichen Theil des Nitirungsproductes (MARKOWNIKOW, *Z.* 31, 238; *C.* 1899 I, 1213). — Flüssigkeit.  $Kp_{40}$ :  $97-99^\circ$ .  $Kp_{75}$ :  $184-185^\circ$  (Zersetzung).  $D_0^6$ : 1,0462.  $D_0^{20}$ : 1,0296.

Dinitrohexylen  $C_6H_{10}O_4N_2$ . 3,4-Dinitro-2,3-Dimethylbuten(1)?  $CH_2(NO_2).C(NO_2)(CH_3).C(CH_3):CH_3(?)$ . *B.* Aus  $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_3$ , gelöst in stark abgekühltem Aether, und  $NO_2$  (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 493). — Lange Nadeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzpt.:  $72-73^\circ$ .

*S.* 212, *Z.* 4 v. u. statt: „*B.* 21“ lies: „*B.* 25“.

## IV. \* Alkohole (*S.* 213—291).

### A. \* Alkohole mit einem Atom Sauerstoff (*S.* 213—258).

*Nomenclatur:* Die Alkohole werden wie die zugehörigen Kohlenwasserstoffe genannt unter Zufügung der Endsilbe „ol“:



*Kryoskopisches Verhalten der Alkohole:* W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 249. Primäre Alkohole liefern die am stärksten ansteigenden, tertiäre Alkohole die am schwächsten ansteigenden kryoskopischen Molekularkurven.

Die Alkohole lösen bei Gegenwart von wasserfreien Chloriden — wie  $SnCl_4$  —, auch von Chlorwasserstoff, metallisches Aluminium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von *Aluminiumalkoholaten*, welche zum Theil — wie  $Al(O.C_2H_5)_3$  — unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar sind (HILLYER, *Am.* 19, 37, 597).

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  verbinden sich bei  $300^\circ$  mit Essigsäure zu *Essigsäureestern* der Alkohole (KONOWALOW, *Ph. Ch.* 2, 380; BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 Ref., 463). —  $C_8H_{16} + C_2H_4O_2 = C_8H_{14}O_2.C_2H_5$ .

*Ester tertiärer Alkohole* entstehen sehr leicht, schon in der Kälte, durch Zusammenbringen von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  von der Form  $RR_1C:CH_2$  mit organischen Säuren und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Z.* 25, 439).  $(CH_3)_2C:CH.CH_3 + C_2H_4O_2 = C_2H_5O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$ . Dieselben werden von Wasser zersetzt unter Bildung tertiärer Alkohole (KONDAKOW, *Z.* 25, 359).

*Einwirkung von Chlor:* Cl führt Methylalkohol in ein Monochlorderivat über, aus welchem durch Wasserentziehung mittels des gebildeten HCl symmetrisches Dichlormethylolxyd entsteht. Die übrigen primären Alkohole werden durch Cl sogleich zweifach chlorirt zu

$C_nH_{2n}Cl.CHCl(OH)$ . Diese Körper — durch  $HCl$ -Abgabe in monochlorirte Aldehyde übergehend — condensiren sich mit dem überschüssigen Alkohol zu Oxyden  $C_nH_{2n}Cl.CHCl.O$ .  $CH_2C_nH_{2n+1}$ . In alkalischer, neutraler oder schwach saurer Reactionsflüssigkeit entstehen durch Chloriren keine aldehydischen Verbindungen, sondern die den angewandten Alkoholen entsprechenden chlorirten Oxyde. In der Hitze führt die Chlorirung zu gechlorten Aldehyden und Acetalen, während nebenher durch Zersetzung des Alkohols  $CO$ - und  $Cl$ -haltige Gase auftreten (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 379). Beim Einleiten von Chlor in secundäre Alkohole  $R.CH(OH)CH_3$  entstehen gechlorte Ketone  $R.CO.CCl_3$ . Brom wirkt auf tertiäre Alkohole lebhaft ein und erzeugt Bromide  $C_nH_{2n}Br_2$ , neben wenig  $C_nH_{2n+1}Br$  und  $C_nH_{2n-1}Br_2$ .

*Bildungswärme der Alkohole:* BERTHELOT, *A. ch.* [7] 6, 5.

*Geschwindigkeit der Esterificirung mit Essigsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Structur der Alkohole:* MENSCHUTKIN, *B.* 30, 2783.

*Qualitativer Nachweis einwerthiger Alkohole:* v. BITTÒ, *B.* 26 Ref., 554.

*Tertiäre Alkohole* liefern beim Erwärmen mit einer Lösung aus 50 g  $HgO$ , 200 ccm  $H_2SO_4 + 1000$  ccm  $H_2O$  gelbe bis röthliche Niederschläge, welche beim Sieden in weisses Mercurosulphat übergehen. Die Reaction beruht darauf, dass die Alkohole zunächst zu Aethylenkohlenwasserstoffen dehydratisirt werden. Alkohole, welche hierzu nicht fähig sind, z. B. Triphenylcarbinol, geben daher die Reaction nicht. Die Ester der Alkohole verhalten sich, wie diese selbst (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1277).

## I. \* Alkohole $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}.OH$ (S. 219—248).

I. \* **Methylalkohol, Methanol**  $CH_3O = CH_2.OH$  (S. 219—221). I. Methylalkohol oder Ester desselben kommen im Wiesengras vor (LIEBEN, *M.* 19, 353).

Nachweis. In die zu untersuchende Flüssigkeit (ca. 3 ccm) wird mehrmals eine oberflächlich oxydirte glühende Kupferspirale eingetaucht, dann wird 1 Tropfen einer 0,5%igen Resoreinlösung zugefügt und vorsichtig mit conc. Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt eine roseurothe Zone an der Berührungsstelle auf. (Ameisensäure, secundärer und tertiärer Butylalkohol und Dimethyläthylcarbinol geben dieselbe Reaction) (MULLIKEN, SCUDDER, *Am.* 21, 267; vgl. JANDRIER, *C.* 1899 I, 1296.)

Bestimmung kleiner Mengen: NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 839.

Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol neben Aethylalkohol. Durch Oxydation und Charakterisirung des gebildeten Methylals mittels Condensation mit Dimethylanilin: TRILLAT, *Bl.* [3] 19, 984, 989; *C.* 1899 I, 641; *C. r.* 123, 438; WOLFF, *C.* 1899 II, 229. Durch Oxydation mit Chromsäure zu  $CO_2$ : UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 406. Durch Verwandlung in die Jodide und Messung des specifischen Gewichtes des Jodid-Gemisches: LAM, *Z. Ang.* 1898, 125. Durch Ueberführung in Methyljodid, Dimethylanilin und Methylviolett; vgl. PRINSEN-GEERLIGS, *Ch. Z.* 22, 71.

Technische Prüfung des Holzgeistes (mit  $CHCl_3$  und  $NaHSO_3$ ): BARILLOT, *Bl.* [3] 9, 185.

\* Bestimmung von Aceton im Holzgeist (S. 220): {Zur Bestimmung desselben ... mit Kalilauge und Jod ... Bemerkungen zu diesem Verfahren: COLLISCHONN, *Fr.* 29, 563}; GEELMUYDEN, *Fr.* 35, 508; KLAR, *Fr.* 35, 595; ARONSON, *Bl.* [3] 15, 1057. ROBINEAU, ROLLIN (*Fr.* 33, 87) versetzen die Acetonlösung mit  $NaJ$  und Natronlauge und titiren mit  $NaClO$ . Verfahren dabei: SQUIBB, *Am. Soc.* 18, 1073; KEBLER, *Am. Soc.* 19, 316.

\* Nachweis und Bestimmung von Methylverbindungen (Methoxyl-Bestimmung) (S. 220). GREGOR (*M.* 19, 116) empfiehlt für die Fällung des GEISLER'Schen Kaliapparats statt Phosphor und Wasser eine Kaliumcarbonat-haltige Lösung von arseniger Säure; ferner empfiehlt er, die alkoholische Silbernitratlösung mit Salpetersäure anzusäuern.

Methylalkohol ist im Allgemeinen weniger oxydirbar als Aethylalkohol (BRUYN, *B.* 26, 268). Schmelzp.: —  $94,9^{\circ}$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Latente Verdampfungswärme:  $292,22$  (JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 47, 58. Dielektricitätsconstante: DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 246. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 316. Elektromagnetische Drehung =  $1,624$  (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Elektrolytische Dissociation: CARRARA, *G.* 27, [1] 422.

Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von  $N$ : BERTHELOT, *C. r.* 126, 616. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 285. Beim Einleiten von feuchtem Chlor in abgekühlten, reinen Methyl-

alkohol entstehen: Methanal, Oxymethylen, Dichlormethyläther  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{O}$ , HCl und CO (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 294). Blankes Magnesium löst sich in absolutem Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zu  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{CH}_3\text{OH}$  (SZARVASY, *B. 30*, 808). Methylalkohol reagiert energisch auf Magnesiumnitrid  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin (SZARVASY, *B. 30*, 805).

Additionsproducte: Hydrat  $\text{CH}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, *A. ch.* [6] 27, 547).

Alkoholate.  $\text{CH}_3\text{O.Mg}(\text{OH})$ . B. Findet sich unter den Producten der Einwirkung von  $\text{CH}_3(\text{OH})$  auf  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  bei niedriger Temperatur neben  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (SZARVASY, *B. 30*, 307). Weisser, sehr hygroskopischer Körper; verwandelt sich an der Luft oder auf Zusatz von Wasser in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; beim Erhitzen im Vacuum tritt Zerfall in  $\text{MgO}$ , CO und H ein. —  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Mg mit absolutem Methylalkohol auf  $200^\circ$ . Aus der Verbindung  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{CH}_3\text{OH}$  durch Erwärmen auf  $40-50^\circ$  (SZARVASY, *B. 30*, 807). Amorph, fast unlöslich in Methylalkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von CO,  $\text{CH}_4$  und H. Addirt in methylalkoholischer Lösung  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  zu methylkohlsaurem bezw. methylschwefligsaurem Mg (SZARVASY, *B. 30*, 1836). —  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{CH}_3\text{OH}$ . B. Durch Auflösen von Mg in absolutem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SZARVASY, *B. 30*, 808). Durchsichtige Säulehen; löslich in Alkohol, Benzol; 100 Thle. Methylalkohol lösen 8,5 Thle. Der Krystallalkohol entweicht bei  $40-50^\circ$ .

**2. \* Aethylalkohol, Aethanol**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH}$  (*S. 221—228*). V. Findet sich in frischen Pflanzenblättern (BERTHELOT, *C. r.* 128, 1366; vgl. auch DEVAUX, *C. r.* 128, 1348). — B. Bei der Elektrolyse der gemischten Lösungen von essigsaurem Kalium (am + Pol) und glykolsaurem Kalium (am — Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B. 28*, 2437). Untersuchungen darüber, welche organischen Verbindungen der Hefe als Kohlenstoffnahrung bei der alkoholischen Gährung dienen können, vgl. BOKORNY, *D. 303*, 115, 140, 167. Durch Zersetzung von gährefähigen Zuckerarten vermittelt des aus Hefe durch starken Druck erhaltenen Presssaftes (vgl. Spl. zu S. 1036) (BUCHNER, *B. 30*, 117).

*S. 222, Z. 14 v. o. statt: „Hemel, P. 14, 282“ lies: „Berthelot, A. ch. [3] 43, 385; C. r. 128, 862“.*

Darst. Zur Darstellung von absolutem Alkohol destillirt man  $90-95\%$ igen Alkohol über Calciumcarbid; zur Entfernung des Acetylen wird das Destillat mit getrocknetem Kupfersulfat geschüttelt und rectificirt (YVON, *C. r.* 125, 1181; vgl. auch OSTERMAYER, *C. 1898 I*, 658).

Nachweis von Wasser in Alkohol. Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Gasblasen von Acetylen, wasserfreier nicht (Y.).

Aethylalkohol geht in flüssiger Luft zunächst in eine amorphe, durchsichtige Substanz über, die bei langsamer Erwärmung erst zähflüssig, dann undurchsichtig und krystallinisch wird. Schmelzpt.:  $-112,3^\circ$  (LADENBURG, *B. 31*, 1968; LADENBURG, KRÜGEL, *B. 32*, 1821). Dichtigkeitsmaximum des wässrigen Alkohols: COPPET, *Bl.* [3] 9, 60. Molekularbrechungsvermögen: EYKMAN, *R. 12*, 168. Absorptionsspectrum: SPRING, *R. 16*, 1. Kompressibilität: GILBAULT, *Ph. Ch.* 24, 385. Latente Verdampfungswärme: 229,04 (JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Molekulare Verbrennungswärme: 325,1 Cal. (BERTHELOT, MATIONON, *A. ch.* [6] 27, 313). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *A. ch.* [7] 13, 289. Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 601. Kryoskopisches Verhalten in Anilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 48. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 316. Dielektricitätsconstante: ABEGO, *Wf.* 60, 56; DEWAR, FLEMING, *C. 1897 II*, 564; 1898 I, 546; ABEGO, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 246. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektromagnetische Drehung = 2,735 (SCHÖNRÖCK, *Ph. Ch.* 11, 785).

Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung: BERTHELOT, *C. r.* 126, 618, 693. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 288. — Theorie der Einwirkung von Chlor: BROCHET, *Bl.* [3] 17, 224, 228. Chlor in Alkohol geleitet, liefert Chloral, Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Trichloracetal, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol und Dichloräthylalkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B. 26*, 2756). Bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol in neutraler Lösung entsteht zunächst Essigsäureäthylester, in Gegenwart von viel Salzsäure aber Chloracetaldehyd. Anwesenheit von Säure befördert überhaupt die Tendenz zur Bildung von Aldehyd (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 327). Beim Chloriren des Alkohols entstehen weiter  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  und  $\text{CHCl}_2\text{.CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , die mit dem gebildeten Wasser, bezw. unverändertem Alkohol reagieren und  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , bezw.  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  erzeugen u. s. w. (BROCHET). — Bei 24-stdg. Erhitzen von Alkohol mit Natriumäthylat auf  $210^\circ$  entstehen Aethylen, Wasserstoff und Essigsäure (GUERBET, *C. r.* 128, 1003). — Liefert bei längerem Kochen mit Quecksilberoxyd und NaOH das Oxyhexamercarbid  $\text{C}_6\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$  (K. A. HOFMANN, *B. 31*, 1904).

Absoluter Alkohol wird durch Kochen mit  $\text{HgCl}_2$  nicht verändert und giebt bei 120—150° nur wenig Calomel; kocht man dagegen bei Gegenwart von Natriumäthylat oder des Nalzes einer organischen Säure, so bildet sich eine Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_4$  (s. Spl. zu S. 1526) (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 871).

\*Cognacöl (Weinhefenöl) (*S.* 224).  $D^{15}$ : 0,878—0,880; optische Drehung:  $-0^{\circ}3'$  bis  $-0^{\circ}11'$ ; Säurezahl: 50,9—68,6; Esterzahl: 140,9—218,6; löslich in 2 Vol. 80% igeu Alkohols (SCHIMMEL & Co., *C.* 1899 I, 1042).

Bestimmung von Fuselöl in Branntwein (*S.* 224—225). Verbesserung von STUTZER, MAUL: *Fr.* 35, 159. Verfahren von BARDY: *Bl.* [3] 7, 685).

Trennung des Alkohols von Aldehyden u. s. w. Von Essigsäure, Aldehyden, Methyläther, Methylamin, Phenol u. s. w. kann Alkohol durch  $\text{CCl}_4$  getrennt werden, in welchem jene Körper löslich sind (CARI, *Fr.* 35, 219). Quantitative colorimetrische Bestimmung von Aldehyd in Alkohol mit schwefligsaurer Fuchsinlösung: PAUL, *Fr.* 35, 648.

Quantitative Alkoholbestimmung. Bestimmung in Lösungen, welche nur  $\frac{1}{3000}$  bis  $\frac{1}{10.000}$  enthalten: NICLOUX, BAUDUER, *Bl.* [3] 17, 424. Titrimetrische Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Essigsäure vgl.: KURLOW, *B.* 30, 741. Titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen: man erhitzt mit einer Lösung von Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure von bekanntem Wirkungswerth auf 90°, entfärbt mit einer titrirten Lösung von Eisenammoniumsulfat und titirt den Ueberschuss des letzteren mit Kaliumpermanganat zurück (BENEDICT, NORRIS, *Am. Soc.* 20, 293; vgl. auch COTTE, *C.* 1898 I, 226).

Additionsprodukte des Alkohols:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, *A. ch.* [6] 27, 545). —  $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 17\text{CO}_2$ . Wasserhaltiger Alkohol vereinigt sich mit festem  $\text{CO}_2$  zu der Verbindung  $\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 17\text{CO}_2$ ; aus wasserfreiem Alkohol und flüssiger Kohlensäure bildet sich Kohlensäuremonoäthylester (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3000). —  $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Tafeln (ROQUES, *Bl.* 13, 716).

Alkoholate: \*Natriumäthylat. Liefert mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  den Ester  $\text{S}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . —  $\{\text{CaO}$  verbindet sich langsamer mit Alkohol als  $\text{BaO}$ . Die Verbindung  $\} 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{CaO}$  (FORCRAND, *Bl.* [3] 13, 658)  $\}$  ist aber beständiger als die Barytverbindung...  $\} - 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{BaO}$  (FORCRAND, *Bl.* [3] 13, 658). Diese Formel ist anstatt  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  zu setzen, s. Hptw. 1, 228 Z. 18 v. o. — \*Aluminiumäthylat entsteht auch beim Eintragen von 5 g Aluminiumschnitzel in die Lösung von 1 ccm  $\text{SnCl}_4$  in 50 ccm absoluten Alkohol (HILLYER, CROOKER, *Am.* 19, 41). Es ist ein bei 135° schmelzendes Gummi, das bei 235—245° unter 23 mm siedet.

### 3. \*Alkohole $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (*S.* 228—230).

1) \*Normaler (primärer) Propylalkohol, Propanol (1) (*S.* 228). *B.* Aus Allylalkohol durch Reduction mit Aluminiumspähnen in 25% iger Kalilauge (SPERANSKI, *Z.* 31, 423; *C.* 1899 II, 181). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUQUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251. Dielektricitätsconstante: ABEGO, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 245. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 316; EYKEMANN, *R.* 12, 277. Elektromagnetische Drehung: 3,756 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 291. Bei anhaltendem Chlorieren in der Kälte und an der Sonne entsteht 1,2-Dichlorpropyläther und etwas 2-Chlorpropanol. Beim Eintragen von Jod in Natriumpropylat entstehen  $\text{CH}_3\text{J}$  und ein Oel  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  ( $Kp_{27-28}$ : 111—114°) (KESSLER, *J. pr.* [2] 48, 237). Brom oxydirt den Propylalkohol zu Dibrompropionaldehyd. Propylalkohol liefert beim Kochen mit NaOH und gelbem  $\text{HgO}$  ein gelbes, gegen  $\text{NH}_3$  und NaOH beständiges Mercabid, das beim Erhitzen heftig explodirt und mit KCN-Lösung ein gelbes Cyanid ergiebt (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 1908). Beim längeren Erhitzen mit FEHLING'Scher Lösung auf 240° entsteht Milchsäure und Aethylenmilchsäure.

\* $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus Aluminium und Propylalkohol in Gegenwart von Zinnchlorid; man destillirt das Product unter vermindertem Druck (HILLYER, *Am.* 19, 601). — Gelbliche Masse. Schmelzpt.: 65°.  $Kp_{15}$ : 235—255°.  $Kp_{20}$ : 257—262°.

2) \*Secundärer Propylalkohol, Propanol (2)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (*S.* 229).  $Kp$ : 82,04° (LOUQUININE, *A. ch.* [7] 13, 289).  $Kp_{760}$ : 82,1°.  $D^{14}$ : 0,7982.  $D^{15}_{15}$ : 0,7903.  $D^{15}_{15}$  der wässrigen Lösung mit 75—100% Alkohol: THORPE, *Soc.* 71, 920. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUQUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Kryoskopisches

Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 256. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* 66, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektromagnetische Drehung: 3,966 (SCHÖNRÖCK, *Ph. Ch.* 11, 785). — Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 291. Giebt durch Einwirkung von Chlor unsymmetrisches Tetrachloracetone (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 134). Mit Brom entstehen  $\alpha$ -Tribromacetone, Acetone, secundäres Propylbromid u. s. w.

\*Hydrate: Hydrate des Isopropylalkohols existiren nach THORPE, *Soc.* 71, 920, nicht.

#### 4. \*Alkohole $C_4H_{10}O$ (S. 230—232).

1) \*Normaler Butylalkohol, Butanol(1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 230). B. Beim Behandeln von Methylcyclopropan mit Vitriolöl u. s. w. (DEMJEANOW, *B.* 28, 23). Ueber Beschaffung des zur butylalkoholischen Gärung des Glycerins nöthigen Bacillus butylicus vgl.: EMMERLING, *B.* 30, 451. — Kp: 117,02°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586.  $D_{20}^{20}$ : 0,80978. Dispersion, Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 628, 646. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 278. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* 66, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. — Brom erzeugt Brombutylaldehyd.

2) \*Secundärer Butylalkohol, Butanol(2)  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 230). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 256. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* 66, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309.

3) \*Isobutylalkohol, 2-Methyl-Propanol(1)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 231). Kp: 107,53°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 [1], 49, 59; W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251. Elektromagnetische Drehung: 4,827 (SCHÖNRÖCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Dielektricitätsconstante: ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 245. Dielektricitätsconstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 317. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. — Brom erzeugt Isobutylbromid, Isobutylisobutyryl- und Brom-Isobutylaldehyd. Beim Einleiten von Chlor in erhitzten Isobutylalkohol entstehen:  $\alpha$ -Chlorisobuttersäure-Isobutylester,  $\alpha, \beta$ -Dichlorisobuttersäure-Isobutylester, Monochlor- und Dichlor-Isobutylaldehyd, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Methakrylsäure u. s. w. (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 363). Bei anhaltendem Chloriren von wässrigem Isobutylalkohol entstehen  $\alpha$ -Chlorisobuttersäure-Isobutylester und Isobuttersäure (Br.). Beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Isobutylalkohol am Lichte und in der Kälte entsteht 1,2-Dichlorisobutyläther. — Isobutylalkohol giebt beim Erhitzen mit Natrium-isobutylat auf 210—215° (im Rohr) wenig Isobuttersäure (GUERBET, *C. r.* 128, 1004).

4) \*Tertiärer Butylalkohol, 2-Methylpropanol(2)  $(CH_3)_3C \cdot OH$  (S. 231). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *W.* 66, 489.  $D_{20}^{20}$ : 0,80716. Ausdehnung =  $1 + 0,00131261 \cdot t - 0,00088155 \cdot t^2 + 0,0003612087 \cdot t^3$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 279). Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 59; W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 256. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* 66, 398. — Giebt beim Kochen mit einer Lösung von HgNO<sub>3</sub> eine Verbindung  $C_4H_9(HgNO_3)(Hg_2NO_3)$  (s. S. 17, Z. 15 v. u.) (DENIGÈS, *C. r.* 126, 143). Giebt mit einer Lösung von 50 g HgO, 200 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1000 cem H<sub>2</sub>O beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von der Formel  $(SO_4 \left\langle \begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle)_2 C_4H_9$ , der beim Sieden in Mercuriosulfat übergeht und identisch mit dem aus Methylpropen in gleicher Weise erhaltenen Niederschlag (s. S. 17, Z. 12 v. u.) ist (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1278). Brom erzeugt Isobutylenbromid  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$  (ETARD, *B.* 25 Ref., 501). — Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O. Lösungswärme: FORCRAND, *Bl.* [3] 7, 672.

S. 231, Z. 17 v. u. statt: „Linnemann“ lies: „Linnemann, A. 162, 25“.

#### 5. \*Alkohole $C_5H_{12}O$ (S. 232—234).

1) \*Normaler Amylalkohol, Pentanol(1)  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 232). B. Aus 1-Aminopentane und HNO<sub>2</sub> (GARTENMEISTER, *A.* 233, 253).

4) \*Isoamylalkohol, 2-Methylbutanol(4)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 232). V. Im Holztheeröl (LOOPF, *A.* 275, 369). — Technisches Fusöl enthält Pyridin, 2,5-Dimethylpyrazin, Pyrazin(?) und Methylpyrazin(?) (BAMBERGER, EINHORN, *B.* 30, 224). Nichtbildung des Isoamylalkohols bei der Gärung durch Reinculturen von elliptischer Hefe: GENTIL, *C.* 1897 II, 623.

Kp: 130,11<sup>o</sup> (LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289). D<sup>o</sup>: 0,8269. Ausdehnung = 1 + 0,00106608. t + 0,0,176432.t<sup>2</sup> + 0,0,141189.t<sup>3</sup> (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 280). 1000 ccm Wasser lösen 32,84 ccm Amylalkohol; 1000 ccm Amylalkohol nehmen 22,14 ccm Wasser auf (HERZ, *B.* 31, 2671). Lösungsvermögen für Wasserstoff und gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe: FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 592. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUKOW, *z.* 30, 926; C. 1899 I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251. Dielektricitätsconstante: ABEGO, *W.* 60, 56; DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564; 1898 I, 546; ABEGO, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 245. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektromagnetische Drehung: 5,886 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). — Brom erzeugt Isoamylbromid, Brom- und Dibrom-Isovaleraldehyd. Mit Brom und Kalilauge entstehen Isovaleriansäure und CBr<sub>4</sub> (ETARD, *B.* 25 Ref., 501). Isoamylalkohol bildet mit SnBr<sub>4</sub> unter Abspaltung von HBr die Verbindung SnBr<sub>3</sub>.OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.OHC<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (weisse, krystallinische, lösliche, zersetzliche Masse) (WERNER, *z. a. Ch.* 17, 106). Wird durch die Luft, welche er absorbiert, langsam unter Bildung von Valeraldehyd oxydirt (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 591). Zur Einwirkung von Chlorzink vgl. auch: WALTHER, *J. pr.* [2] 59, 41. Beim längeren Kochen von Amylalkohol mit Natriumamylat entstehen reichlich Isovaleriansäure und ein Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, in geringerer Menge der Isovaleriansäureester des Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O und die diesem Alkohol entsprechende Säure C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (GUERBET, *C. r.* 128, 511, 1002).

6) \*Dimethyläthylcarbinol, 2-Methylbutanol(2) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (*S.* 233). *B.* Beim Erwärmen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.HCl, gelöst in Wasser, mit AgNO<sub>2</sub> (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 335; FREUND, LENZE, *B.* 24, 2519). Beim Behandeln der Chlorzink-Verbindungen des Trimethyläthylens oder des unsymmetrischen Methyläthyläthylens mit Wasser (KONDAKOW, *z.* 25, 354). Das Acetat entsteht aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub>, Essigsäure und AlCl<sub>3</sub> (KONDAKOW, *Bl.* [3] 7, 579). Entsteht neben Trimethylakrylsäure bei der Destillation von Trimethyläthylennilchsäure mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (GILJAROW, *z.* 28, 508).

Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *W.* 66, 487. Kp: 101,3<sup>o</sup>. D<sup>o</sup>: 0,8269. Ausdehnung = 1 + 0,00106608.t + 0,0,176432.t<sup>2</sup> + 0,0,141189.t<sup>3</sup> (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 281). Kp: 101,81<sup>o</sup>. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUKOW, *z.* 30, 926; C. 1899 I, 586. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 256. — Die Einwirkung von Chlor im diffusen Licht bei gewöhnlicher Temperatur verläuft folgendermassen: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CHCl.CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CHCl.CH<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CCl.CH<sub>3</sub> + HCl; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CCl.CH<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CCl<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> + HCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. In directem Sonnenlicht reagiert Chlor unter starker Erhitzung des Alkohols; wird gekühlt, so resultirt überwiegend (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CHCl.CH<sub>3</sub> (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 381). Mit Brom entsteht (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CHR.Br.CH<sub>3</sub>, neben wenig CH<sub>3</sub>.CBr(CH<sub>2</sub>Br).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CBr(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Amylenhydrat entstehen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CCl.CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CHCl.CH<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CCl<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (BR.). Aus 2-Methyl-Butanol(2), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> entstehen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und Diamylen.

7) \*Activer Amylalkohol, 2-Methylbutanol(1) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH).CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (*S.* 233).

a) 1-Amylalkohol. *V.* Findet sich im käuflichen Amylalkohol, welcher im Wesentlichen ein Gemisch von Isoamylalkohol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>(OH) (inactiv) und linksdrehendem Methyläthylcarbinol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH.CH<sub>2</sub>(OH) ist. Zur Trennung sind die folgenden beiden Methoden angegeben: a) Man verwandelt den käuflichen Amylalkohol durch concentrirte Schwefelsäure in Amylschwefelsäuren und trennt die Baryumsalze derselben durch fractionirte Krystallisation; das active Salz ist 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> mal löslicher als das inactive Salz; die Baryumsalze der Amylschwefelsäuren werden dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Man erhält so sehr reinen inactiven Alkohol (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1170), während der höchstgrädige, nach diesem Verfahren erhaltene active Amylalkohol α<sub>3</sub> = -4<sup>o</sup> (l=100 mm) zeigt (PASTEUR). b) Man leitet trockenen Chlorwasserstoff in den siedenden, käuflichen Amylalkohol; der inactive Alkohol wird früher in das Chlorid übergeführt als der active; durch Destillation trennt man das Amylchlorid und den unveränderten Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens hat man den höchstgrädigen activen Alkohol α<sub>D</sub> = -4,53<sup>o</sup> bis 4,63<sup>o</sup> (l=100 mm); [α]<sub>D</sub> = -5,7<sup>o</sup> (LE BEL) gewonnen, welcher aber noch nicht den reinen activen Körper darstellt (PLIMPTON, *Soc.* 39, 332; C. r. 92, 531; GUYE, *A. ch.* [6] 25, 174). Die Methode erfordert eine grosse Menge Alkohol (PLIMPTON, JUST, *A.* 220, 149). Man gelangt auch zu einem hochgrädigen Product (α<sub>D</sub> für 100 mm: = -4,50<sup>o</sup>), wenn man mehrmals in geschlossenen Röhren käuflichen Amylalkohol, der mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt ist, auf 100<sup>o</sup> erhitzt und dann fractionirt (ROGERS, *Soc.* 63, 1131).

Der so bereitete active Alkohol enthält noch eine gewisse Quantität des inactiven Isomeren, da er bei der Oxydation eine Valeriansäure von dem maximalen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +13,6^\circ$  bis  $+13,9^\circ$  liefert (GUYE, CHAVANNE, *C. r.* 116, 1455; ROGERS), während die reine Linkssäure  $[\alpha]_D = -17,85^\circ$  zeigt (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 52). Im Handel findet man einen activen Amylalkohol, der unter dem Namen „Alkohol von CLAUDON“ bekannt ist, durch begrenzte Anwendung der Methode von LE BEL bereitet wird und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -4,55^\circ$  zeigt (entsprechend etwa 75% reinem activem Alkohol). Dieser Alkohol ist zur Bereitung einer grossen Anzahl von activen Amylderivaten bei den Untersuchungen von FRANKLAND, GUYE, WALLLEN, WELT u. A. benutzt worden.

Kp: 128,7°.  $D_4^{20}$ : 0,83302. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 282. Das Drehungsvermögen wird beim Erhitzen zunächst kleiner, steigt dann aber wieder in der Nähe des Siedepunktes (GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196; 125, 819). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUQUINNE *A. ch.* [7] 13, 289. Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° racemisirt sich der active Amylalkohol nur theilweise; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sein Drehungsvermögen nicht verändert. Die vollständige Racemisation erreicht man durch Auflösen von Natrium im Amylalkohol, Vertreiben des überschüssigen Amylalkohols und Erhitzen des Natriumamylats oberhalb 200° (LE BEL, GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1174).

b) d-Amylalkohol. *B.* Durch Einwirkung einer Pilzcultur auf wässrige Lösung von racemischem Amylalkohol (LE BEL, *Bl.* [2] 31, 104). — Giebt ein linksdrehendes Jodür.

c) Racemischer Amylalkohol. *B.* Durch Erhitzen des aus dem linksdrehenden Alkohol dargestellten Natriumamylats während drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 206° (Kochen mit Aetznatron bewirkt die Racemisation nicht) (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* 71, 255; s. auch sub a: l-Amylalkohol).

*S.* 233, *Z.* 3 v. u. statt: „*B.* 6, 70“ lies: „*B.* 6, 1314“.

8) \**Tertiärbutylcarbinol*, *2,2-Dimethylpropanol* (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{OH}$  (*S.* 234). *B.* Durch Eintropfen eines Gemenges von 10 g Trimethylacetylchlorid und 20 g Trimethylsigsäure auf 250—300 g Natriumamalgam (mit 3% Natrium) (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 340). Durch Reduction des entsprechenden Aldehyds mit Natriumamalgam (T.). Das Acetat entsteht aus Chlortetramethylmethan  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$  und Silberacetat (T.). — Schmelzp.: 52—53°. Kp: 113—114°. Sehr flüchtig. Dampfension: 16 mm bei 20°, 50,5 mm bei 46°, 533,5 mm bei 100°.

## 6. \* Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (*S.* 234—236).

*S.* 234, *Z.* 1 v. u. statt: „ $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}$ “ lies: „ $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}$ “.

5) \**Methyläthylcarbinol*, *3-Methylpentanol* (3)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$  (*S.* 235). *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen auf 40—50° von 20 g 1-Amino-2,2-Dimethylbutan-Hydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, mit überschüssigem  $\text{AgNO}_2$  (ESCHERT, FREUND, *B.* 26, 2493(?); vgl. unten sub 10. — Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 257.

8) \**Methylisobutylcarbinol*, *2-Methylpentanol* (4)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$  (*S.* 235). *B.* Beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 20 g Mesityloxyd in wasserhaltigen Aether (KERP, *A.* 290, 148). — Kp: 135—137°.  $K_{25}$ : 50—55° (K.).

10) \**Dimethylpropylcarbinol*, *2-Methylpentanol* (2)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{C}_3\text{H}_7$  (*S.* 235). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid in 2 Mol.-Gew. Zinkmethyl (IPATJEW, *K.* 27, 367; vgl. BUTLEROW, *Z.* 1865, 617). Man lässt zwei Tage bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen. Der aus 1-Amino-2,2-Dimethylbutan und  $\text{HNO}_2$  bereitete Alkohol (vgl. oben sub 5) ist vielleicht 2-Methylpentanol (2). — Brom erzeugt 2,3-Dibrom-2-Methylpentan  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CHBr}.\text{C}_2\text{H}_5$ , neben wenig  $\text{CH}_3\text{Br}.\text{CBr}(\text{CH}_3).\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ .

13) \**Dimethylisopropylcarbinol*, *2,3-Dimethylbutanol* (2)  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 236). *B.* Bei der Destillation von Tetramethyläthylmilchsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) (REFORMATSKY, PLESCHONOSOW, *B.* 28, 2841).

## 7. \* Alkohole $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ (*S.* 236—237).

1) \**Normaler Heptylalkohol*, *Heptanol* (1)  $\text{CH}_3.(CH_2)_5.\text{CH}_2.\text{OH}$  (*S.* 236). Verbrennungswärme: ZOUBOV, *K.* 30, 926; *C.* 1899 I. 586. Molekulares Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 168. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251. Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* 66, 398. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309.

8) \**Triäthylcarbinol*, *3-Aethylpentanol* (3)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}.\text{OH}$  (*S.* 237). *B.* Bei allmählichem Eintropfen unter Kühlung von 93 g Propionylchlorid in 250 g Zinkäthyl

(IPATJEW, *Ж.* 27, 373). Man lässt 12 Stunden stehen. — Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 257. Brom erzeugt  $(C_2H_5)_5CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , neben  $(C_2H_5)_5CBr$  und Tribromheptan (Kp: 143—147°). Geht durch Erhitzen mit Oxalsäure in Methyläthyläthylen über (SAYTZEW JUN., *J. pr.* [2] 57, 39).

### 8. \* Oktylkohole $C_8H_{18}O$ (S. 238—239).

1) \* *Normaler Oktylkohol, Oktanol(1)*  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 238). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 252.

2) \* *Methylhexylcarbinol, Oktanol(2)*  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 238). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 257. Beim Sättigen mit Chlor entsteht das Keton  $C_8H_{11}Cl_2 \cdot CO \cdot CCl_3$  (BROCHET, *Bl.* [3] 13, 120).

3) \* *Methyldipropylcarbinol, 4-Methylheptanol(4)*  $(C_3H_7)_2C(CH_3) \cdot OH$  (S. 238). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258.

5) \* *Diäthylpropylcarbinol, 3-Aethylhexanol(3)*  $(C_2H_5)_2C(C_3H_7) \cdot OH$  (S. 238). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258.

10) *Methylisohexylcarbinol, 2-Methylheptanol(6)*  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Reduction des entsprechenden Ketons (WELZ, *A. ch.* [7] 6, 135). — Flüssig. Kp<sub>727</sub>: 167—169°. D<sub>21</sub>: 0,8174.  $[\alpha]_D^{24} = 4,69$ .

### 9. \* Nonylkohole $C_9H_{20}O$ (S. 239).

5) \* *Aethyldipropylcarbinol, 4-Aethylheptanol(4)*  $(C_2H_5)_2C(C_3H_7)_2 \cdot OH$  (S. 239). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 259.

### 10. \* Dekylkohole $C_{10}H_{22}O$ (S. 239).

6) *Diamylalkohol. B.* Inaktiver Amylalkohol wird mit seinem Na-Derivat auf 150—160° erhitzt. (Daneben entsteht der Isovaleriansäureester des Alkohols  $C_{10}H_{22}O$ , freie Isovaleriansäure und eine Säure  $C_{10}H_{20}O_2$ ) (GUERBET, *C. r.* 128, 512, 1002). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 211° (corr.). D°: 0,8491.

7) *Diisoamylenhydrat. B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von Diisoamylenhydrojodid in feuchtes  $Ag_2O$  (KONDAKOW, *Ж.* 28, 802). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192°. D°: 0,836.

### II. \* Hendekylkohole $C_{11}H_{24}O$ (S. 239).

3) *Normalhendekylalkohol, Hendekanol(1)*  $CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus salzsaurem Hendekylamin durch  $NaNO_2$  in Alkohol (JEFFREYS, *Am.* 22, 37). — Schmelzp.: 19°. Kp<sub>15</sub>: 131°. Giebt, mit  $CrO_3$  oxydirt, Hendekansäure.

### 12. \* Dodekylkohole $C_{12}H_{26}O$ (S. 239—240).

1) \* *Normaldodekylalkohol, Dodekanol(1)*  $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 239). V. Dodekylalkohol vom Schmelzp.: 24—26° (wahrscheinlich normaler) kommt als Palmitinsäure- und Stearinsäure-Ester im Oel der Cascara sagrada vor (DOHME, ENGELHARDT, *Am. Soc.* 20, 539).

### 14a. Pentadekylkohole $C_{15}H_{32}O$ .

1) *Pentadekanol(1)*  $CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von Palmitinsäure-Pentadekylester mit alkoholischem Kali (SIMONINI, *M.* 14, 85). Aus salzsaurem Pentadekylamin durch  $NaNO_2$  (JEFFREYS, *Am.* 22, 28). — Schmelzp.: 45—46°.

2) *Dicaprylcarbinol*  $(C_7H_{15})_2CH(OH)$ . B. Aus Caprylon  $(C_8H_{15})_2CO$  mit Alkohol (96%) und Natrium (KIPPINO, *Soc.* 63, 455). — Wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49,5—50°.

15. \* *Cetylalkohol*  $C_{16}H_{34}O$  (S. 240). V. Im Fett der Ovarial-Dermoideysten (LUDWIG, *H.* 23, 38; v. ZEYNEK, *H.* 23, 48). — Kp<sub>0</sub>: 119° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1325). D<sup>16,7</sup><sub>4</sub>: 0,7984. Molekulares Brechungsvermögen: 126,44 (EYKMAN, *R.* 12, 168). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 252.

S. 240, Z. 29 v. o. statt: J. 1862, 313 lies: J. 1862, 413<sup>4</sup>.

15a. *Dioktylcarbinol*  $C_{17}H_{36}O = (C_8H_{17})_2CH(OH)$ . B. Aus Nonylon  $(C_8H_{17})_2CO$  mit Alkohol und Natrium (KIPPINO, *Soc.* 63, 457). — Glänzende, wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60,5—61°.

**18a. Carnaubylalkohol**  $C_{24}H_{50}O$ . V. An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 29, 2898; 31, 99). — Krystalle aus Alkohol von 80%<sub>0</sub>. Schmelzp.: 68—69°. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol wasserhaltig in Blättchen aus. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  und Eisessig entsteht Carnaubasäure.

**20. \*Alkohole**  $C_{26}H_{54}O$  und  $C_{27}H_{56}O$  (*S.* 241).

1) \**Cerylalkohol* (*S.* 241). V. Als Acetat in den Blüten von *Tagetes glandulifera* (Argentinien) (HESSE, *A.* 276, 87). An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 29, 2898; 31, 99, 102). — *Ist nach* HENRIQUES (*B.* 30, 1118)  $C_{26}H_{54}O$ .

5) *Dimyristylcarbinol*  $C_{27}H_{56}O = (C_{13}H_{27})_2CH(OH)$ . B. Aus Myriston ( $C_{13}H_{27}CO$ ) mit Alkohol und Natrium (KIPPING, *Soc.* 63, 459). — Schmelzp.: 80,5—81,5°.

6) *Alkohol*  $C_{27}H_{56}O + 6H_2O$ . V. An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 29, 2895). — Silberglänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und in warmem Alkohol und Aceton.

**21. \*Myricylalkohol**  $C_{30}H_{62}O$  (*S.* 241). — Schmelzp.: 88° (GASCARD, Privatmittheilung).

Substitutionsproducte der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (*S.* 241—248).

### Vor I. Derivate des Methylalkohols $CH_3O$ .

**Chlormethylalkohol**  $CH_2OCl = CH_2Cl.OH = CH_2O, HCl$ . B. Aus Formaldehyd und Chlorwasserstoff (LÖSEKANN, *Ch. Z.* 14, 1408; MERCKLIN & LÖSEKANN, D.R.P. 57621, *Frdl.* III, 7; vgl. auch v. HEMMELMAYR, *M.* 12, 89). Paraformaldehyd wird in einem Strome von  $HCl$ -Gas auf 180° erwärmt (GRASSI, MASELLI, *G.* 28 II, 486). — Flüssig. Kp: 166°. Schwerer als Wasser. Sehr unbeständig gegen Wasser und wasserentziehende Mittel, wird durch letztere leicht in Dichlormethyläther übergeführt; liefert mit Natriumacetat Trioxymethylenacetat  $C_7H_{12}O_6$ , mit Benzol und Chlorzink Diphenylmethan bezw. Benzylehlorid.

**Brommethylalkohol**  $CH_2OBr = CH_2Br.OH$ . B. Durch Sättigen von 4%iger wässriger Formaldehydlösung mit  $HBr$  im Kältegemisch (HENRY, *B.* 27 Ref., 336). — Flüssig, erstarrt bei  $-72^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,9214. Leicht zersetzlich. Verfliegt im Exsiccator über Aetzkalk und hinterlässt einen Rückstand von polymerisiertem Formaldehyd. Spaltet sich mit Wasser in die Componenten. Liefert mit Alkoholen die entsprechenden Alkylbromide und Methylale.

### I. \*Derivate des Aethylalkohols $C_2H_5O$ (*S.* 242—244).

\*2-Chloräthylalkohol  $C_2H_5OCl = CH_2Cl.CH_2.OH$  (*S.* 242). Kp: 132°.  $Kp_{25}$ : 51° bis 52°.  $D^{18}_6$ : 1,2005 (HENRY, *J.* 1889, 1321).

\*2,2,2-Trichloräthylalkohol  $C_2H_3OCl_3 = CCl_3.CH_2.OH$  (*S.* 243). B. Entsteht in kleiner Menge neben anderen Körpern beim Chloriren von Alkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* 26, 2756).

\*2-( $\alpha$ )-Bromäthylalkohol  $C_2H_5OBr = CH_2Br.CH_2.OH$  (*S.* 243). B. Aus  $CH_2J$ .  $CH_2(OH)$  und Brom (HENRY, *J.* 1889, 1321). — *Darst.* Aus Aethylen und  $HBrO$  (60%<sub>0</sub> Ausbeute) (MOKIEWSKY, *Z.* 30, 900; *C.* 1899 I, 591). — Flüssig. Kp: 150—152°.  $Kp_{15}$ : 63—64°.  $D^{18}_6$ : 1,7195 (II). Giebt bei der Einwirkung von Zinkstaub in Weingeist Aethylen.

\*2-( $\alpha$ )-Jodäthylalkohol  $C_2H_5OJ = CH_2J.CH_2.OH$  (*S.* 243).  $Kp_{25}$ : 85°. Siedet nicht unzersetzt bei 176—177°.  $D^{18}_6$ : 2,1649 (HENRY, *B.* 24 Ref., 75).

\*2-Nitroäthylalkohol, 2-Nitroäthanol(I)  $C_2H_5O_3N = HO.CH_2.CH_2.NO_2$  (*S.* 243). B. Aus Monojodhydrin in ätherischer Lösung durch Einwirkung von  $AgNO_2$  (HENRY, *R.* 16, 252; *C.* 1898 I, 192). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack; erstarrt bei  $-80^\circ$  nicht.  $Kp_{35}$ : 119—120°.  $Kp_{705}$ : 194°.  $D^{15}$ : 1,270. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser. — \*Natriumverbindung  $Na.C_2H_4O_3N$  (*S.* 244). B. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat oder metallischem Natrium auf die ätherische Lösung von Nitroäthylalkohol (HENRY, *C.* 1899 I, 1154). Weisser, pulveriger Niederschlag.

2,2-Bromnitroäthanol(I)  $C_2H_4O_3NBr = NO_2.BrCH.CH_2.OH$ . B. Bei der Condensation einer wässrigen 40%igen Formaldehydlösung mit Nitrobrommethan unter Zusatz eines Stückchens  $K_2CO_3$  (neben anderen Producten) (MAAS, *C.* 1899 I, 179; *R.* 17, 386). — Gelbliche, die Schleimhäute reizende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.  $Kp_{45}$ : 147—148°.  $D^{10}$ : 2,084. n: 1,52952.

**2. \* Derivate des Propylalkohols**  $C_3H_8O$  (S. 244—246).

\* Dibrompropanole  $C_3H_7OBr_2$  (S. 245). b) \* **1,3-Dibrom-2-Hydroxypropau, 1,3-Dibrompropanol(2)**  $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$  (S. 245). Darst. nach dem Verfahren von ASCHAN. Man erhöht die Ausbeute aber beträchtlich, wenn man auch das nach dem Ausschütteln mit Aether noch in der wässrigen Lösung zurückbleibende Dibromhydrin gewinnt; zu diesem Zweck concentrirt man bis zu einer Temperatur von 160° und destillirt dann im Vacuum (LESPIEAU, A. ch. [7] II, 236).

Tribrompropanole  $C_3H_5OBr_3$ . 1) **2,2,3-Tribrompropanol(1)**  $CH_2Br.CBr_2.CH_2.OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromallylalkohol und Brom (LESPIEAU, A. ch. [7] II, 254). — Syrupöse Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 125—129°.

2) **2,3,3-Tribrompropanol(1)**  $CHBr_2.CHBr.CH_2.OH$ . B. Aus  $\beta$ -Bromallylalkohol und Brom (LESPIEAU, A. ch. [7] II, 254). — Syrupöse Flüssigkeit.  $Kp_{27}$ : 155—157°.

Tetrabrompropanol  $C_3H_4OBr_4$ . **2,2,3,3-Tetrabrompropanol(1)**  $CHBr_2.CBr_2.CH_2.OH$ . B. Aus  $\alpha, \beta$ -Dibromallylalkohol und Brom (LESPIEAU, A. ch. [7] II, 265). — Syrupöse Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 164—168°.

\* Jodpropanole  $C_3H_7OJ$  (S. 246). 2) **Trimethylenmonojodhydrin, 3-Jodpropanol(1)**  $HO.CH_2.CH_2.CH_2J$ . B. Aus dem entsprechenden Chlorhydrin durch NaJ in methylalkoholischer Lösung (HENRY, C. 1897 II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Rettiggeruch und scharfem Geschmack; färbt sich am Licht.  $Kp_{25}$ : 115°.  $Kp_{18}$ : 225°.  $D^{18}$ : 2,349. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Siedet ohne Zersetzung; reagirt leicht mit  $AgNO_3$ .

S. 246, Z. 25 v. u. statt: „ $CH_2Cl.CH(OH).CH_2J^4$ “ lies: „ $CH_2Cl.CH(OH).CH_2J^4$ “.

Nitropropanole  $C_3H_7ON$ . 1) **Primärer Nitropropylalkohol, 2-Nitropropanol(1)**  $CH_2OH.CH(NO_2).CH_3$ . B. 30 g wässrige 35% ige Formaldehydlösung werden, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 25 g Nitroäthan versetzt und mit  $K_2CO_3$  in Stücken geschüttelt. Die wässrige Lösung wird ausgeäthert, der Aetherrückstand durch Ausfrierenlassen von Nitroisobutylglykol  $NO_2.C(CH_2OH)_2.CH_3$  befreit und der Rückstand in vacuo destillirt (HENRY, C. 1897 I, 741). — Farblose, dicke, zähe Flüssigkeit.  $Kp_{33}$ : 120—122°.  $D^{18}$ : 1,209. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch  $PCl_5$  in primäres Mononitropropylchlorid, durch Methanal in Mononitroisobutylglykol verwandelt.

2) **3-Nitropropanol(1)**  $CH_3(NO_2).CH_2.CH_2.OH$ . B. Entsteht durch Umsetzung von Trimethylenmonojodhydrin mit  $AgNO_2$  in ätherischer Lösung (HENRY, C. 1897 II, 337). — Dickliches Oel von schwach stechendem Geruch und Geschmack.  $Kp_{32}$ : 138—140°.  $D^{18}$ : 1,173. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.

3) **Nitroisopropylalkohol, 1-Nitropropanol(2)**  $CH_3.CH(OH).CH_2(NO_2)$ . B. Beim Eintragen von wenig festem  $KHCO_3$  in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, 1 Mol.-Gew. Nitromethan und dem gleichen Volumen Wasser (HENRY, Bl. [3] 13, 993). — Erstarrt bei  $-60^\circ$  amorph. Schmelzp.: gegen  $-20^\circ$ .  $Kp_{30}$ : 112°.  $D^{18}$ : 1,1910. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitroacetone (HENRY, C. 1898 II, 887).

Chlornitropropanol  $C_3H_7O_2NCl$ . **2-Chlor-2-Nitropropanol(1)**  $CH_3.CCl(NO_2).CH_2OH$ . B. Bildet sich aus Chlornitroäthan und Methanal durch  $KHCO_3$  (HENRY, C. 1897 II, 338). — Zähes, farbloses Oel, erstarrt allmählich zu prismatischen Nadeln. Schmelzp.: 135°.  $Kp_{41}$ : 115°.  $D^{18}$ : 1,370.

Trichlornitropropanol  $C_3H_6O_2NCl_3$ . **3,3,3-Trichlor-1-Nitropropanol(2)**  $CCl_3.CH(OH).CH_2.NO_2$ . B. Beim Stehen eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Nitromethan, 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat und dem gleichen Volumen Wasser mit wenig  $K_2CO_3$  (HENRY, Bl. [3] 15, 1223). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Kalilauge wirkt nach der Gleichung:  $C_3H_4Cl_3NO_3 + KOH = CHCl_3 + CH_2(NO_2).CH(OH)(OK)$ .

Bromnitropropanole  $C_3H_7O_2NBr$ . 1) **2-Brom-2-Nitropropanol(1)**  $CH_3.CBr(NO_2).CH_2.OH$ . B. Entsteht aus Bromnitroäthan und Methanal (HENRY, C. 1897 II, 338). — Nadeln von scharfem Geschmack. Schmelzp.: 42°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2) **1-Brom-1-Nitropropanol(2)**  $CH_3.CH(OH).CHBr.NO_2$ . B. Durch Condensation von Nitrobrommethan mit Aethanal (MAAS, C. 1899 I, 179; R. 17, 393). — Farblose Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.  $Kp_{12}$ : 149—150°.  $D^{10}$ : 1,899. n: 1,51728. Reagirt noch mit Methanal, aber nicht mit Aethanal.

3. \* **Derivate der Butylalkohole**  $C_4H_{10}O$  (S. 246—247.)

S. 247, Z. 1 v. o. statt: „ $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2.OH$ “ lies: „ $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2.OH$ “.

Brombutanol  $C_4H_9OBr$ . **Bromtrimethylcarbinol, 1-Brom-2-Methylpropanol(2)**  $(CH_3)_2C(OH).CH_2Br$ . B. Bei einstündigem Kochen von 50 g Isobutylbromid mit 200 ccm Wasser (GARZINO, J. 1889, 1326). — Flüssig. Kp: 136—138°, dabei grösstentheils unter Bildung von Isobutyraldehyd zerfallend.

\* Dibrombutanole  $C_4H_8OBr_2$  (S. 247). 1) \* **2,3-Dibrombutanol(1)**  $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.OH$  (S. 247, Z. 14 v. o.). — Prismen. Schmelzp.: 32°. Löslich in Wasser (CHARON, A. ch. [7] 17, 226).

2) **Allylcarbinoldibromid, 3,4-Dibrombutanol(1)**  $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2(OH)$ . Kp<sub>15</sub>: 131—141° (unter geringer Zersetzung) (WAGNER, B. 27, 2437). D<sup>15</sup>: 0,934. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entstehen Dibrombuttersäure und das Anhydrid einer Säure  $C_4H_7BrO_3$ .

Nitrobutanole  $C_4H_9O_3N$ . 1) **2-Nitrobutanol(1)**  $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2(OH)$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von Nitropropan und Methanal in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (HENRY, Bl. [3] 15, 1223; PAUWELS, C. 1898 I, 193). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 127—130°. D<sup>15</sup>: 1,1365. Löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. —  $Na.C_4H_9O_3N$ .

2) **1-Nitrobutanol(2)**  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.NO_2$ . B. Man vermischt 1 Thl. Nitromethan mit 1 Thl. Propionaldehyd, fügt das gleiche Volumen Wasser und einige Stückchen  $K_2CO_3$  hinzu (HENRY, Bl. [3] 15, 1223). — Dickflüssig. Kp<sub>35</sub>: 123—125°. D<sup>15</sup>: 1,144. D<sup>18</sup>: 1,191.

3) **3-Nitrobutanol(2)**  $CH_3.CH(OH).CH(NO_2).CH_3$ . B. Aus Nitroäthan und Acetaldehyd mit Wasser und einigen Stückchen  $K_2CO_3$  (HENRY, Bl. [3] 15, 1224). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 112—113°. D<sup>15</sup>: 1,116.

4) **Nitroisobutylalkohol, 2-Nitro-2-Methylpropanol(1)**  $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2(OH)$ . B. Aus Formaldehyd, 2-Nitropropan und wenig  $KHCO_3$  (HENRY, Bl. [3] 13, 1002). — Nadeln oder Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser.

Chlornitrobutanol  $C_4H_9O_3NCl$ . **2-Chlor-2-Nitrobutanol(1)**  $CH_3.CH_2.CCl(NO_2).CH_2.OH$ . B. Aus Chlornitropropan und Methanal in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (PAUWELS, C. 1898 I, 194). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp<sub>76</sub>: 145—150°. D<sup>15</sup>: 1,229.

4. \* **Derivate der Amylalkohole**  $C_5H_{12}O$  (S. 247).

\* Chloramylalkohole  $C_5H_{11}OCl$  (S. 247). 3) **Monochlorhydrin des Trimethyläthylenglykols**. B. Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Trimethyläthylen, erhalten als Nebenproduct aus Rohisopren (MOKIEWSKY, Z. 30, 885; C. 1899 I, 589). — Kp: 141°. D<sup>15</sup>: 1,0562. D<sup>22</sup>: 1,0355.

\* Trichlorpentanole  $C_5H_9OCl_3$  (S. 247). 2) **Trichlormethylisopropylcarbinol, 4,4,4-Trichlor-2-Methylbutanol(3)**  $(CH_3)_2CH.CHOH.CCl_3$ . B. Aus Isobutyraldehyd durch Condensation mit Chloroform in Gegenwart von Kalk und Kali (JOCICZ, Z. 29, 104; C. 1897 I, 1014). — Nicht rein erhalten. Kp<sub>30</sub>: 190—191°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure, durch Oxydation mit Chromsäure-Mischung Trichlormethyl-Isopropylketon, durch Einwirkung von 10% iger Kalilauge  $\alpha$ -Chlorvaleriansäure  $(CH_3)_2CH.CHCl.CO_2H$ , Isobutyraldehyd und  $CHCl_3$ .

\* Bromamylalkohole  $C_5H_{11}OBr$  (S. 247). 2) **Bromhydrin des Trimethyläthylenglykols**. B. Aus Trimethyläthylen und  $HBrO$  (MOKIEWSKY, Z. 30, 900; C. 1899 I, 591). — Kp<sub>12</sub>: 45—46°. D<sup>15</sup>: 1,4104. D<sup>21</sup>: 1,3821. Gibt bei der Einwirkung von Zinkstaub in Weingeist Trimethyläthylen.

Tribrompentanol  $C_5H_9OBr_3$ . **Pentaerythrittribromhydrin, 1,3-Dibrom-2-Bromomethyl-2-Methylpropan**  $C(CH_2Br)_3(CH_2.OH)$ . B. Beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g  $PBr_3$  auf 100° (RAVE, TOLLENS, A. 276, 62). — Krystalle. Schmelzpunkt gegen 60°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Alkohol  $C_5H_{10}O$ .

\* Jodpentanol  $C_5H_{11}OJ$  (S. 247). 2) **2,2-Dimethyl-3-Jodpropanol(1)**  $(CH_3)_2C(CH_2J).CH_2(OH)$ . B. Bei 2stdg. gelindem Kochen von 5 g 2,2-Dimethylpropanol mit 35 ccm HJ (D: 1,656) und 2 g rothem Phosphor (APEL, TOLLENS, A. 289, 43). — Gelbes Oel. Kp. gegen 60° im Vacuum.

Nitropentanole  $C_5H_{11}O_3N$ . 1) **3-Nitropentanol(2)**  $CH_3.CH(OH).CH(NO_2).CH_2.CH_3$ . B. Aus Nitropropan und Acetaldehyd in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (HENRY, C. 1897 II, 337;

PAUWELS, C. 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{36}$ : 112° (H.).  $Kp_{37}$ : 120°.  $Kp_{54}$ : 130°.  $D^{15.5}$ : 1,075 (P.).

2) **2-Nitropentanol(3)**  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Wird durch Addition von Nitroäthan zu Propanal gewonnen (HENRY, C. 1897 II, 337). — Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem Geschmack.  $Kp_{43}$ : 118—121°.  $D^{14}$ : 1,071. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

3)  **$\beta$ -Nitroisobutylcarbinol, 3-Nitro-2-Methylbutanol(4)**  $CH_2(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 1-Nitro-2-Methylpropan und Methanal (HENRY, C. 1897 II, 337). — Darst. Aus je einem Mol.-Gew. primärem Nitroisobutan und Formaldehyd in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (SHAW, C. 1898 I, 439). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{35}$ :  $Kp_{35}$ : 138—139°.  $D^{13}$ : 1,0966 (S.). Unlöslich in Wasser.

4) **Nitropentanol, 4-Nitro-2-Methylbutanol(3)**  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . B. Entsteht aus Nitromethan und Isobutyraldehyd (HENRY, C. 1897 II, 337). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem, später zum Brechen reizenden Geschmack.  $Kp_{40}$ : 120—123°.  $D^{14}$ : 1,096.

Chlornitropentanol  $C_7H_{10}O_3NCl$ .  **$\beta$ -Chlornitroisobutylcarbinol, 3-Chlor-3-Nitro-2-Methylbutanol(4)**  $(CH_3)_2CH \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_2(OH)$ . B. Aus Chlornitroisobutan und Methanal in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (SHAW, C. 1898 I, 439). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{35}$ : 153°.  $D^{13}$ : 1,2587.

## 5. \* Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$ (S. 247—248).

\* Chlorhexylalkohole  $C_6H_{13}OCl$ . 4) \* **Chlorhexylalkohol**  $(CH_3)_2CCl \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (S. 248). B. Entsteht in kleiner Menge aus entwässertem Pinakon und  $POCl_3$  (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 441). — Schmelzpt.: 65° (C.).

Nitrohexanole  $C_6H_{13}O_2N$ . 1) **5-Nitro-2-Methylpentanol(4)**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . B. Entsteht aus Nitromethan und Isovaleraldehyd  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO$  (HENRY, C. 1897 II, 337). — Dickliche Flüssigkeit.  $Kp_{35}$ : 127—130°.  $D^{14}$ : 1,025. Unlöslich in Wasser.

2) **3-Nitro-2-Methylpentanol(4)**  $(CH_3)_2CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus primärem Nitroisobutan und Aethanal (HENRY, C. 1897 II, 337). — Darst. Man versetzt Nitroisobutan erst mit  $K_2CO_3$ , dann mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in wässriger Lösung (SHAW, C. 1898 I, 439). — Flüssig.  $Kp_{35}$ : 119—122°.  $D^{13}$ : 1,0555 (S.).

## 7. \* Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ (S. 248.)

Bromoktylalkohol. **2, 5-Dimethyl-5-Brom-Hexanol(2), Diisocrotylbromhydrin**  $C_8H_{17}OBr = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Aus Diisocrotyloxyd und HBr in Ligroin (POGORZELSKY, Z. 30, 977; C. 1899 I, 774). — Schmelzpt.: 77—78°. Zerfällt beim Erhitzen in Diisocrotylbromid und Diisocrotyloxyd.

Jodoktylalkohol. **2, 5-Dimethyl-5-Jod-Hexanol(2), Diisocrotyljodhydrin**  $C_8H_{17}OJ = (CH_3)_2CJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Aus Diisocrotyloxyd und HJ (P., C. 1899 I, 774). — Schmelzpt.: 70—71°. Unbeständig.

## 7a. Derivate der Nonylalkohole $C_9H_{20}O$ .

Dibromdipropylisopropylalkohol  $C_9H_{18}OBr_2 = (CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man sättigt unter Kühlung Diallylisopropylalkohol mit HBr und erwärmt das Product nach einigen Tagen im Rohr allmählich auf 70° (OBERREIT, B. 29, 2003). — Oel. Beim Kochen mit Zinkstaub (und absolutem Alkohol) entstehen Dipropyläthylmethan und Dimethyl- $\alpha$ -Oxäthylpentamethylen.

## 2. \* Alkohole $C_nH_{2n}O$ (S. 249—256).

Naphtenole (gesättigte cyclische Alkohole)  $C_nH_{2n-1}(OH)$ . B. Aus den entsprechenden salzsauren Aminen durch Kochen mit  $KNO_3$  (MARKOWNIKOW, Z. 30, 94; A. 301, 195). Aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction mit Natrium in Alkohol + Aether bei Gegenwart von  $K_2CO_3$  (M.). Aus den entsprechenden Chloriden und Jodiden durch Silberoxyd schwer zu erhalten, da sich hierbei vorzugsweise Naphtylene bilden (M.).

Die Homologen des Cyclohexanols entstehen in der Trans-Form aus den Cyclohexenonen bei der Reduction mit Natrium und Alkohol. Sie scheinen durch Behand-

lung mit Eisessig, Jodwasserstoff und Zinkstaub in (cis-)Stereoisomere übergeführt zu werden (KNÖVENAGEL, A. 297, 126).

### I. \* Vinylalkohol, Aethenol $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$ (S. 249).

Der „Vinylalkohol“ von Polek und Thümmel soll nach Nef (A. 298, 327) Divinyläther sein.

Farbenreaction: RIMINI, G. 29 I, 390.

Basisches Quecksilbersalz des Vinylalkohols(?)  $(CH_2:CH.O)_2Hg.HgO$ . B. Aus Acetaldehyd und frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Gegenwart von Soda (NEF, A. 298, 316). — Weisses Pulver. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Acetaldehyd.

**2. \* Allylalkohol, Propen(1)-ol(3)**  $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2.OH$  (S. 249). Kp: 96,69°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGGININE, A. ch. [7] 13, 289. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309. Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 621. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 291. Liefert beim Kochen mit concentrirter  $KHSO_5$ -Lösung  $\gamma$ -Oxypropansulfosäure (MARCKWALD, FRAHNE, B. 31, 1863). Durch Reduction mit Aluminiumspähnen in 25%iger Kalilauge entsteht Propanol(1) (SPERANSKI, Z. 31, 423; C. 1899 II, 181).

S. 249, Z. 2 v. u. statt: „Salmiak“ lies: „Salmiak (Münder, Tollens, A. 167, 222 Ann.)“.

Verbindung  $C_3H_6O + SO_2$ : SOLONINA, Z. 30, 841; C. 1899 I, 249.

\* Bromallylalkohol  $C_3H_5OBr$  (S. 250).

1) \*  $\alpha$ -Bromallylalkohol, 2-Brompropen(1)-ol(3)  $CH_2:CBr.CH_2.OH$  (S. 250). Kp<sub>765</sub>: 153—154° (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 245).

S. 250, Z. 20 v. u. statt: „B. 14, 464“ lies: „B. 14, 404“.

2) \*  $\beta$ -Bromallylalkohol, 1-Brompropen(1)-ol(3)  $CHBr:CH.CH_2.OH$  (S. 250). Kp: 169—170°. D<sub>4</sub>: 1,59 (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 246).

Dibrompropenol  $C_3H_4OBr_2$ . 1,2-Dibrompropen(1)-ol(3)  $CHBr:CBr.CH_2.OH$ . B. Aus Tribrompropen  $CHBr:CBr.CH_2Br$  durch Einwirkung von Kaliumacetat und Verseifung des so entstehenden Acetins (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 262). — Kp<sub>760</sub>: 205—208°.

### 3. \* Alkohole $C_4H_8O$ (S. 250—251).

1) \* Crotylalkohol, Buten(2)-ol(1)  $CH_3.CH:CH.CH_2.OH$  (S. 250). Darst. Crotonaldehyd wird mittels des Zink-Kupfer-Paares reducirt (daneben entstehen Dipropenylglykol und Butyraldehyd) (CHARON, A. ch. [7] 17, 223). — Riecht stechend. Erstarrt nicht bei —30°. Kp: 117—118°. D<sub>4</sub>: 0,8726. Löslich in 6 Vol. Wasser. Giebt schon in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren quantitativ die Crotyl-Halogenide (CHARON, C. r. 128, 737).

3) Allylcarbinol, Buten(1)-ol(4)  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.OH$ . B. Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von salzsaurem Tetramethylendiamin mit  $AgNO_2$  und Wasser (DEMJEANOW, Z. 24, 350). Man lässt Oxymethylen mit Allyljodür drei Monate lang stehen, trägt dann allmählich in gekörntes Zink ein und lässt einige Tage stehen (WAONER, B. 27, 2436). — Flüssig. Kp: 112—114°. D<sub>4</sub>: 0,8635. D<sub>18,5</sub>: 0,8484 (D.). Kp<sub>745</sub>: 113,5° (W.). Bei der Oxydation entsteht Allylglycerin (W.). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht  $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$  (D.).

4) Cyclobutanol  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH(OH)$ . B. Aus salzsaurem Aminocyclobutan und  $AgNO_2$  (PERKIN, Soc. 65, 961). — Flüssig. Kp: 123°. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Bromwasserstoff Bromcyclobutan und 1,3-Dibrombutan.

### 4. \* Alkohole $C_5H_{10}O$ (S. 251—252).

1) \* Methylallylcarbinol, Penten(1)-ol(4)  $CH_2:CH.CH_2.CH(OH).CH_3$  (S. 251). B. Beim Eintropfen unter Kühlung von Acetaldehyd, gelöst in Allyljodür, auf Zinkspähne (WAONER, KWSCHINOW, B. 27, 2434). — Löslich in 8 Thln. Wasser. D<sub>4</sub>: 0,852. D<sub>20</sub>: 0,834 (W., K.).

7) Penten(2)-ol(5)  $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2(OH)$ (?). B. Findet sich unter den Zersetzungsproducten von salzsaurem 1,5-Diaminopentan durch  $AgNO_2$  (DEMJEANOW, Z. 25, 669). — Flüssig. Kp: 133—136° (i. D.). D<sub>4</sub>: 0,8671. D<sub>18,5</sub>: 0,8533. Bei der Oxydation durch verdünnte  $HNO_3$  entsteht Oxalsäure.

8) **Cyclopentanol**,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen von Natrium in eine, mit dem gleichen Volumen Wasser vermischte, ätherische Lösung von Cyclopentanon  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, A. 275, 322). — Flüssig. Kp: 139°.  $D^{21,5}$ : 0,9395. Bei der Oxydation durch verdünnte  $\text{HNO}_3$  entstehen Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure.

9) **Alkohol**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  (H). B. Man erwärmt eine Lösung von Pentaerythritribromhydrin in Eisessig 1-2 Stunden lang mit Zinkspähnen und Zinkstaub auf 100° (RAVE, TOLLENS, A. 276, 66). — Oel. Kp: 120-128°.

5. \* **Alkohole**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  (S. 252-254).

3) \* **Methylbutallylcarbinol**, **Hexen(1)-ol(5)**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  (S. 252). Liefert mit HBr hauptsächlich 2,5-Dibromhexan (SCHRAMM, B. 30, 636).

5) \* **Dimethylallylcarbinol**, **2-Methylpenten(4)-ol(2)**  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$  (S. 252). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, Ph. Ch. 29, 257.

12) **Aethylallylcarbinol**, **Hexen(1)-ol(4)**  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Zinkspähnen, Allylbromid, Propanal und Aether (FOURNIER, Bl. [3] 11, 124). — Flüssig. Kp: 130-132°.  $D^{18}$ : 0,843.

13) **1-Methylcyclopentanol(2)**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Entsteht neben einem Pinakon bei der Reduction von Methylcyclopentenon(2), gelöst in Aether, mit Natrium (LOORF, B. 27, 1538). — Flüssigkeit. Kp: 148-149°.  $D^{14,5}$ : 0,9273. Molekulares Brechungsvermögen: 28,84. Riecht jodoförmlich.

14) **1-Methyl-Cyclopentanol(3)**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}(\text{OH})$ . B. Aus 1-Methyl-3-Aminocyclopentan und  $\text{HNO}_2$  (SEMMLER, B. 25, 3519). Aus 20 g 1-Methyl-Cyclopentanon(3), gelöst in 150 g Alkohol, und 15 g Natrium (SEMMLER, B. 26, 775), oder durch Reduction mittels Natriums in ätherischer Lösung über Wasser (neben dem Pinakon) (MARKOWNIKOW, Z. 31, 227; C. 1899 I, 1212). — Kp<sub>12</sub>: 48-50°. Kp: 150-151°.  $D^{20}$ : 0,9169.

15) **1-Methyl-Cyclopentanol(1)**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ . B. Aus dem entsprechenden Amin durch Einwirkung von salpetriger Säure (neben Methylcyclopenten). Daneben entsteht ein flüssiges Isomeres (MARKOWNIKOW, Z. 31, 232; C. 1899 I, 1212). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Kp<sub>749</sub>: 135-136°.

16) **Cyclohexanol**, **Hexahydrophenol**  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}(\text{OH})$ . B. Man versetzt eine Lösung von rohem 4-Jodcyclohexanol(1) (dargestellt aus Chinin und verdünntem Jodwasserstoff) in Eisessig, allmählich und in der Kälte, mit Zinkstaub (BAYER, A. 278, 98). Durch Reduction einer Lösung von Cyclohexanon in wässrigem Aether mit Natrium (B.). — Darst. Durch Reduction einer ätherisch-alkoholischen, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geschichteten Lösung des Cyclohexanons mit Natrium (MARKOWNIKOW, A. 302, 20). Durch Behandlung des salzsauren Aminohexanaphens mit  $\text{NaNO}_2$  (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 16-17°. Kp: 160-161° (corr.) (B.). Kp<sub>758</sub>: 160,5°. Löslich in 28 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (M.). Riecht nach Fuselöl (B.).  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu Adipinsäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu Cyclohexanon (B.).

**2-Chlorcyclohexanol(1)**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl} = \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix}$ . B. Aus Tetrahydrobenzol und unterchloriger Säure (FORTEY, Soc. 73, 948). — Hellgelbes Oel, zersetzt sich bei Erhitzung.

6. \* **Alkohole**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  (S. 254).

2) **Methyläthylallylcarbinol**, **3-Methyl-hexen(5)-ol(3)**  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Man tröpfelt ein Gemisch aus 300 g Methyläthylketon und 750 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink und destillirt nach einem Tage im Dampfstrom (SAVITZEW, Z. 24, 469). — Flüssig. Kp: 139°.  $D^0$ : 0,85865.  $D^{20}$ : 0,84315. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, Ph. Ch. 29, 257.

3) **Allylisopropylcarbinol**, **2-Methyl-hexen(5)-ol(3)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ . B. Man tröpfelt eine Lösung von 32 g Isobutyraldehyd und 54 g Allylbromid in 90 g absoluten Aether auf 35 g im Wasserbade erhitzte, feine Zinkspähne (FOURNIER, Bl. [3] 11, 359). — Flüssig. Kp: 139-141°.  $D^{16}$ : 0,846.  $n_D$ : 1,435.

4) **1,3-Dimethylcyclopentanol(2)**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CH}(\text{OH})$ . *B.* Bei der Reduktion von 1,3-Dimethylcyclopentanon(2) mit Natrium (und Wasser) (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* 29, 404). —  $K_{p_{74}}$ : 154°.  $D^{10}$ : 0,9224. Mischbar mit Wasser.

5) **1-Methylcyclohexanol(2)**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 1-Methylcyclohexanon(2) mit Natrium, in ätherisch-wässriger Lösung (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 731). —  $K_p$ : 168—169°.  $D^{17}_4$ : 0,9225. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 230° entsteht Methylcyclohexan.

6) **1-Methylcyclohexanol(3)** (trans-Form)  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$ . *B.* Durch Reduktion des 1-Methylcyclohexanon(3) und des 1-Methylcyclohexanon(3) mit Natrium (WALLACH, *A.* 289, 342; KNOEVENAGEL, *A.* 289, 143; 297, 182; ZELINSKY, *B.* 30, 1534). —  $K_p$ : 175—176°.  $K_{p_{17}}$ : 77°.  $D^{19}$ : 0,914.  $n_D$ : 1,4581 (W.).  $K_p$ : 174—175 (corr.).  $D^{16}_5$ : 0,9228.  $n_D$ : 1,45895 (KN.). Liefert mit HJ bei höherer Temperatur Methylhexamethylen und Isomere desselben (Z.).

Ein wahrscheinlich der Hauptmenge nach aus der cis-Form bestehendes 1-Methylcyclohexanol(3) entsteht aus dem durch Einwirkung von Na und Alkohol auf Methylcyclohexanon erhaltenen Producte durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 150). — Wasserhelles, dickflüssiges Oel.  $K_{p_{79}}$ : 174—175°.  $D^{16}$ : 0,91905.  $n_D$ : 1,4579. Erinnt in Geschmack und Geruch an Menthol.

7) **Suberylalkohol, Suberol, Cycloheptanol**  $\text{CH}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Durch Reduktion einer siedenden Lösung von 10 Thln. Suberon in 40 Thln. absolutem Alkohol mit 20 Thln. Natrium (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 369). Entsteht neben wenig Suberonpinakon beim Eintragen von Natrium in die mit Pottaschelösung (von 50%) versetzte Lösung von 21 g Suberon in 30 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Aether (MARKOWNIKOW, *Z.* 27, 286). — Flüssig.  $K_{p_{75}}$ : 184—185° (corr.).  $D^{15}$ : 0,9595. Molekulare Verbrennungswärme: 1052,1 Cal. (STROHMANN, *Z.* 27, 291). Schmeckt brennend bitter. Liefert mit conc. HCl oder mit  $\text{PCl}_5$  Suberylchlorid  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ .

## 7. \*Alkohole $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (S. 254).

1) **\*Methylallylpropylcarbinol, 4-Methylhepten(1)-ol(4)**  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 254). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258.

*S.* 254, *Z.* 24 v. o. statt: „*J. pr.* [2] 23, 363“ lies: „*J. pr.* [2] 23, 263“.

2) **\*Diäthylallylcarbinol, 3-Aethylhexen(5)-ol(3)**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$  (S. 254). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258.

5) **2-Methylhepten(2)-ol(6)**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH:C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Methylhepten(2)-on(6) mit absolutem Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* 275, 171). Entsteht neben Geraniumsäure beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2720). Geraniol wird 8 Stunden lang mit alkoholischem KOH im Autoclaven erhitzt (TIEMANN, *B.* 31, 2939; vgl. BARBIER, *C. r.* 126, 1423; 128, 110). — Flüssig.  $K_p$ : 174—176°.  $D$ : 0,85.  $n_D$ : 1,44889 (W.).  $K_p$ : 175°.  $D^{20}$ : 0,8545.  $n_D^{20}$ : 1,4505 (T., S.).  $K_{p_{15}}$ : 83—86°.  $K_p$ : 175—176°.  $D^{22}$ : 0,8531.  $n_D$ : 1,4503 (T.). Nimmt direct Brom auf. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein isomeres Oxyd um.

Oxyd  $\text{CH}_3\text{CH.C}_2\text{H}_4\text{CH.C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 2-Methylhepten(2)-ol(6) mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) auf 100° (W., *A.* 275, 171). — Flüssig.  $K_p$ : 127—129°.  $D$ : 0,85.  $n_D$ : 1,4249.

6) **Allylbutylcarbinol, 2-Methylhepten(6)-ol(4)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$ . *B.* Beim Auftropfen einer Lösung von 25 g Valeriansäurealdehyd und 40 g Allylbromid in 20 g Aether auf, im Wasserbade erhitzte, Zinkspähne (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 360; WAGNER, *B.* 27, 2435). — Flüssig.  $K_p$ : 162—164°.  $D^{15}$ : 0,845.  $n_D$ : 1,438 (F.).  $D^{16}$ : 0,854.  $D^{21}_5$ : 0,834 (W.). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen Isobutylallylglycerin, Isovaleriansäure, Ameisensäure und Isoamyloxyessigsäure.

7) **Methylallylpropylcarbinol, 2,3-Dimethylhexen(5)-ol(3)**  $\text{CH}_2\text{:CH.C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Methylisopropylketon, Allyljodid und Zink (SCHRYVER, *See.* 63, 1336). —  $K_p$ : 151—153°.

8) **1,3-Dimethylcyclohexanol(2)**  $\text{CH}_3\text{.CH}[\text{CH}_2]_3\text{.CH.CH}_3$ . B. Durch Reduction  
 $\text{C}(\text{CH}(\text{OH}))_2$

von 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (ZELINSKY, B. 28, 781). —  $\text{Kp}_{750}$ : 174,5°.

9) **Trans-1,3-Dimethylcyclohexanol(5)**  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)$   
 $\text{CH}_2\text{.CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ . B. Durch Re-

duction des 1,3-Dimethyl-Cyclohexenons und des entsprechenden Hexanons (KNOEVENAGEL, A. 289, 143; 297, 182). —  $\text{Kp}$ : 187—187,5° (corr.).  $\text{D}^{16,5}$ : 0,9019.  $\text{n}_D$ : 1,45739. Sein Phenylurethan schmilzt bei 107°.

Ein wahrscheinlich überwiegend aus der cis-Form bestehendes 1,3-Dimethylcyclohexanol(5) entsteht durch Behandlung des aus Dimethylcyclohexanon mit Na und Alkohol dargestellten Productes mit HJ, Zink und Eisessig (KNOEVENAGEL, A. 297, 160). — Dünflüssiges Oel.  $\text{Kp}_{750}$ : 187—187,5°.  $\text{D}^{21,4}$ : 0,9109.  $\text{n}_D$ : 1,4540. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

10) **Azelaol, Cyclooktanol**  $\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH.OH}$ . B. Durch Reduction von Azelaon

mit Na und Alkohol (DERLON, B. 31, 1964). — Oel.  $\text{Kp}_{749}$ : 187—188°.

**8. \* Alkohole**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (S. 254—255).

5) **Methyläthylbutylcarbinol, 4-Methyloktan(1)-ol(4)**  $\text{CH}_2\text{.CH.CH}_2\text{.C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$   
 $(\text{CH}_2)_2\text{.C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}$ : 177—178°. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, Ph. Ch. 29, 258.

6) **Methylheptylencarbinol, 2,3-Dimethylhepten(3)-ol(6)**  $\text{CH}_3\text{.CH}(\text{OH}).\text{CH}_2$   
 $\text{CH.C}(\text{CH}_3)\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 20 g Methylheptylenceton in 200 g absoluten Alkohol (WALLACH, A. 275, 169). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 185—187°.  $\text{D}^{21}$ : 0,848.  $\text{n}_D$ : 1,4458. Nimmt direct Brom auf. Geht durch Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  oder mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein isomeres Oxyd über.

Oxyd  $\text{CH}_3\text{.CH.C}_2\text{H}_4\text{.C}(\text{CH}_3)\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem  
 $\text{C}_2\text{O}$

Wasserbade von Methylheptylencarbinol mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) (WALLACH, A. 275, 170). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 149—151°.  $\text{D}^{20}$ : 0,847.  $\text{n}_D$ : 1,42693. Nimmt direct kein Brom auf.

7) **Methyläthyltertiärbutylcarbinol, 2,2,3-Trimethylhexen(5)-ol(3)**  $(\text{CH}_3)_3$   
 $\text{C.C}(\text{CH}_3)\text{.OH}. \text{CH}_2\text{.CH.CH}_2$ . B. Aus Pinakolin (95 g), Jodäthyl (107 g) und Zink (GNEDIN, J. pr. [2] 57, 104). — Farblose Flüssigkeit (von campherartigem Geruch). Schmelzpt.: —7°.  $\text{Kp}$ : 168,4 (corr.).  $\text{D}^{20}$ : 0,85535.  $\text{n}_D^{20}$ : 1,4476. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, Ph. Ch. 29, 259. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  führt zu dem entsprechenden Glycerin  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$ , mit überschüssigem  $\text{KMnO}_4$  zur  $\beta$ -Methyltertiärbutyläthylmilchsäure.

8) **Camphelytalkohol**  $\text{CH}_3\text{.CH.C}(\text{CH}_3)_2$  (?) (WAGNER, Z. 28, 84). B. Entsteht neben  
 $\text{CH}_2\text{.C}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$

Camphenol  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  aus salzsaurem Camphelylamin und  $\text{AgNO}_2$  (ERRERA, G. 23 [2], 510). — Prismen. Schmelzpt.: 25—26°  $\text{Kp}$ : 179—180°. Liefert ein sublimirbares, bei 36—37° schmelzendes Hydrat  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

9) **Dimethyl- $\alpha$ -Oxäthylpentamethan, 1,2-Dimethyl-4-Aethylol(4<sup>1</sup>)-Cyclopentan**  
 $\text{CH}_3\text{.CH.CH}_2 > \text{CH.CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ . B. Entsteht neben Dipropyläthylmethan beim

Erhitzen von Dibrom-Dipropylisopropylalkohol (s. S. 81) mit Zinkstaub und Alkohol (ÖBERREIT, B. 29, 2004). —  $\text{Kp}$ : 158—159°.

10) **1,2,4-Trimethylcyclohexanol(3), Trimethylhexamethylenalkohol**  
 $\text{CH}_2 < \text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3) > \text{CH}(\text{OH})$ . B. Bei der Reduction von 1,2,4-Trimethylcyclohexanon(3), gelöst in wasserfreiem Aether, mit Natrium (ZELINSKY, REFORMATZKY, B. 28, 2945). — Mentholartig riechendes Oel.  $\text{Kp}_{747}$ : 193—195°.  $\text{D}^{17,4}$ : 0,9119.

11) **Dihydroisophorol, 1,3,3-Trimethylcyclohexanol(5)**  $\text{CH}(\text{OH}) < \text{CH}_2$   
 $\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2$ .

a) trans-Form. B. Bei allmählichem Eintragen von Natrium in die Lösung des Isophorons in wasserhaltigem Aether oder in absolutem Alkohol (KERP, A. 290, 139; KNOEVENAGEL, A. 297, 194). — Krystallinisch. Schmelzpt.: 37°.  $\text{Kp}_{15}$ : 87° (KE.). Schmelzpunkt: 34,5°.  $\text{Kp}_{770}$ : 196,5°.  $\text{Kp}_{15}$ : 95°.  $\text{D}^{40}$ : 0,8778 (KN.). Riecht ähnlich wie Menthol.

b) *cis*-Form. *B.* Durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig auf die *Trans*-Verbindung (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 196). — Oelige Flüssigkeit.  $K_{p_{12}}$ : 92°.  $K_{p_{750}}$ : 201—203°.  $K_p$ : 202—204° (corr.).  $D_{16}^{16}$ : 0,9006.  $D_{40}^{40}$ : 0,8906.  $n_D$ : 1,4550. Kann durch Oxydation zum Dihydroisophoron und Reduction des letzteren in die *Trans*-Verbindung verwandelt werden.

Acetylderivat der beiden Dihydroisophorole.  $K_p$ : 209—210° (KN.).

## 9. \*Alkohole $C_{10}H_{20}O$ (*S.* 255).

Citronelle, Menthole u. s. w. s. *Bd. III, S.* 465.

1) \**Allyldipropylcarbinol, 4-Propylhepten(1)-ol(4)*  $CH_2:CH.CH_2.C(OH)(C_3H_7).CH_2.C_2H_5$  (*S.* 255). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 259.

6) *Allylhexylcarbinol, Deken(1)-ol(4)*  $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$ . *B.* Beim Auftröpfeln einer Lösung von 25 g Oenanthol und 27 g Allylbromid in 35 g absolutem Aether auf, im Wasserbade erwärmte, Zinkspähne (FOURNIER, *Bl.* [3] II, 361). — Flüssig.  $K_p$ : 210—212°.  $D^{15}$ : 0,848.  $n_D$ : 1,444. Bei der Oxydation entstehen Hexylallylglycerin, Oenanthsäure und  $\beta$ -Oxynonansäure (WAGNER, *B.* 27, 2435).

7) *Menthonylalkohol*  $(CH_2)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2(OH)$  (?) *B.* Entsteht neben  $C_{10}H_{18}$  beim Erwärmen von 20 g Menthonylaminbioxalat mit 80 ccm Wasser und der conc. Lösung von 12 g  $NaNO_2$  (WALLACH, *A.* 278, 315). — Flüssig.  $K_p$ : 95—105°.  $D^{20}$ : 0,8315.  $n_D$ : 1,44809.  $[\alpha]_D$ : + 2,008°. Riecht nach Linalool.

8) *1,3-Diäthylcyclohexanol(2)*  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.CH(C_2H_5) \\ CH_2.CH(C_2H_5) \end{matrix} > CH(OH)$ .

$\alpha$ -Modification: *B.* Entsteht neben der  $\beta$ -Modification bei allmählichem Eintragen von Natrium in die mit Wasser versetzte ätherische Lösung von 1,3-Diäthylcyclohexanon(2) (ZELINSKY, RUDEWITSCH, *B.* 28, 1342). — Flüssig.  $K_p$ : 209—211°.

$\beta$ -Modification: *B.* S. die  $\alpha$ -Modification (ZELINSKY, RUDEWITSCH). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

9) *1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanol(5)*  $CH(CH_3) < \begin{matrix} CH_2.CH(C_3H_7) \\ CH_2.CH(OH) \end{matrix} > CH_2$ .

a) *trans*-Form. *B.* Durch Reduction des 1-Methyl-3-Isopropyl-Cyclohexenons oder des entsprechenden Hexanons (KNOEVENAGEL, *A.* 289, 146; 297, 182). —  $K_p$ : 227—228° (corr.).  $D^{22}$ : 0,8989.  $n_D$ : 1,45965.

b) *cis*-Form. *B.* Ein wahrscheinlich vorwiegend aus der *cis*-Form bestehendes Product entsteht durch Einwirkung von HJ, Zink und Eisessig auf das Product, welches aus 1-Methyl-3-Isopropyl-Cyclohexanon(5) durch Reduction mit Na und Alkohol entsteht (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 169). — Farbloses, nach Menthol riechendes Oel.  $K_{p_{740}}$ : 224—225°.  $K_{p_{760}}$ : 226—227° (corr.).  $D_{16}^{16}$ : 0,9020.  $n_D$ : 1,46454.

Acetat.  $K_{p_{52}}$ : 235—236°.

Phenylurethan. Schmelzp.: 88°.

10) *Campholalkohol*. *B.* Entsteht neben Campholen  $C_8H_{14}$  aus Campholamin  $C_{10}H_{16}.NH_2$  und  $HNO_2$  (ERRERA, *G.* 22 II, 115). — Flüssigkeit.  $K_p$ : 203°.

11)  *$\alpha$ -Dekanaphthylalkohol*. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Acetates mit alkoholischem Kali (SUBKOW, *Z.* 25, 384). — Pfefferminzartig riechendes Oel.  $K_p$ : gegen 215°.  $D^0$ : 0,8856.

12) *Secundäres  $\beta$ -Dekanaphtenol*. *B.* Entsteht beim Verseifen von  $\beta$ -Dekanaphtenolacetat (RUDEWITSCH, *Z.* 25, 387; 30, 586; *C.* 1899 I, 176). — Farblose Flüssigkeit, welche bei  $-18^\circ$  noch nicht erstarrt.  $K_{p_{760}}$ : 223,5—225,5°.  $D_{20}^{20}$ : 0,8932.  $D^0$ : 0,9064. Giebt durch Oxydation ein Keton ( $K_p$ : 213—218°).

14) *Tertiäres  $\beta$ -Dekanaphtenol*. *B.* Aus tertiärem Aminodekanaphten und  $KNO_2$  (RUDEWITSCH, *Z.* 30, 586; *C.* 1899 I, 177). —  $K_{p_{749}}$ : 204—206°.

## 9a. Alkohole $C_{11}H_{22}O$ .

1) *Methylallylhexylcarbinol*  $C_6H_{13}.C(CH_3)(C_3H_7).OH$ . *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 98 g Methylhexylketon und 130 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink (BOJANUS, *Z.* 24, 472). —  $K_p$ : 215—216°.

2) *Lanestol*. *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 28, 3134). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—87°.

3) *1-Methyl-5-Isobutylcyclohexanol(3)*  $CH_3.CH < \begin{matrix} CH_2.CH(CH_2.CH(CH_3)_2) \\ CH_2.CH(OH) \end{matrix} > CH_2$ .

Vgl. KNOEVENAGEL, *A.* 289, 151; 297, 175.

**9b. Lanolinalkohol**  $C_{12}H_{24}O$ . *V.* Im Wollfett (MARCHETTI, *G.* 25 I, 43). — *Darst.* Man giesst 300 g geschmolzenes käufliches Lanolin in die kochende Lösung von 30 g Natrium in 1 L. absoluten Alkohols, kocht 5–6 Stunden lang am Kühler, verjagt dann den Alkohol, zerlegt den Rückstand mit verdünnter  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Hierbei bleibt der Lanolinalkohol ungelöst. — Pulver (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 102–104°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  + Eisessig entsteht Lanolinsäure  $C_{12}H_{22}O_3$ .

**9c. 1-Methyl-5-Hexylcyclohexanol(3)**  $C_{13}H_{26}O = CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(C_6H_{13}) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{array} \right\rangle CH_2$ .  
Vgl. KNOEVENAGEL, *A.* 289, 151; 297, 175.

**13a. Hippokoprosterin**  $C_{27}H_{54}O$  (oder  $C_{27}H_{56}O?$ ). *V.* In den Fäces von Pferden (BONDZYNSKI, HUMNICKI, *H.* 22, 409). — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74–75°. Die ätherische Lösung ist schwach rechts drehend. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol. Addirt nicht Brom. Die Lösung in  $CHCl_3$  wird durch Essigsäureanhydrid +  $H_2SO_4$  erst intensiv violett, dann grün gefärbt.

### 3. \*Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ (*S.* 256–257).

**1. \*Propargylalkohol, Propin(1)-ol(3)**  $C_3H_4O = CH:C \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 256). Schmelzp.: –17° (LESPIEAU, *A. Ch.* [7] 11, 281).

Jodpropinol  $C_3H_3OJ$ . **1-Jod-Propin(1)-ol(3)**  $CJ:C \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Einwirkung von Jodjodkalium-Lösung auf die Kupferoxydulverbindung des Propargylalkohols (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 273). — Schmelzp.: 43–44°. Ammoniakalisches Kupferchlorür giebt einen gelben Niederschlag.

**1a. Tetrahydrophenol**  $C_6H_{10}O = CH \left\langle \begin{array}{l} CH - CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH(OH)$  *s. Bd. II, S. 643.*

**3. \*Alkohole**  $C_9H_{14}O$  (*S.* 257).

2) **Diallyläthylalkohol, 4-Methylol-Heptadiën(1, 6)**  $(CH_2:CH \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ . *B.* Beim Erhitzen von Diallyläthylamininitrit auf 80° (OBERREIT, *B.* 29, 2007). — *Kp.*: 170–173°. Nicht mischbar mit Wasser.

**4. \*Alkohole**  $C_9H_{16}O$  (*S.* 257).

3) **2,6-Dimethylheptadiën(1, 6)-ol(4)**  $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$ . *B.* Aus Triacetonalalkadiamin durch erschöpfende Methylierung unter Zulauf von Alkali:  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 + 6CH_3J + 6KOH = \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \end{array} C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ .

$C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array} \right\rangle + 2N(CH_3)_3 + 6KJ + 6H_2O$ . Oder aus dem N-Methyltriacetonalalkamin durch Schütteln seines Jodmethylats mit Silberoxyd in wässriger Lösung und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung, wodurch unter Ringsprengung zunächst der Körper  $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3)_2 \end{array} C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  entsteht, der dann durch Methylierung und

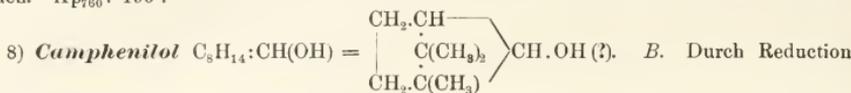
Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd in analoger Weise Abspaltung von Trimethylamin erfährt wie oben (Chem. Fabr. vorm. E. SCHERING, D.R.P. 96 657; *C.* 1898 II, 157). — Farbloses Oel. *Kp.*: 178–179°. Sehr wenig löslich in Wasser. Besitzt einen dem Geraniol ähnlichen Geruch. Liefert, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen cymolähnlich riechenden Körper.

4) **Diallylisopropylalkohol, 4-Aethylol(4<sup>1</sup>)-Heptadiën(1, 6)**  $(CH_2:CH \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Reduction der mit Wasser unterschichteten Lösung von Diallylaceton in Aether mit Natrium (OBERREIT, *B.* 29, 2002). — Oel. *Kp.*: 184–185°. Verbindet sich mit 2 Mol. HBr.

5) **Camphorol**. *B.* Entsteht neben dem Pinakon  $C_{18}H_{30}O_2$  bei der Reduction von Campherphoron mit Natrium (und wasserhaltigem Aether) (KERR, *A.* 290, 143). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. *Kp.*: 77–81°.

6) **Fenchocamphorol**. *B.* Durch Reduction von Fenchocamphoron mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* 300, 316). — Borneolähnlich riechende Nadeln. Schmelzp.: 128–130°.

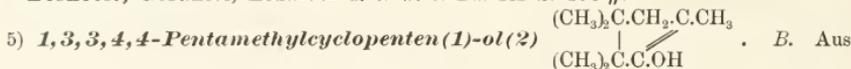
7) *Isolauronolalkohol*. B. Durch Reduction von Isolauronylchlorid oder Isolauronolaldehyd (BLANC, *C. r.* 124, 469). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch.  $K_{p760}$ : 196°.



von Camphenilon mittels Natriums in Alkohol (JAGELKI, *B.* 32, 1503). — Blättchen. Schmelzp.: 84°.  $K_{p11}$ : 88,5—89°.

### 5. \* Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (*S.* 257).

Borneole, Geraniol, Linalool u. s. w. *s. Bd. III S. 468 ff.*



Acetylaminopentamethylcyclopenten durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110—120°. — Beim Kochen von  $\alpha$ -Desoxymesityloxydioxim mit 25%iger Schwefelsäure (HARRIES, HÜBNER, *A.* 296, 317). — Stark lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Oel.  $K_{p3}$ : 60—62°.  $K_{p34}$ : 93—95°.  $K_p$ : 190—195°. Giebt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig Tetramethylbernsteinsäure, in verdünnter Lösung eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure. (Schmelzp.: 119—120°).

6) *Alkohol*  $C_{10}H_{18}O$ . B. Durch Reduction des dem Campher isomeren Methylketons der Isolauronolsäure mit Natrium in wässerig-ätherischer Lösung (BLANC, *C. r.* 124, 625). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 205°. Unlöslich in Wasser.

### 6. Alkohol $C_{11}H_{20}O$ .

2, 6-Dimethylnonadien (2, 8)-ol (6), *Homolinalool*  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_3$ . B. Beim Eintragen, unter Kühlung, während 2 Stunden, eines Gemisches aus 150 g Allyljodid und 120 g 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) in granuliertes Zink (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 693). Nach 3-tägigem Stehen in der Kälte und nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur versetzt man mit Eiswasser. Zur Trennung von unverändertem Keton wird das Acetat dargestellt. — Flüssig.  $K_{p14}$ : 102—104°.  $D^{20}$ : 0,8618.  $n_D$ : 1,46534. — Zerfällt mit starken organischen Säuren in Wasser und den Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$ .

### 4. \* Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ (*S.* 258).

#### I. \* Alkohole $C_{10}H_{16}O$ (*S.* 258).

2) *Methylisopropylidencyclohexenol*  $(CH_3)_2C:C \begin{array}{c} < CH_2 \cdot CH_2 \\ CH(OH) \cdot CH \end{array} > C \cdot CH_3$ . B. 500 g Citral, 2 kg Essigäther und 500 g  $H_2SO_4$  (50%ig) werden geschüttelt; nachdem die Producte sich gemischt haben, wird mit  $Na_2CO_3$  neutralisirt (VERLEY, *Bt.* [3] 21, 409). — Angenehm nach Orangen und Bergamott riechendes Oel.  $K_{p12}$ : 96—97°.  $D$ : 0,94612.  $n_D^{16}$ : 1,397. Geht bei Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln in Cymol über.

#### Ia. Peruviol $C_{13}H_{22}O$ , *s. Spl.* zu *Bd. III*, *S.* 561.

### B. \* Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff (*S.* 258—272).

#### I. \* Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$ (*S.* 258—267).

I. \* *Aethylenglykol, Aethandiol(1,2)*  $C_2H_6O_2 = OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 259). *Darst.* Man kocht 8—10 Stunden am Kühler 188 g Aethylenbromid, 138 g  $K_2CO_3$  und 1 L. Wasser, giebt dann wieder 188 g  $C_2H_4Br_2$  und 138 g  $K_2CO_3$  hinzu, kocht abermals u. s. w., bis 1128 g  $C_2H_4Br_2$  verbraucht sind. Das ausgeschiedene KBr wird von Zeit zu Zeit abgeseigt und mit absolutem Methylalkohol gewaschen. Man destillirt unter Anwendung eines Siederohres das meiste Wasser ab, fällt den Rückstand mit Methylalkohol und destillirt von der abfiltrirten Lösung den Holzgeist ab. Der Rückstand wird durch Methylalkohol und Aether von allem KBr befreit, dann destillirt, schliesslich im Vacuum

(HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 69, 176). — Man erhitzt 300 g Kaliumacetat mit 300 g Methylalkohol, 25 g Wasser und 290 g  $C_3H_4Br_2$  4 Stunden lang auf  $150^\circ$ , saugt das KBr ab, erhitzt das Filtrat 10 Stunden lang auf  $165^\circ$  und fractionirt (HENRY, *Bl.* [3] 17, 207). — 146 g Aethylendiäcetin versetzt man nach und nach mit 74 g pulverisirtem Calciumhydroxyd und destillirt nach Beendigung der Reaction aus dem Oelbad im Vacuum. (Ausbeute 93%) (HENRY, *R.* 18, 225).

Schmelzp.:  $-17,4^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821). Kp:  $197,37^\circ$ . Specifiche Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Volumen 281,4 Cal (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 14, 187. Glykol kann aus seiner wässrigen Lösung durch Fractionirung leicht wasserfrei gewonnen werden. Wird aus der wässrigen Lösung durch KOH oder  $K_2CO_3$  nicht abgeschieden. 1,1 Thl. Glykol löst sich in 100 Thln. Aether (KNORR, *B.* 30, 912 Anm.). — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 297. Giebt mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen Glykolaldehyd (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 2). Beim Einleiten von Chlor in auf  $140^\circ$  erhitztes Glykol entstehen Chloräthylalkohol, Aethan-1,2-Tetroxydiäthan  $C_2H_4O_4$  (s. Spl. zu S. 966) und Polyäthylenglykole (DÖNEN, *M.* 16, 3). Vereinigt sich mit Aldehyden beim Erwärmen mit syrupöser Phosphorsäure leicht zu Acetalen (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 275). — Verbindung  $C_3H_6O_2.HBr$ . Entsteht bei der Einwirkung von HBr auf Aethylenglykol, wobei die ganze Masse erstarrt (MOKIEWSKY, *Ж.* 30, 904; *C.* 1899 I, 592). Schmelzp.:  $50-51^\circ$  (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Capillare). — Alkoholate  $Na_2.C_2H_4O_2 + 10H_2O$ . *Darst.* Man trägt in die Lösung von 4,6 g Natrium in 60 cem absolutem Alkohol 6,2 g Glykol ein, erhitzt erst einige Zeit auf  $100^\circ$ , dann bis auf  $150-160^\circ$  und entfernt den Rest des Alkohols im Vacuum (VORLÄNDER, *A.* 280, 182).

S. 260, Z. 11 v. o. statt: „Zeidler“ lies: „Zeller“.

S. 260, Z. 4 v. u. statt: „A. ch. [3] 39“ lies: „A. ch. [3] 69“.

## 2. \* Propylenglykole $C_3H_8O_2$ (S. 261—262).

1) \* *Gewöhnliches Propylenglykol, Propandiol(1,2)*  $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$  (S. 261). *B.* Beim Gähren von inactivem Propylenglykol mit Bacterium termo entsteht linksdrehendes Propylenglykol (LE BEL, *J.* 1881, 512). — Propylenglykol wird durch Bromwasser im Sonnenlicht zu Acetol oxydirt; daneben entsteht etwas Methylglyoxal (KLING, *C. r.* 129, 219). Activirung durch Mikroben: PÉREZ, *C.* 1897 II, 517. Einwirkung des Sorbosebakteriums: KLING, *C. r.* 128, 244.

2) \* *Normales Propylenglykol, Propandiol(1,3)*  $OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  (S. 262). *B.* Glycerinmonochlorhydrin aus Allylalkohol wird mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer HCl-Lösung reducirt (HENRY, *C.* 1897 I, 261). — *Darst.* 112 g Trimethylen-diäcetin werden nach und nach mit 70 g gepulvertem Kaliumhydrat versetzt; nach Beendigung der Reaction destillirt man aus dem Oelbade im Vacuum. Ausbeute 83% (HENRY, *C.* 1899 I, 968). — Kp:  $210^\circ$ . — Verbindung  $C_3H_8O_2.HBr$ . Schmelzp.:  $52-53^\circ$  (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Capillare) (MOKIEWSKY, *Ж.* 30, 904; *C.* 1899 I, 592).

\* Chlortrimethylenglykol  $C_3H_7O_2Cl$ . \* 2-Chlorpropandiol(1,3)  $CH_3(OH).CHCl.CH_2.OH$  (S. 262). *B.* Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HENRY, *C.* 1897 I, 741). — Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam das Propandiol(1,3).

Bromotrimethylenglykol  $C_3H_8O_2NBr$ . 2-Brom-2-Nitropropandiol(1,3)  $CH_3(OH).CBr(NO_2).CH_2.OH$ . *B.* Aus Monobromnitromethan durch Condensation mit Methanal (HENRY, *R.* 16, 251; MAAS, *C.* 1899 I, 179). — Farblose Krystalle. Schmelzp.:  $106^\circ$  bis  $107^\circ$  (M.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

## 3. \* Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ (S. 262—263).

2) \*  $\beta$ -Butylenglykol, Butandiol(1,3)  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$  (S. 262). *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von salzsaurem Tetramethylen-diamin mit  $AgNO_2$  (DEMJEANOW, *Ж.* 24, 354). — *Darst.* Man trägt allmählich, unter zeitweiligem Ausäuern mit Chlorwasserstoff, Natriumamalgam in die kalte Lösung von 1 Thl. Aldol in 10 Thle. Wasser ein (DEMJEANOW, *B.* 28, 22). — Kp:  $204-206^\circ$  (D.).

2-Brom-2-Nitrobutandiol-1,3  $C_4H_9O_2NBr = CH_3.CH(OH).CBr(NO_2).CH_2.OH$ . *B.* Bei der Einwirkung von Methanal auf Nitrobromisopropylalkohol, sowie von Aethanal auf Nitrobromäthanol (MAAS, *C.* 1899 I, 179). — Farblose, schöne Krystalle, unlöslich in Wasser. Schmelzp.:  $94-96^\circ$ .

3) \* *Tetramethylenglykol, Butandiol(1,4)*  $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  (S. 262). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von  $AgNO_2$  auf salzsaures Tetramethylen-diamin (DEMJEANOW, *Ж.* 24, 354).

7) *2-Methylpropandiol(1,3)*  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

**2-Nitro-2-Methylpropandiol(1,3)**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ . *B.* Beim Eintragen von wenig  $\text{KHCO}_3$  in ein Gemisch aus Nitroäthan, Formaldehyd und Wasser (HENRY, *B.* [3] 13, 1002). — Monokline (CESARÒ, *C.* 1897 II, 179) Krystalle. Schmelzp.: 139° bis 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. \*Amylenglykole  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$  (S. 263—264).

2) \***Pentamethylenglykol, Pentandiol(1,5)**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ . (S. 263). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 273.

*S.* 264, *Z.* 17 v. o. statt: „s-Methyläthyläthylenglykol“ lies: „a-Methyläthyläthylenglykol“.

10) *2-Methylbutandiol(1,3)*  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

**2-Nitro-2-Methylbutandiol(1,3)**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Aus Formaldehydlösung, 2-Nitrobutanol(3) und wenig  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (HENRY, *B.* [3] 15, 1224). — Schmelzp.: 78°. Löslich in Aether.

11)  **$\beta$ -Methyltetramethylenglykol, 2-Methylbutandiol(1,4)**  $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Entsteht neben dem Alkohol  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  und  $\beta$ -Methylerythron(?)  $\text{C}_5\text{H}_8$  bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew.  $\text{AgNO}_2$  in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 1,4-Diamino-2-Methylbutan in wenig Wasser (EULER, *B.* 28, 2955). — Hellgelbliches Oel.  $\text{Kp}_{20}$ : 115—140°. Miscbar mit Wasser.

12) **2-Methylbutandiol(2,4)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-2,4-Dichlorbutan oder 2-Methyl-2,4-Dibrombutan mit einer wässrigen Pottaschslösung (KONDAKOW, *Z.* 24, 513; IPATJEW, WITTORF, *J. pr.* [2] 55, 3). — Dicker Syrup.  $\text{Kp}$ : 202—203°.  $\text{D}^{20}$ : 0,9951.  $\text{D}^{20}$ : 0,9892.  $\text{KMnO}_4$  erzeugt  $\beta$ -Oxyvaleriansäure.

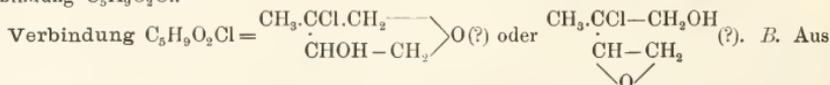
13) *2-Methylolbutanol(1)*  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

**2-Nitro-2-Methylolbutanol(1)**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ . *B.* Aus Nitrobutylalkohol und Methanal, sowie aus Nitropropan und 2 Mol.-Gew. Methanal in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (PAUWELS, *C.* 1898 I, 193). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

14) **2,2-Dimethyl-Propandiol(1,3)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ . *B.* Bei 18 Tage langem Stehen unter Umschütteln von 50 g Isobutyraldehyd mit 220 g Formaldehydlösung (von 40%) , 325 g Wasser und 75 g, vorher mit Wasser gelösetem, Kalk (APEL, TOLLENS, *A.* 289, 38; vgl. A., T., *B.* 27, 1088). Man erhitzt einige Stunden auf 100°, entfernt den Kalk aus der filtrirten Lösung durch Oxalsäure, dampft ein und destillirt den zurückbleibenden Syrup im Vacuum. — Entsteht, neben Isobuttersäure, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges aus 180 g Isobutyraldehyd und 95 g Formaldehydlösung (von 40%) in die Lösung von 70 g KOH in 514 g absoluten Alkohol (JUST, *M.* 17, 77). Man leitet nach 12 Stunden  $\text{CO}_2$  ein, verjagt den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 127° (J.), Schmelzp.: 129° (A., T.).  $\text{Kp}$ : gegen 110° (im Vacuum).  $\text{Kp}_{15}$ : 125—130°.  $\text{Kp}_{747}$ : 206°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen Dimethylmalonsäure und Aceton. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure und Essigsäure.

Halogenderivate von Amylenglykolen, deren Constitution nicht sicher bekannt ist.

Dichloramylenglykol, Dichlorhydrin des Isoprenerythrits  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  oder  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (?). *B.* Aus Isopren und unterchloriger Säure (MOKIEWSKY, *Z.* 30, 885; *C.* 1899 I, 590). — Krystalle. Schmelzp.: 82,5°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ .



dem Dichlorhydrin des Isoprenerythrits  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2(\text{OH})_2$  (s. oben) durch Erhitzen mit Wasser im Einschussrohr bei 120° (M., *C.* 1899 I, 590). — Schmelzp.: 72,5—73°. Sublimirt leicht. Löslich in Wasser und Aether.

Dibromamylenglykol  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ .

1) **Isoprendibromglykol**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ (?). *B.* Durch Oxydation von Isoprenendibromid mit 1%  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (MOKIEWSKY, *Z.* 30, 885; *C.* 1899 I, 591). —

Lange farblose und geruchlose Prismen aus heissem Aether. Schmelzp.: 126,5°. Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes.

2) **Isoprendibromhydrin**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (?). B. Aus Isopren und unterbromiger Säure unter Eiskühlung (M.). — Sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol.

5. \* **Hexylenglykole**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  (S. 264—265).

5) \* **Methylisopropyläthylenglykol**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (S. 265) von FOSSEK, SWOBODA (M. 11, 389) ist erkannt als **2,2-Dimethylbutandiol(1,3)**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  (vgl. LIEBEN, M. 17, 69). B. Durch Reduction des Aldols  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  (aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd) mit Aluminiumamalgam (LILLENFELD, TAUSS, M. 19, 77). — Farbloses, dickes Oel. Kp: 208°.  $\text{Kp}_{21}$ : 118°. Krystallisirt nicht. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Oxysäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  und Isopropylmethylketon.

6) \* **Pinakon, 2,3-Dimethylbutandiol(2,3)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (S. 265). B. Beim Behandeln von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 479). — Darst. {Eine wässrige Lösung u. s. w. . . . (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 340)}. Statt der  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung benutzt man besser 150 cem Kalilauge (von 30%) auf je 100 cem Aceton (THIELE, B. 27, 455). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Pinakolin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , etwas 2,3-Dimethyl-Butadien(1,3)  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  und Wasser. Wird gleichfalls in Pinakolin übergeführt durch 12-stdg. Erhitzen mit der zehnfachen Menge Wasser und dem halben Gewicht Oxalsäure oder bei 3—4-stdg. Kochen mit ca. 50%iger Lösung von Weinsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure; dagegen bleibt es beim Kochen mit Sodalösung oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° unverändert (VORLÄNDER, B. 30, 2266). HBr erzeugt 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan.  $\text{POCl}_3$  liefert den Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClOH}$ ;  $\text{PCl}_3$  liefert wenig des krystallisirten Chlorides  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$  (Schmelzp.: 160°).  $\text{PBr}_3$  liefert das Bromid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . Essigsäureanhydrid liefert in der Kälte allmählich etwas Diacetat  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht daneben Dimethylbutadien  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .

\* Pinakonhydrat  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (S. 265). Schmelzp.: 56° (COUTURIER).

7) **Hexandiol(1,6)**  $\text{O}(\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Bei 2-tägigem Kochen von 15 g 6-Dibromhexan mit 50 cem Wasser unter zeitweiligem Zusatz von etwas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 598). — Syrup. Kp: 235—240° (unter schwacher Zersetzung). Miscbar mit Wasser und Alkohol.

8) **2-Methylpentandiol(1,3)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Man lässt Proportionaldol mit Aluminiumamalgam mehrere Tage stehen und fractionirt die Lösung im Vacuum (THALBERG, M. 19, 157). — Farblose, dickliche Flüssigkeit. Kp: 214°.  $\text{Kp}_{26}$ : 125—126°.

9) **2,2-Dimethylbutandiol(3,4), Pseudobutyläthylenglykol**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ . B. Beim Eintröpfeln von 25 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 2½ L. Wasser in ein Gemisch aus 20 g  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_2$  und 350 cem Wasser (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 473). — Dickflüssig. Kp: 197°.  $\text{D}^0$ : 0,9986. Miscbar mit Wasser u. s. w.

S. 265, Z. 17 v. u. statt: „Divinylkoltetrabromid“ lies: „Divinylglykoltetrabromid“.

S. 265, Z. 14 v. u. statt: „Griner, thèse S. 69“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 373“.

2-Nitro-3-Methyl-2-Methylolbutanol(1)  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2(\text{OH})_2$ . B. Aus Nitroisobutan und 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Aus  $\beta$ -Nitroisobutylcarbinol und Formaldehyd (SHAW, C. 1898 I, 439). — Glänzende Blättchen. Löslich in Wasser.

6. \* **Oktylenglykole**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$  (S. 265—266).

1) \* **Diisopropylglykol**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (S. 265) von FOSSEK (M. 4, 664) ist erkannt als **2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (vgl. LIEBEN, M. 17, 69). B. Entsteht neben wenig 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(1), bei 5-wöchentl. Stehen von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. Kalilauge (92,347 g in 1 L.) (BRAUCHBAR, M. 17, 641; vgl. FOSSEK, M. 4, 664). Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in die, mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Lösung von Diisobutyraldehyd in wenig Alkohol (Br., M. 17, 645; vgl. URBAIN, Bl. [3] 13, 1049, 1051; FRANKE, M. 17, 673). Beim Eintröpfeln, anfangs unter Kühlung, von 20 g alkoholischer Natronlauge (von 5%) in 20 g reinen Isobutyraldehyd (Fr.). —  $\text{Kp}_{14}$ : 120° bis 122°. Mit Vitriollösung unter Kühlung entsteht die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (s. Spl. zu S. 334). Beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Tetramethyltetramethylenoxyd und Bistetramethyltetramethylenoxyd. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-säure(1) und Diisopropylketon.

2) \* **Dimethylpinakon**, **3,4-Dimethylhexandiol(3,4)**  $C_8H_{16}O_2$  ( $C_2H_5.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).C_2H_5$ ) (S. 266). a) Feste Modification. Liefert mit Vitriolöl in der Kälte wesentlich das Keton  $C_8H_{14}.CO.C(CH_3)_2.C_2H_5$ . Beim Kochen mit  $H_2SO_4$  (5%) entstehen ein Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , ein Oxyd  $C_8H_{16}O$  (Kp: 132—139°) und nur wenig Keton  $C_8H_{16}.CO.C_2H_5$  (HERSCHMANN, M. 14, 244).

S. 266, Z. 12 v. o. statt: „Schramm, 16, 1582“ lies: „Schramm, B. 16, 1582“.

5) **Oktandiol(4,5)**  $CH_3.(CH_2)_2.CH(OH).CH(OH).(CH_2)_2.CH_3$ . **2,3,6,7-Tetrabromoktandiol(4,5)**, Dipropenylglykoltetrabromid  $CH_3.(CHBr)_2.CH(OH).CH(OH).(CHBr)_2.CH_3$ . Bildet zwei isomere Formen: Nadeln vom Schmelzp. 123° und Blättchen vom Schmelzp. 171°; die letztere ist leichter löslich in Benzol und Chloroform (CHARON, A. ch. [7] 17, 270).

6) **4-Methyl-Heptandiol(3,4)**  $CH_3.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_3$ . B. Man versetzt ein Gemisch aus 10 g Methylpropylbutylen  $C_8H_{16}.CH_2.C(CH_3).C_3H_7$  und 200 g Wasser mit einer Lösung von 10 g  $KMnO_4$  in 800 g Wasser (PAUFILOW, *Ж.* 24, 474). — Flüssigkeit. Kp: 215—220°.

7. \* **Glykole**  $C_9H_{20}O_2$  (S. 266).

\* **Isopropylisobutyläthylenglykol**  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$  (S. 266) von FOSSEK, SWOBODA (M. 11, 384), ist erkannt als **2,2,5-Trimethylhexandiol(1,3)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$ , (vgl. LIEBEN, M. 17, 70). B. Aus einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd mit alkoholischer Kalilauge (LILLENFELD, TAUSS, M. 19, 61). — Kp<sub>16</sub>: 135°. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht eine Oxysäure  $C_9H_{18}O_3$  und ein Keton (?)  $C_8H_{16}O$ .

S. 266, Z. 23 v. u. statt: „Keton  $C_9H_{18}O$ “ und „Keton  $(C_9H_{13}O)_2$ “ lies: „Oxyd  $C_9H_{18}O$ “ und „Oxyd  $(C_9H_{13}O)_2$ “.

8. \* **Glykole**  $C_{10}H_{22}O_2$  (S. 266).

5) **2,6-Dimethyloktandiol(2,8)**, **Oxyhydrocitronellol**  $CH_3.C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$ . B. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyhydromenthonylamin (WALLACH, A. 278, 302; 296, 130). — Zähflüssiges Oel, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Kp<sub>10</sub>: 153—156°. Spaltet beim Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  Wasser ab unter Bildung von Menthocitronellol.

6) **2,2,5,5-Tetramethylhexandiol(3,4)**  $(CH_3)_2C.CH(OH).CH(OH).C(CH_3)_2$ . B. Findet sich unter den Reduktionsproducten eines Gemisches aus Trimethyllessigsäure und Trimethyllessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (TISSIER, A. ch. [6] 29, 355). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Kp: 185—187°.

8a. **Glykol**  $C_{11}H_{24}O_2$ .

**3,7-Dimethylnonandiol(2,8)**  $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).[CH_2]_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$ . B. Entsteht neben Tetramethylcycloheptandiol  $C_{11}H_{22}O_2$  (s. S. 96) beim Eintragen (in Stückchen zu 1 g) von 50 g Natrium in ein Gemisch aus 20 g 3,7-Dimethylnonandiol(2,8), 100 ccm reinem Aether und 200 ccm conc. wässriger Sodallösung (KIPPING, Soc. 63, 113). — Oel. Kp<sub>60</sub>: 195—196°. Kp<sub>120</sub>: 220,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether.

9. \* **Glykole**  $C_{12}H_{26}O_2$  (S. 266—267).

3) \* **3,4-Dihydroxy-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan**, **2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexandiol(3,4)**  $(CH_3)_2C.C(OH)CH_3$  (S. 267). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  in Pinakolin und  $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$  (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 497).

S. 267, Z. 15 v. o. statt: „ $C_{25}H_{52}O$ “ lies: „ $C_{25}H_{52}O_2$ “.

14. **Psyllostearylalkohol**  $C_{33}H_{68}O_2 = C_{33}H_{66}(OH)_2$ . B. Entsteht aus der Verbindung  $C_{66}H_{132}O_2$  (s. u.) durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (SUNDWIK, H. 25, 116). — Krystallisiert mit Wasser in schrägen Tafeln, ist unlöslich oder schwer löslich in Aether, sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und Essigäther. Schmelzp.: 87—88°.

Verbindung  $C_{66}H_{132}O_2$ . V. Wird von einer auf Erlenbäumen sitzenden Blattlaus (Psyllaalni) ausgeschieden (SUNDWIK, H. 17, 425; 25, 116). Man entfettet die Insecten

durch Aether und kocht sie dann mit  $\text{CHCl}_3$  aus. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzpt.: 95—96°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem  $\text{CHCl}_3$ . Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid.

## 2. \*Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (S. 267—271).

### 1. \*Alkohole $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (S. 267—268).

1) \***Acetylcarbinol, Propanol(1)-on(2)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{OH}$  (S. 267). B. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Propandiol(1,2) im Sonnenlicht (KLING, *C. r.* 129, 219).

Oxim  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-2-Hydroxylaminopropanol(1,3) mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Oximierung von Acetylcarbinol (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2059). — Prismen aus  $\text{CHCl}_3$ . Schmelzpt.: 71° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in Benzol. Liefert mit Phenylhydrazin Methylglyoxalosazon.

3,3,3-Tribrompropanol(1)-on(2)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_3 = \text{CBr}_3\text{CO.CH}_2(\text{OH})$ . B. Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromtetrensäure mit 6 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 240). Entsteht neben Oxalsäure und Dibromdinitromethan(?), aus Bromtetrensäure und  $\text{N}_2\text{O}_5$  und Eisessig (W., SCHW., *A.* 291, 247). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzpt.: 174° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, Holzgeist und Aceton. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkwasser, in  $\text{CHBr}_3$  und Glykolsäure.

### 2. \*Alkohole $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (S. 268).

3) **Aethylketol, Butanol(1)-on(2)**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO.CH}_2(\text{OH})$ . B. Entsteht, neben wenig einer polymeren Verbindung (Kp: 170—195°), beim Erhitzen von 10 g Tetrinsäure mit 60 g Wasser auf 205° (WOLFF, *A.* 288, 19). Man versetzt mit  $\text{CaCO}_3$  und destillirt. — Oel. Kp<sub>741</sub>: 155—156° (i. D., nicht unzersetzt). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CO}_2$  und Propionsäure.

$\alpha$ -Dibromäthylketol, 3,3-Dibrombutanol(1)-on(2)  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CO.CH}_2(\text{OH})$ . B. Bei allmählichem Eintragen von Brom in die heisse Lösung von Brommethyltetrensäure (dargestellt aus 9 g Methyltetrensäure, suspendirt in 80 g Wasser, und 13 g Brom) (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 243). — Glänzende Blättchen (aus  $\text{CHCl}_3 + \text{Ligroin}$ ). Schmelzpt.: 85°. Leicht löslich in Aether und warmem  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Wasser und Ligroin.

### 3. \*Alkohole $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (S. 268—269).

3) **Hydracetylaceton, Pentanol(2)-on(4)**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$ . B. 105 g Aceton werden auf  $-12^\circ$  abgekühlt, mit einer Lösung von 5 g KCN in 10 g Wasser versetzt und dazu 40 g frisch dargestellter Acetaldehyd gegeben (CLAISEN, *B.* 25, 3165; *A.* 306, 324). — Wasserhelle Flüssigkeit von Glykolconsistenz und eigenthümlichem Geruch. Kp: 176—177°. Kp<sub>25</sub>: 78°. D<sup>4</sup>: 1,0091. D<sup>15</sup>: 1,000. D<sup>25</sup>: 0,9926. D<sup>35</sup>: 0,9669. D<sup>100</sup>: 0,9484 (PERKIN, *Soc.* 65, 828). D<sup>15</sup>: 0,978 (CL.). Mischbar mit Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform. Magnetisches Drehungsvermögen = 5,87 bei 14,9° (P., *Soc.* 69, 1237). In kleinen Mengen lässt es sich unzersetzt destilliren, bei langsamem Destilliren grösserer Mengen bildet sich Aethylidenaceton. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Aethylidenaceton  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  über. — Phenylhydrazon: Schmelzpt.: 85—87° (CL.).

Trichlorderivat siehe Chloralaceton Hptv. I, S. 979 und Spl. dazu.

### 4) 1-Aethylidiol(1', 1'')-Cyclopropan $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH.CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$ . B. Entsteht, neben

seinen Oxydationsproducten, aus 12,5 g Vinyltrimethylen und 1800 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 2%<sub>10</sub> (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 100). — Süss schmeckender Syrup. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Kp: 206—207°. Kp<sub>30</sub>: 115°. D<sub>0</sub>: 1,094. D<sub>20</sub>: 1,059. Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entstehen  $\alpha$ -Oxyglutarsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure u. s. w.

### 4. \*Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (S. 269—270).

1) \***Acetylbutylalkohol, Hexanol(1)-on(5)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (S. 269).

Darst. Man tröpfelt, unter Abkühlen, 65 g Acetessigsäureester in die Lösung von 12 g Natrium in 130 g absoluten Alkohols ein, fügt 100 g 1,3-Dibrompropan hinzu und kocht 1 Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, das rückständige NaBr in möglichst

wenig Wasser gelöst und das abgeschiedene Oel, nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser, 3 Stunden lang mit 20 g HCl (D = 1,1) und 130 g Wasser gekocht. Von der gebildeten wässerigen Schicht destillirt man 20 ccm ab, versetzt den Rückstand mit festem  $K_2CO_3$  und fractionirt das gefällte Oel. Man erhält hierbei das Anhydrid  $C_6H_{10}O$ , das man mit dem dreifachen Volumen Wasser 3 Tage stehen lässt. Man fällt den Alkohol durch  $K_2CO_3$  und trocknet ihn im Exsiccator über  $H_2SO_4$  (LIPP, A. 289, 182). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 112—113°. D: 1,009. Zerfällt bei Destillation an der Luft in Wasser und das Anhydrid  $C_6H_{10}O$ .

\* Anhydrid  $C_6H_{10}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C : CH \\ | \\ O \cdot C_3H_6 \end{array}$  (S. 269). B. {Bei längerem Kochen... (PERKIN, Soc. 51, 723; vgl. LIPP, A. 289, 187). —  $Kp_{720}$ : 106—107°. D<sup>0</sup>: 0,93233. Riecht stark nach Campher. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim  $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot C_3H_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Syrup (LIPP, A. 289, 191). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

5) \* **Chinit, Cyclohexandiol(1,4)**  $(OH)CH < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > CH(OH)$  (S. 270).

a) *cis*-Chinit. B. Entsteht neben *trans*-Chinit, beim Eintragen von 260 g Natriumamalgam (3% Na), unter gleichzeitigem Durchleiten von  $CO_2$ , in eine gekühlte Lösung von 10 g 1,4-Diketohexamethylen und 4 g  $NaHCO_3$  in 100 ccm Wasser (BAEYER, A. 278, 92). Man stellt die Diacetylderivate dar und destillirt diese im Vacuum. Durch Absaugen des Destillates trennt man den festen *trans*-Diacetylchinit von anfangs flüssigem *cis*-Diacetylchinit. Die Diacetylderivate verseift man mit Baryt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 100—102°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und  $CHCl_3$ . Schmeckt süß, dann bitter. Wird von  $KMnO_4$  nicht verändert. Rauchende HBr erzeugt 1,4-Dibromcyclohexan.

b) *trans*-Chinit. B. Siehe *cis*-Chinit (BAEYER, A. 278, 93). — Gleich der *cis*-Form. Schmelzp.: 139°. Destillirt unzersetzt.

6) **Hexen(3)-diol(3,4)**  $C_2H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot C_2H_5$ . B. Das Dipropionat entsteht beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Propionylchlorid (ANDERLINI, G. 25 II, 48). — Beim Verseifen des Dipropionats entsteht Hexanol(3)-on(4).

7) **Hexanol(3)-on(4)**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat (vgl. oben Nr. 6) mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (ANDERLINI, G. 25 II, 51, 128). — Flüssig.  $Kp_{227}$ : 132—135°. D<sup>16</sup><sub>4</sub>: 0,94191. Brechungsvermögen: 1,42948.

8) **o-Naphtenglykol**  $C_6H_{10}(OH)_2(1,2)$ . B. Aus Naphtylen durch Oxydation mit 2—4%iger  $KMnO_4$ -Lösung (MARKOWNIKOW, A. 302, 22). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 99—100°.  $Kp$ : 225°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther. Schwer löslich in Aether.

## 5. \* Alkohole $C_7H_{14}O_2$ (S. 270).

2) **Acetoamylalkohol, 3-Methyl-Hexanon(2)-ol(6)**  $CH_3 \cdot CH(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch 3-stdg. Kochen von Methyl- $\gamma$ -Brompropylacetessigester mit  $2\frac{1}{2}$ %iger Kalilauge (neben seinem Anhydrid) (SACHS, B. 32, 61). — Oel.  $Kp_{20}$ : 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Wasser. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in sein Anhydrid über.

\* Anhydrid  $C_7H_{12}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot O - CH_2 \end{array}$ . B. Entsteht, neben dem Alkohol selbst, beim Kochen von Methyl- $\gamma$ -Brompropylacetessigester mit  $2\frac{1}{2}$ %iger Kalilauge. — *Darst.* Durch Destilliren des zugehörigen Alkohols unter gewöhnlichem Druck (SACHS). — Leichtbewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 37°.  $Kp_{760}$ : 131°. Riecht stark nach Campher. Geht bei mehrstäigem Schütteln mit Wasser in den Alkohol über.

## 6. \* Alkohole $C_8H_{16}O_2$ (S. 270).

1) \* **Butyrolin, Oktanol(4)-on(5)**  $C_8H_{16}O_2$  (S. 270). *Darst.* Durch mehrstündiges Kochen von 10 Thln. Di-n-Propylacetylglykol:Di-n-butyrat mit 12 Thln. KOH und 50 Thln. Wasser (BASSE, KLINGER, B. 31, 1218). —  $Kp_{155}$ : 150—154°. D<sup>16</sup><sub>4</sub>: 0,91075. Brechungsvermögen: ANDERLINI, G. 25 II, 129.  $Kp_{13}$ : 80—110° unter geringer Zersetzung; reducirt warme FERLING'sche Lösung (B., KL.). Wird von Phenylhydrazin in Dibutyrylosazon übergeführt. Bei der Einwirkung von Thioharnstoff entsteht  $\alpha, \beta$ -Di-n-Propyl- $\mu$ -Mercaptoimidazol, bei der Einwirkung von Harnstoff Di-n-Propylacetylenonoureid (B., KL.).

4) **2-Methylheptanon(2)-on(6)**  $(\text{C}_8\text{H}_{16})_2\text{C}(\text{OH})_2[\text{CH}_2]_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Schütteln von 1 Thl. 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) mit 10 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 40%) (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 186). Beim Schütteln von Trimethyldehydrohexon  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (s. u.) mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (V., *Bl.* [3] 17, 189). Bei 3 Monate langem Stehen von 5-Jodpentaon(2) mit Aceton und Zinkstreifen (V., *Bl.* [3] 17, 192). — Flüssig.  $\text{Kp}_{23}$ : 124° (dabei in Wasser und Trimethyldehydrohexon zerfallend). Verbindet sich direct mit HCl zu 2-Chlor-2-Methylheptanon(6).

Anhydrid, Trimethyldehydrohexon  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . *B.* Bei Ein-

wirkung von 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Methylheptenon. Durch Wasserspaltung aus 2-Methyl-Heptanon(6)-ol(2) (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 188). — Aetherisch riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}$ : 129°.  $\text{D}^{14}$ : 0,883.  $n_{\text{D}}^{25}$ : 1,470. Wird beim Kochen mit 10 Thln. Wasser in 2-Methyl-Heptanon(6)-ol(2) verwandelt, giebt mit HCl Chlormethylheptanon, mit Hydroxylamin das Oxim des 2-Methyl-Heptanon(6)-ol(2), durch Oxydation mit Permanganat Lävulinsäure.

Oxim  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . Zähflüssiger Syrup.  $\text{Kp}_{82}$ : 172°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 186, 189).

5) **2-Methylheptanon(3)-on(6)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* In kleiner Menge neben 2-Methylheptanol(2)-on(6) bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Schütteln von (1 Thl.) 2-Methylhepten(2)-on(6) mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 190). — Siedet unzersetzt bei 127° unter 27 mm.  $\text{D}$ : 0,950.  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,456. Beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  im Vacuum entstehen 2-Methylhepten(2)-on(6) und  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  ( $\text{Kp}$ : 130°). Bei der Combination mit Phenylhydrazin entsteht dasselbe Derivat, wie aus 2-Methylhepten(2)-on(6).

6) **Isobutyroin, 2,5-Dimethylhexanol(3)-on(4)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Durch Verseifung des bei der Einwirkung von Natrium auf Isobutyrylchlorid entstehenden Diisopropylacetylglykoldiisobutyrate mit wässrigem KOH, neben Isobuttersäure (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1221). — Oel.  $\text{Kp}_{14}$ : 75—77°.  $\text{Kp}_{760}$ : 152—154°. Riecht stark campherartig. Vereinigt sich mit Thioharnstoff zu  $\alpha\beta$ -Diisopropyl- $\mu$ -Mercaptoimidazol, mit Harnstoff zu Diisopropylacetylenmonoureid.

7) **1,4-Dimethylcyclohexandiol(2,5)**

$\text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH}) \end{array} \cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Bei der Reduction von Dimethyldiketohexamethylen (ZELINSKY, NAUMOW, *B.* 31, 3206). — Syrupartige Masse.

Tribrommethylheptanonol  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}_3$ . *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-Hepten(4)-on(6) mit einer gekühlten Lösung von 3 Mol.-Gew. Brom in 2 Mol.-Gew. Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2723). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 98—99°. Unbeständig.

8. \*Alkohole  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (S. 271).

1) **\*Isovaleroin, 2,7-Dimethyloktanol(4)-on(5)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (S. 271).  $\text{Kp}_{97}$ : 153—155°.  $\text{D}^{17,4}$ : 0,90156. Brechungsvermögen: ÄNDERLIN, *G.* 25 II, 129.  $\text{Kp}_{13}$ : 80—105° (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1222).

Oxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 128° (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1223).

2) **Menthenglykol, Menthandiol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ . *B.* Entsteht neben Menthenketol bei der Oxydation von Menthen mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 1% bei 0° (WAGNER, TOLOTSCHKO, *B.* 27, 1640; TOLOTSCHKO, *Z.* 29, 54). —  $\text{Kp}_{13,5}$ : 129,5—131,5°.  $\text{D}^0$ : 1,0159. Scheidet beim Stehen Krystalle aus, die bei 76,5—77° schmelzen, und ist daher wohl ein Gemenge eines festen und flüssigen Isomeren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen die Acetate und ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  ( $\text{Kp}$ : 179—180°). Beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Menthon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

3) **Menthandiol(1,8)**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array} \cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$  s. *Terpin Bd. III, S. 519 und Spl. daz.*

4) **Menthandiol(6,8)**. Dichlorderivat, *cis*-1,2-Dichlormenthandiol(6,8)  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CCl} \begin{array}{c} \text{CHCl}\cdot\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 \end{array} \cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Aus dem Anlagerungsproduct von HOCl an franz. Terpeninöl in essigsaurer Lösung geht (nach dem Neutralisiren in der Kälte) in Aether ein dickes Oel von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ , das beim Stehen Krystalle abscheidet (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* 32, 2074). — Kleine Krystalle aus Aether. Schmelzp.: ca. 136—137°. Inactiv oder schwach rechtsdrehend. Heisse Alkali-

lauge liefert neben viel Harz Pinoloxyd. Zinkstaub ergibt reines Limonen und i-Sobrenol (Schmelzp.: 129—129,5°).

5) *Menthoglykol aus Citronellol*, s. im *Spl. zu Bd. III*, S. 475.

**9. 1,2,3,4-Tetramethylcycloheptandiol(2,3), Dihydroxytetramethylheptamethylen**  $C_{11}H_{22}O_2 = \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH(CH_3)$ . *B.* Entsteht neben

3,7-Dimethyl-Nonandiol(2,8) (s. S. 92) beim Behandeln von 3,7-Dimethyl-Nonandion(2,8) (gemischt mit Aether und Sodalösung) mit Natrium (KIPPING, *Soe.* 63, 117). — Erstarrt bei  $-26^\circ$  glasig.  $Kp_{60}$ : 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Riecht charakteristisch.

**3. \*Alkohole**  $C_nH_{2n-2}O_2$  (*S.* 271).

*S.* 271, Z. 16 v. o. statt: „Griner, thèse S. 66“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] 26, 369“.

**1a. Oktadien(2,6)-diol(4,5), Dipropenylglykol**  $C_8H_{14}O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Reduction des Crotonaldehyds mit dem Zinkkupferpaar (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 266). — Flüssig.  $Kp_0$ : 120—122°.  $Kp$ : 230° (unter Zersetzung).  $D^0$ : 0,9833.

**1b. 1-Methyl-4-Aethylencyclohexanol(2)**  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. Trioxyhexahydrocymol (aus Dihydrocarveol) mit 1 Mol.-Gew.  $CrO_3$  in  $H_2SO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2142). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°.  $Kp_{22}$ : 155—156°.  $D^{22}$ : 1,0203.  $n$ : 1,4734. —  $NaBrO$  erzeugt 1-Methyl-Cyclohexanol(2)-Carbonsäure(4).

Oxim  $C_9H_{17}O_2N = C_9H_{16}O : N.OH$ . Schmelzp.: 128° (TIEMANN, SEMMLER).

**2. \*Alkohole**  $C_{10}H_{18}O_2$  (*S.* 271).

1) \* *Camphenglykol*  $C_9H_{14} < \begin{matrix} CH.OH \\ CH.OH \end{matrix} >$  (*S.* 271). Schwer löslich in Ligroïn. Bei mehrtägigem Stehen mit  $KMnO_4$ -Lösung entstehen das Keton  $C_9H_{14}O$  und Camphenylsäure.

2) *Menthenketol, 1-Methyl-4-Methoxythylcyclohexanol(4)-on(3)*  $(CH_3)_2CH \cdot C(OH) < \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_3$ . *B.* Findet sich neben Menthenglykol unter den Producten der Einwirkung von  $KMnO_4$ -Lösung von 1% auf Menthen (aus Menthol) bei 0° (WAGNER, TOLOTSCHKO, *B.* 27, 1639; TOLOTSCHKO, *Ж.* 29, 51). — Flüssig.  $Kp_{13}$ : 104,5—105,5°.  $D^0$ : 0,9884.

Oxim  $C_{10}H_{19}O_2N = C_{10}H_{17}(OH) : N.OH$ . Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (ТОЛОЗКО, *Ж.* 29, 53).

3) *Alkohol*  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ . *B.* Das Diacetat entsteht neben Cymol aus Menthantriol  $C_{10}H_{20}O_3$  und Essigsäureanhydrid bei 150° (GINZBERG, *Ж.* 28, 126). — Schmelzp.: 63—64°.  $Kp$ : 259—260°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in  $CHCl_3$  und Aether. Mit  $KMnO_4$ -Lösung entsteht bei 0° der Alkohol  $C_{10}H_{20}O_4$ .

Diacetat  $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O \cdot C_2H_3O)_2$ .  $Kp_{15}$ : 154—155° (G.).

**4. \*Alkohole**  $C_{11}H_{20}O_2$  (*S.* 271).

2) *Pinakon des Methylcyclohexanons*  $[CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C(OH)]_2$ . *B.* Bei der Reduction von Methylcyclohexanon in ätherischer Lösung mit Natrium (WALLACH, *C.* 1898 I, 575). — Schmelzp.: 74°. Verliert bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und im Exsiccator Wasser und geht in ein Product vom Schmelzp.: 101—102° über.

3) *Suberonpinakon*  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot C(OH) < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Entsteht neben Suberylalkohol beim Eintragen von Natrium in die mit 1 Vol. Wasser versetzte Lösung von 22 g Suberon in 1 Vol. Aether (MARKOWNIKOW, *Ж.* 27, 286). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Schmilzt, einmal geschmolzen, bei 79—80°. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**4a. Pinakon**  $C_{18}H_{34}O_2$ . *B.* Entsteht neben dem Alkohol  $C_9H_{18}O$  (s. d.) bei der Reduktion von Isophoron mit Natrium + Aether (KERP, *A.* 290, 139). — Kryställchen (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 155°.  $K_{P_{15}}$ : 200—240°. Unlöslich in Ligroin.

**4b. Menthonpinakon**  $C_{20}H_{38}O_2$  s. Spl. zu Bd. III, S. 480.

**4. \* Alkohole**  $C_nH_{2n-4}O_2$  (S. 271—272).

**I. Isobenzoglykol** ist identisch mit Hydrochinon (GATTERMANN, FRIEDRICH, *B.* 27, 1942).

**2. Alkohol**  $C_{20}H_{36}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_{10}H_{18}(OH)$ . *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Dicumpholyl in feuchtem Aether (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 334). — Prismatische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von  $CrO_3$  zu Dicumpholyl oxydiert.

Acetat  $C_{22}H_{38}O_3 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{35}O$ . Nadelchen aus (Alkohol). Schmelzpt.: 54° (G.).

**5. \* Alkohole**  $C_nH_{2n-6}O_2$  (S. 272).

**Hexadiindiol**  $C_6H_8O_2 = CH_2(OH).C:C:C.CH_2OH$ . *Darst.* Die aus Propargylalkohol und ammoniakalischem Kupferchlorür entstehende Cu-Verbindung wird mit Ferricyankalium oxydiert (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 281). — Schmelzpt.: 111—112°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig.

**Pinakon**  $C_{12}H_{18}O_2 = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH_3 \\ CH: C(CH_3) \end{array} \right\rangle C(OH).C(OH) \left\langle \begin{array}{c} CH_3 \\ C(CH_3): CH \end{array} \right\rangle CH_2$ . *B.* Entsteht neben 1-Methylcyclopentanol(2) beim Behandeln einer ätherischen Lösung von 1-Methylcyclopenten(1)-ou(5) mit Wasser und Natrium (LOOFT, *B.* 27, 1539). — Erstarrt nicht bei —20°.  $K_p$ : 330°.

**Campherphoronpinakon**  $C_{18}H_{30}O_2$ . *B.* Entsteht neben dem Alkohol  $C_9H_{18}O$  (s. d.) bei der Reduktion von Campherphoron mit Natrium + Aether (KERP, *A.* 290, 144). — Blättchen (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 160—162°.  $K_{P_{16}}$ : 180—200°.

**Camphenilonpinakon**  $C_{18}H_{30}O_2 = C_8H_{14} > C(OH).(OH)C < C_8H_{14}$ . *B.* Bei wiederholter Reduktion des Camphenilons in ätherischer Lösung mittels Natriums (JAGELKI, *B.* 32, 1503). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzpt.: 134°.  $K_{P_{11}}$ : 200—202°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

**Alkohole**  $C_{20}H_{34}O_2$ .

1) **2, 6, 11, 15 - Tetramethylhexadecateten (2, 6, 10, 14) - diol (8, 9), Citralglykol**  $[(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH(OH)]_2$ . *B.* Durch Reduktion von Citral mit Zink in essigsaurer-alkoholischer Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 412). —  $K_{P_{15}}$ : 203—205°.

2) **Dicarvelot**  $\left[ CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH(OH) \\ CH[C(CH_2)_2.CH_3].CH_2 \end{array} \right\rangle CH- \right]_2$ . *B.* Durch Reduktion von Dicarvelon mit Natrium in Alkohol (HARRIES, *B.* 32, 1316; HARRIES, KAISER, *B.* 32, 1324). — Prismen (aus Benzol), die von 117° ab sintern und bei 185° völlig geschmolzen sind. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, nicht in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  Wasser ab unter Bildung von Biscarven und Cymol(?).

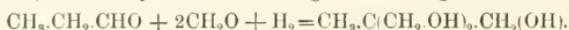
**Dihydrobromid**  $C_{20}H_{36}O_2Br_2 = C_{20}H_{34}O_2.2HBr$ . *B.* Aus Dicarvelot und HBr in Eisessig (H., K.). — Schmelzpt.: 226°. Sehr schwer löslich, ausser in Benzol und Essigester.

3) **Pinakon**  $(C_{10}H_{17}O)_2$ . *B.* Bei der Reduktion des dem Campher isomeren Methylketons der Isolaurenolsäure mit Natrium (BLANC, *C. r.* 124, 625). — Kleine Krystalle. Schmelzpt.: 120°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroin. Bei der Destillation wird die Verbindung in den Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  und das Keton  $C_{10}H_{16}O$  gespalten.

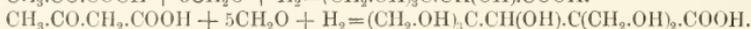
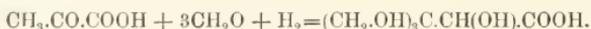
## C. \* Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff (S. 272—279).

I. \* Dreiatomige Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (S. 272—279).

*Bildung mehratomiger Alkohole aus Formaldehyd:* Formaldehyd lagert sich, in Gegenwart von Aetzkalk, an Aldehyde an und erzeugt mehratomige Alkohole:



Hierbei lagern sich so viel  $CH_2.OH$ -Gruppen an, als Wasserstoffatome neben dem  $-CHO$  vorhanden sind (TOLLENS, A. 276, 82). Die Reaction gelingt auch mit Ketonen und Ketonensäuren:



I. \* Glycerin, Propantriol (I, 2, 3)  $C_3H_5O_3 = CH_2OH.CHOH.CH_2OH$  (S. 272—277). B. Bei der Reduction von symmetrischem Dioxyacetone mittels Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (letzte Stufe einer vom Formaldehyd ausgehenden Synthese) (PILOTY, B. 30, 3167). — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Aminopropan-1,2,3 (CHIARI, M 19, 578).

Kp<sub>10</sub>: 162—163°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2604. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,47289 (SCHEY, R, 18, 181). Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Molekulare Verbrennungswärme = 396,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305). Dielektricitätsconstante bei tiefen Temperaturen: DEWAR, FLEMING, C. 1898 I, 546. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 296. Bei der Destillation mit Phosphorsäure entsteht Glycerinäther  $C_6H_{10}O_3$ . Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Acetonglycerin  $C_6H_{12}O_3$ . Bei der Destillation mit Ammoniumsalzen entstehen Pyridin- und Pyrazin-Basen (ETARD, C. r. 92, 460, 795; STÖHR, J. pr. [2] 43, 156; 47, 439; B. 24, 4105; STORCH, B. 19, 2456; DENNSTEDT, B. 25, 259; BAYER & Co., D.R.P. 73704, 75298, *Frdl.* III, 955, 956). Durch Oxydation mit  $H_2O_2$  bei Gegenwart einer Spur Ferrosulfat entsteht Glycerinaldehyd (FENTON, JACKSON, *Chem. N.* 78, 187; *Soc.* 75, 4). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in jodhaltiges Glycerin entstehen Trichlormilchsäure, Chlorhydrin, Dichlorhydrin, Hexachloracetone, Oxalsäure u. a. (ZAHARIA, *Buletinul.* 4, 133). Beim Erwärmen mit einer Lösung von Wismuthnitrat entsteht oxalsaures Wismuth. Beim Erhitzen mit  $HgCl_2$  auf 160° entsteht Glycerinaldehyd (FONZES-DIACON, *Bl.* [3] 13, 863). Verhalten gegen Metalloxyde: BULLHEIMER, C. 1897 I, 522, 773. Glycerin wird durch Eisessig bei längerem Kochen in ein Gemenge von Triacetin, Diacetin und Monoacetin umgewandelt (GEITEL, J. pr. [2] 55, 418). Bei der Vergärung mit dem Bacillus butylicus erhielt EMMERLING, (B. 30, 452) höchstens 6,3% normalen Butylalkohol. Bei der Gärung durch den Bacillus bovociprius entstehen Holzgeist, Essigsäure und Buttersäure (EMMERLING, B. 29, 2727). Durch das Sorbosebacterium wird Glycerin zu Dioxyacetone oxydirt (BERTRAND, C. r. 126, 842).

Nachweis von Glycerin. Der auf Glycerin zu prüfende Extract wird mit etwa dem doppelten Gewicht  $KHSO_4$  aus einem Gläschen mit Abzugsrohr zum lebhaften Aufschäumen erhitzt, bis die entstehenden Dämpfe in einem vorgelegten, in einer Kältemischung befindlichen Reagensglas sich zu einigen Tropfen condensirt haben; man prüft dieses Condensat auf Acroleingeruch und Silberspiegel-Reaction (GRÜNHUT, *Fr.* 38, 41).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Geringe Mengen werden durch Titrieren mit einer Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  und Vergleich der entstehenden Färbung mit der von Typlösungen bestimmt (NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 455). — Zur quantitativen Bestimmung durch Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  vgl. auch RICHARDSON, JAFFÉ, C. 1898 II, 136.

Bestimmung in Rohglycerin und Unterlaugen durch Oxydation mit  $KMnO_4$  und Bestimmung der gebildeten Oxalsäure: FILSINGER, C. 1897 I, 888.

Bestimmung in vergohrenen Flüssigkeiten (Wein, Bier etc.): LECCO, B. 25 Ref., 389; 25, 2075; BULLHEIMER, C. 1897 I, 774; BORDAS, RACZKOWSKI, C. r. 124, 240; C. 1898 I, 226; BÖTTINGER, *Ch. Z.* 21, 658; LAMANNA, C. 1897 I, 622; KATSER, C. 1897 II, 229; LABORDE, C. 1899 I, 905, 1086.

Verbindungen des Glycerins mit Basen.

\* Natriumglycerat  $Na.C_3H_5O_3$  (S. 276). {Zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Acrolein (LETTES, B. 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol (BELOHOUBEK, B. 12, 1872), viel Holzgeist}, wenig Weingeist (FERNBACH, *Bl.* 34, 146), wenig Allylalkohol (RAISSONNIER, *Bl.* [3] 7, 554).

**Kupfer-Alkali-Verbindungen.** Darst. vgl. BULLNHEIMER, *B.* 31, 1453.  $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$ . Blaue, sechsseitige, lang gestreckte Blättchen bezw. ultramarinblaues Krystallpulver; in Wasser langsam löslich. —  $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5.OH + 9H_2O$ . Lazurblaue Nadeln aus Alkohol; zerfällt beim Erhitzen zu einem graublauen Pulver, das sich bei höherer Temperatur zersetzt; verändert sich beim Liegen an der Luft unter Bildung von Kupfercarbonat; wandelt sich über Aetznatron, unter Abgabe von Wasser und Alkohol, in eine seidenglänzende, violettstichig hellblaue Verbindung um; geht im Vacuum bei  $100^\circ$  in ein Salz  $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$  über; leicht und klar in Wasser löslich, unlöslich in verdünntem Alkohol. —  $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$ . Sechsseitige, hexagonale(?), lazurblaue Tafelchen; nur bei Gegenwart von etwas Salpeter erhaltlich; die blaue wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von  $CuO$ ; giebt beim Erhitzen Wasser ab und zersetzt sich dann unter schwachem Verpuffen.

## 2. \*Alkohole $C_4H_{10}O_3$ (S. 277—278).

S. 278, Z. 5 v. o. statt: „Chlorbutylenhydroxyd“ lies: „Chlorbutylenoxyd“.

3) **Butantriol (1,2,4)**  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$ . *B.* Bei der Oxydation von Allylcarbinol mit  $KMnO_4$  (WAONER, *B.* 27, 2437). — Syrup.  $Kp_{15}$ :  $190-191^\circ$ .

4) **Isobutylglycerin, 2-Methylolpropandiol (1,3)**  $CH(CH_2.OH)_3$ .

**2-Nitro-2-Methylolpropandiol (1,3)**  $C_4H_9O_5N = CNO_2(CH_2.OH)_3$ . *B.* Beim Eintragen von wenig  $KHCO_3$  in ein abgekühltes Gemisch aus Formaldehyd und Nitromethan (HENRY, *Bl.* [3] 13, 1001). Aus Nitroäthylalkohol und 40% iger Formaldehydlösung bei Gegenwart von etwas  $K_2CO_3$  (HENRY, *C.* 1899 I, 1154). — Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzp.:  $158-159^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether. Giebt in saurer Lösung reducirt Aminoisobutylglycerin, in neutraler tertiäres Isobutylglyceryl-Hydroxylamin (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1657).

## 3. \*Alkohole $C_5H_{12}O_3$ (S. 278).

S. 278, Z. 25 v. o. statt: „2,3,4-Trihydroxypentan  $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$ “ lies: „Pentantriol (1,2,4)  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ “.

6) **Pentaglycerin, 2-Methyl-2-Methylolpropandiol (1,3)**  $CH_3.C(CH_2.OH)_3$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g Propionaldehyd, 80 g Formaldehydlösung (von 40%), 900 g Wasser und 50 g (in 2 Thln. Wasser) gelöschtem Kalk auf  $100^\circ$  und fällt den Kalk durch Oxalsäure genau aus (HOSAEUS, *A.* 276, 76). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $199^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure und Essigsäure.

7) **2-Methylolbutandiol (1,3), 2-Nitro-2-Methylolbutandiol (1,3)**  $C_5H_{11}O_5N = CH_3.CH(OH).C(NO_2)(CH_2.OH)_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Formaldehyd, gelöst in Wasser, 1 Mol.-Gew. Nitropropanol(2) und wenig  $K_2CO_3$  (HENRY, *Bl.* [3] 15, 1224). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $125-126^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

## 4. \*Alkohole $C_6H_{14}O_3$ (S. 278—279).

4) **Hexantriol (1,2,4)**  $C_2H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ . *B.* Aus 16 g Äthylallylcarbinol und 17 g  $KMnO_4$  (in 1% iger Lösung) (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 121). — Dickflüssig.  $Kp_{30}$ :  $190-192^\circ$ .

5) **2-Methylolpentandiol (1,3), 2-Nitro-2-Methylolpentandiol (1,3)**  $C_6H_{13}O_5N = CH_3.CH_2.CH(OH).C(NO_2)(CH_2.OH)_2$ . *B.* Aus Formaldehydlösung, 1-Nitrobutanol(2) und wenig  $K_2CO_3$  (HENRY, *Bl.* [3] 15, 1224). — Schmelzp.:  $111-112^\circ$ .

## 5. \*Alkohole $C_7H_{16}O_3$ (S. 279).

2) **2-Methylhexantriol (3,5,6)**  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ . *B.* Aus Isopropylallylcarbinol mit  $KMnO_4$  (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 122). — Dickflüssig.  $Kp_{30}$ :  $194-197^\circ$ .

3) **3-Methylhexantriol (3,5,6)**  $(OH)CH_2.CH(OH).CH_2.C(OH)(CH_3).C_2H_5$ . *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 29 g Methyläthylallylcarbinol und 500 g Wasser bei  $0^\circ$  mit einer Lösung von 29 g  $KMnO_4$  in 2400 g Wasser (SAYTZEW, *Z.* 24, 470). — Dickes Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

4) **2-Methyl-4-Methylolpentandiol (3,5), 2-Methyl-4-Methylol-4-Nitropentandiol (3,5)**  $C_7H_{15}O_5N = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(NO_2)(CH_2.OH)_2$ . *B.* 4 g Nitroamylalkohol werden mit 6 g 40% iger Formaldehydlösung gemischt und mit einigen Körnern

$K_2CO_3$  versetzt (HENRY, C. 1899 I, 1154). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

### 6. \*Alkohole $C_8H_{18}O_3$ (S. 279).

3) *Isobutylallylglycerin, 2-Methylheptantriol(4,6,7)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ . B. Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Isobutylalcarbinol mit  $KMnO_4$  (WAGNER, KÜWSCHNOW, B. 27, 2435; FOURNIER, Bl. [3] 13, 123). — Seidenartige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 50° (W., K.).  $Kp_{30}$ : 198—202° (F.).

### 7. Alkohole $C_9H_{20}O_3$ .

1) *2-Methyl-3-Methylheptandiol(3,6)*  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2OH).CH(CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation des Alkohols  $C_9H_{18}O$ , welcher durch Reduction des Tanacetketons  $C_9H_{16}O$  erhalten wird (WALLACH, B. 30, 425). — Syrupöse Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 160—165°. Giebt beim Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  ein pinolartig riechendes Oel  $C_9H_{16}O$  vom  $Kp$ : 160—165°.

2) *2,2,3-Trimethylhexantriol(3,5,6)*  $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ . B. Durch Oxydation von Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit  $KMnO_4$  in kleinem Ueberschuss (GNEDIN, J. pr. [2] 57, 107—110). — Tafelförmige, trikline (WULFF) Krystalle. Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

### 8. Alkohole $C_{10}H_{22}O_3$ .

1) *Hexylallylglycerin, Dekantriol(1,2,4)*  $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit  $KMnO_4$  (WAGNER, B. 27, 2436). — Tafeln. Schmelzp.: 78°.

2) *4-Propylheptantriol(1,2,4)*  $(C_3H_7)_2C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ . B. Aus Allyldipropylcarbinol durch kaltes, verdünntes Permanganat (BOGORODSKY, J. pr. [2] 57, 35). — Schwer beweglicher, farbloser Syrup, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Spaltet bei der Acetylierung zum Theil  $H_2O$  ab.

3) *Dekantriol aus Roseol*. B. Beim Behandeln von Roseol  $C_{10}H_{20}O$  (aus Rosenöl) mit  $KMnO_4$ -Lösung (REFORMATSKY, MARKOWNIKOW, Z. 24, 674). — Sehr dickflüssig.  $Kp_{100}$ : 240°.  $D^0$ : 1,0445. Das Triacetat  $C_{10}H_{18}(C_2H_3O_2)_3$  bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig.  $Kp_{40}$ : 215—220°.  $D^0$ : 1,0594.

9. *4-Methyl-Dekantriol(1,2,4)*  $C_{11}H_{24}O_3 = C_6H_{13}.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ . B. Man versetzt ein Gemisch aus 11 g Methylallylhexylcarbinol und 300 g Wasser bei 0° allmählich mit 7 g  $KMnO_4$ , gelöst in 700 g Wasser (BOJANUS, Z. 24, 472). — Flüssig.

## 2. \*Alkohole $C_{11}H_{24}O_3$ (S. 279).

**Vor I. Dioxyaceton**  $C_3H_6O_3 = CH_2(OH).CO.CH_2.OH$ . B. Ist ein Bestandtheil der „Glycerose“, welche bei der Oxydation von Bleiglycerat mit Brom (FISCHER, TAFEL, B. 20, 1088, 3384; 21, 2634) entsteht, und ist darin durch Umwandlung in Trioxyisobuttersäure (F., T., B. 22, 106), sowie in Dioxyacetoxim (PILOTY, RUFF, B. 30, 1663) nachgewiesen. „Glycerose“ enthält etwa 58% Dioxyaceton (PILOTY, B. 30, 3163). — Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung des Dioxyacetoxims (s. u.) (PILOTY). — Aus 2,52 g salzsaurem 1,3-Diaminoaceton, gelöst in Wasser, und 4,62 g  $AgNO_3$  (KALISCHER, B. 28, 1521). — Aus Glycerin durch das Sorbosebacterium (BERTRAND, C. r. 126, 842, 984). — Prismatische oder hexagonale Tafeln aus Aceton; Schmelzp.: 68—75°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in heissem Aceton, sehr wenig in warmem Aether, unlöslich in Ligroin; schmeckt süß und stark kühlend; reducirt FERLING'SCHE Lösung genau so stark wie Traubenzucker. Wird von Bierhefe nicht vergoren (EMMERLING, B. 32, 543). Liefert mit Phenylhydrazin Glycerosazon. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Umkrystalliren aus absolutem Alkohol in Stäbchen vom Schmelzpunkt gegen 155° um, die süß schmecken und FERLING'SCHE Lösung in der Hitze reduciren. Ein anderes Polymerisations- oder Anhydro-Product entsteht, wenn man die wässrige Lösung des Dioxyacetons im Vacuum bei 65—70° eindampft; dasselbe sieht wie rohe Stärke aus, ist in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich und wird von verdünnten Säuren in der Wärme zu einer trüben Flüssigkeit gelöst,

die, alkalisch gemacht, FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Wird von Na-Amalgam in Gegenwart von Aluminium-Sulfat zu Glycerin reducirt. Beim Destilliren der Lösung von Dioxyceton in verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylglyoxal (PINKUS, B. 31, 36).

Bisulfitverbindung  $C_8H_7O_6SNa$ . Sternförmig gruppirte Nadelchen aus verdünntem Alkohol (PILOTY, B. 30, 3164; BERTRAND, C. r. 126, 984).

Oxim  $C_8H_7O_3N = (OH.CH_2)_2C:N.OH$ . B. Bei der Oxydation von tertiärem Isobutylglyceryl- $\beta$ -Hydroxylamin mit  $HgO$  (unter Entwicklung von Formaldehyd). Aus Glycerose und Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung unter Kühlung (PILOTY, RUFF, B. 30, 1662). — Spitze Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.:  $84^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol; ziemlich leicht löslich in Alkohol, warmem Essigester, Aceton, sehr wenig in Aether. Schmeckt süßlich. Färbt FEHLING'sche Lösung in der Kälte violett und reducirt sie beim Erwärmen. Giebt mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon. Liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung Isopropylamin, in neutraler Lösung Dioxisopropylamin. Liefert beim Eintragen von Brom in seine wässerige Lösung Dioxyceton (PILOTY, B. 30, 3164).

**3. 2-Methyl-3-Methylolheptanon(6)-ol(3)**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2OH).CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Oxydation von Tanacetketon (Thujaketon) mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 440). — Dickflüssiger Syrup. Giebt beim Erhitzen Tanacetogendioxyd  $C_9H_{16}O_2$ .

#### 4. Alkohole $C_{10}H_{20}O_3$ .

1) *Terpantriol(1,4,8), Menthantriol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4)-Cyclohexandiol(1,4)*  $CH_3.C(OH)\langle\begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}\rangle C(OH).C(OH)(CH_3)_2 + 2H_2O$ . B. Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung und Umschütteln, von  $KMnO_4$ -Lösung (von 4%) in die Lösung von 25 g  $\Delta^{48}$ -Terpenol in 200 ccm Aether (BAEYER, BLAU, B. 28, 2296). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $95-96^\circ$ . Schmelzp.:  $110-112^\circ$  (wasserfrei).  $Kp_{20}$ :  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Eisessig-Bromwasserstoffsäure erzeugt Bromterpandibromid  $C_{10}H_{17}Br_2$ . Beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  entsteht Cymol.

2) *Terpantriol(1,2,8), Menthantriol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4)-Cyclohexandiol(1,2)*  $CH_3.C(OH)\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(OH).CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2$ . B. Man schüttelt 105 g geschmolzenes Terpeneol mit der Lösung von 150 g  $KMnO_4$  in 6 L Wasser unter Kühlung, filtrirt nach einigen Minuten und verdunstet das Filtrat im  $CO_2$ -Strom. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt (WALLACH, A. 275, 151). Das Destillat wäscht man mit Aether. — Krystalle (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.:  $121-122^\circ$ .  $Kp$ : oberhalb  $300^\circ$ . Fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Wird von  $CrO_3$  in Methoäthylheptanonolid (s. Spl. zu S. 688) übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  entstehen Cymol und Carvenon. Mit  $HBr$ -Eisessig entsteht inactives Dihydrocarvon-dibromid  $C_{10}H_{16}Br_2O$  (vgl. Bd. III, S. 505) (W., A. 286, 128). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf  $150^\circ$  entstehen Cymol und das Acetat  $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$ .

Active Modificationen des Terpantriols(1,2,8):

Rechtsdrehende Modification. B. Bei der Oxydation von Rechts-Terpeneol aus Majoranöl (BILTZ, B. 32, 998). — Schmelzp.:  $129-130^\circ$ . Eine 10%ige wässerige Lösung dreht  $+2^\circ$  bei 100 mm Kohrlänge.

Links-drehende Modifikation. B. Actives Ketoterpin wird mit Natrium und Alkohol reducirt (BAEYER, B. 31, 3216). — Sechsstellige Tafeln (aus Aether oder Chloroform). Schmelzp.:  $97-98^\circ$ , leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine 20%ige alkoholische Lösung dreht im Decimeter-Rohr  $-0^\circ 55'$ . Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure actives Methoäthylheptanonolid.

#### 3. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_3$ .

Acetylacetonchloral, 7,7,7-Trichlorhepten(3)-on(2)-diol(4,6)  $C_7H_9O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.C(OH):CH.CO.CH_3$ . B. Aus Acetylaceton und Chloral (GIOLI, G. 28 II, 84). — Dicke Prismen aus Alkohol und Wasser, Nadeln aus Benzol durch Ligroin. Schmelzp.:  $78-79^\circ$ . Zersetzt sich mit  $NaOH$  unter Bildung von Chloroform.

4. Alkohol  $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**Oxymethylenacetylaceton**  $C_6H_8O_3 = CH_2.CO.C:(CH.OH).CO.CH_3$ . *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (s. S. 118) mittels Wasser (CLAISEN, *A.* 297, 59). — Weisse Prismen und Nadeln. Schmelzp.: 47—48°. Kp.: 198—200° unter geringer Zersetzung.  $K_{20}$ : 97—98°. Mässig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in wässrigen Alkalien; starke embasische Säure, schon in Alkaliacetaten leicht löslich.  $K = 0,0022$ . Oxydirt sich an der Luft unter Bildung eines widerlich riechenden Oeles. Längeres Erwärmen mit Wasser bewirkt Spaltung in Ameisensäure und Acetylaceton. Verhalten gegen Phenylhydrazin: *CL.*, *A.* 295, 310. — Salze:  $(C_6H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ . Farblose Nadelbüschel aus Wasser. —  $(C_6H_7O_3)_2Ba$ . Farblose Nadelbüschel aus Wasser. —  $C_6H_7O_3.Ag$ . Weisser, krystallinischer Niederschlag. —  $(C_6H_7O_3)_2Cu$ . Schmelzp.: 214° unter vorübergehender Bräunung; korblumenblauer Niederschlag aus concentrirten Lösungen; leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Benzol. —  $(C_6H_7O_3)_3Fe$ . Scharlachrothe Kryställchen. Schmelzp.: 124°.

## D. \* Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff (S. 279—282).

I. \* Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$  (S. 279—281).

1. \* **Erythrit, Butantetrol(1,2,3,4)**  $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$  (S. 279). *B.* Butadien(1,3)-dibromid liefert mit Silberacetat das Acetat  $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ , welches 2 Atome Brom aufnimmt. Das hierbei entstehende Acetat  $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$  liefert mit  $Ag.C_2H_3O_2$  Erythritetraacetat (GRINER, *Bl.* [3] 9, 219). — Spec. Wärme = 0,352 (LUGININ, *A. ch.* [6] 27, 143). Molekulare Verbrennungswärme = 504,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLEWSKY, *Ph. Ch.* 27, 596. Gibt mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen Erythrose (FENTON, JACKSON, *Soe.* 75, 7).

Alkoholate: (FORCRAND, *A. ch.* [6] 26, 209)  $Na_2.C_4H_8O_4 + 4H_2O$  (statt  $*Na_2.C_4H_8O_4 + 2H_2O$ ). —  $C_4H_9O_4.K + \frac{1}{2}H_2O$  (statt  $*C_4H_9O_4.K + \frac{1}{2}O$ ).

2. \* **Pentaerythrit, 2,2-Dimethylolpropandiol(1,3)**  $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2.OH)_4$  (S. 281). Constitution vgl.: GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 56, 95. Molekulare Verbrennungswärme: 660,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). { Bei der Oxydation durch verdünnte  $HNO_3$  entstehen Glykolsäure, Oxalsäure } und ein Aldehyd  $C_4H_6O_3$  (RAVE, TOLLENS, *A.* 276, 63).

*S.* 281, *Z.* 21 r. u. statt: „Griner, thèse S. 74“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] 26, 377“.

4. \* Alkohole  $C_8H_{18}O_4$  (S. 281).

3) **Oktantetrol**. Dichloroktantetrol [Dichlorhydrin des Oktanhexols(2,3,4,5,6,7)]  $C_8H_{16}O_4Cl_2 = C_8H_{12}Cl_2(OH)_4$ . *B.* Aus Dipropenylglykol  $CH_2.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH_3$  und unterchloriger Säure (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 275). — Blättchen. Schmelzp.: 222—223°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf unter vermindertem Druck.

2. \* Alkohole  $C_nH_{2n}O_4$  bis  $C_nH_{2n-8}O_4$  (S. 281—282).3. \* Alkohole  $C_{10}H_{20}O_4$  (S. 282).

1) \* **Limonetrit, Terpentetrol, Menthantetrol(1,2,8,9)** (S. 282) =  $CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(OH).CH \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C(CH_3).OH$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2149). *B.*  $CH_2(OH) \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(OH).CH \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C(CH_3).OH$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2149). *B.* Man tröpfelt (5 L.) Chamäleonlösung u. s. w. . . . . und (1 L.) Wasser (WAGNER, *B.* 23, 2315) { *Z.* 26, 344}.

2) **Sobrerithrit, Terpentetrol, Menthantetrol(1,2,6,8), 1-Methyl-4-Methoxyäthylol(4)-Cyctohexantriol(1,2,6)**  $CH_3.C(OH) \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(OH) \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(OH)(CH_3)_2$

a) *cis-Form*. *B.* Aus französischem Terpentinöl durch folgeweise Einwirkung von unterchloriger Säure und von Alkali. Aus *cis*-Pinolglykol durch folgeweise Behandlung mit

HBr und mit NaOH (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* 32, 2069). — Krystalle. Schmelzp.: 193° bis 194°. In Aether sehr wenig, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Schmeckt süß. Inactiv. Durch  $\text{KMnO}_4$  entsteht Terpenylsäure und Essigsäure.

b) *trans-Form.* *B.* Beim Behandeln von Pinolhydrat (inactivem Sobrerol) mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (von 1%) bei 0° (WAGNER, *Z.* 26, 334; GINZBERG, *B.* 29, 1196). Aus trans-Pinolglykol durch folgende Behandlung mit HBr und mit NaOH (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* 32, 2069). — Aeusserst hygroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 155,5—156°. Krystallisirt aus Wasser mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Prismen (MICHAJLOWSKY, *B.* 29, 1196), die bei 100—105° schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Bei der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  (von 3%) entsteht Terpenylsäure neben wenig Terebinsäure und Essigsäure.

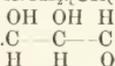
3) *Alkohol*  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_4$ . *B.* Beim Behandeln des Alkohols  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$  (aus Menthantriol) mit 1%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei 0° (GINZBERG, *Z.* 28, 127). — Isomorph mit Limonetril. Schmelzp.: 168,5—169,5°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Inaktiv.

**4. Alkohol**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

*3-Methylheptanol(3)-trion(2, 5, 6)*  $\text{CH}_3\text{.CO.C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{.CH}_2\text{.CO.CO.CH}_3$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Normalalkalilauge in die Lösung von Diacetyl in 4 Theile Wasser (PECHMANN, WEDEKIND, *B.* 28, 1844). Man säuert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und extrahirt mit Aether. — Oel.  $\text{Kp}_{18}$ : gegen 125°.  $\text{Kp}_{60}$ : gegen 190°, unter geringer Zersetzung. Mischbar mit Wasser u. s. w., aber nicht mit Ligroin. Wird durch Alkalien in p-Xylochinon verwandelt.

**E. \* Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff** (*S.* 282—283).

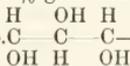
**I. \* Alkohole**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{OH.CH}_2\text{[CH(OH)}_3\text{].CH}_2\text{.OH}$  (*S.* 282).



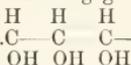
Alkohol von 12° (RUFF, *B.* 32, 556). Molekulare Verbrennungswärme = 611,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Auf Zusatz von Boraxlösung wird die wässerige Lösung schwach linksdrehend (FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538). Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* 126, 763).

b) *d-Arabit.* *B.* Durch Reduction von d-Arabinose mit Natriumamalgam (RUFF, *B.* 32, 555). — Grosse prismatische Krystalle von süßem Geschmack. Schmelzp.: 103" (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 48 Thln. 90%igem Alkohol von 12°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +7,7" in gesättigter Boraxlösung ( $c = 9,2597$ ).

c) *rac. Arabit.* *B.* Aus gleichen Theilen d- und l-Arabit in wässriger Lösung (RUFF, *B.* 32, 556). — Prismatische Krystalle aus 90%igem Alkohol. Schmelzp.: 105—106° (corr.). Löslich in 66 Thln. 90%igem Alkohol von 12°.



(BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 740) FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538). *Darst.* Man trägt bei 10° während 1½ Stunden 300 g Natriumamalgam (von 2½%) in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 20 g Xylose in 200 ccm Wasser ein, lässt dann schwach alkalisch werden und setzt im Laufe von 1½ Stunden noch 100 g Natriumamalgam hinzu. Man neutralisirt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , engt ein, fällt mit etwa der fünffachen Menge absolutem Alkohol, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (FISCHER, *B.* 27, 2487). — Syrup. Die wässerige Lösung bleibt auch nach dem Zusatz von Borax inactiv. Wird vom Sorbosebacterium nicht angegriffen (BERTRAND, *C. r.* 126, 763).



*V.* In Adonis vernalis (MERK, *B.* 26, 633). — *B.* Durch Reduction von Ribose mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (FISCHER, *B.* 26, 638). — Grosse Prismen aus Wasser. Kurze Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Inactiv. Aeusserst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Bei der Oxydation mit NaBrO entsteht i-Arabinose. Mit Benzaldehyd und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Dibenzylidenadonit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5(\text{CH.C}_6\text{H}_5)_2$ . Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Schmeckt süß.

2. \* **Rhamnit**  $C_6H_{14}O_5 = CH_2[CH(OH)]_4.C_2H_5.OH$  (S. 282). Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure Dimethylenrhamnit (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2512).

3. \* **Quercit**  $C_6H_{12}O_5 = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH(OH).CH(OH) \\ CH(OH).CH(OH) \end{array} \right\rangle CH(OH)$  (S. 282). V. Im Tubo-Curare (BOEHM, Ar. 235, 661). — Molekulare Verbrennungswärme = 704,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305). — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen  $CO_2$ , Oxalsäure, Malonsäure u. a. (KILLIANI, SCHÄFER, B. 29, 1763). Beim Behandeln mit Bromwasser und dann mit  $Ag_2O$  entsteht ein Keton  $C_6H_8O_5$  (K., Sch.).

S. 283, Z. 13 v. u. statt: „1,4,6,7-Pentahydroxyhepton“ lies: „Heptanpentol(1,2,4,6,7)“.

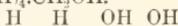
5. **Isodulcit, Rhamnose**  $C_6H_{12}O_5$ , s. Hptw. I, S. 289, und Spl. dazu.

6. **Isorhamnose**  $C_6H_{12}O_5$ , s. S. 105.

## F. \* Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff (S. 283—291).

### \* Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$ (S. 283—291).

1. \* **Mannit**  $CH_2(OH)(CH.OH)_4.CH_2.OH$ .



(S. 284). V. In Callospisma vitellinum (ZOFF, A. 300, 354). In Pilzen (BOURQUELOT, B. 22 Ref., 297; 23 Ref., 732). Ueber das die Mannitgährung bewirkende Ferment vgl.: PEGLION, C. 1898 II, 442. —  $Kp_1$ : 276—280°.  $Kp_{3-3.5}$ : 290—295° (KRAFFT, DYES, B. 28, 2587). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOWJLEWSKY, Ph. Ch. 27, 595. Molekulare Verbrennungswärme = 727,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305; vgl. STOHMANN, J. pr. [2] 31, 292; BERTHELOT, VIEILLE, A. ch. [6] 10, 456). Spezifische Wärme = 0,3277 (LUGININ, A. ch. [6] 27, 144). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Triacetonmannit  $C_{17}H_{36}O_6$ . Giebt mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen Mannose (FENTON, JACKSON, Soc. 75, 8). Wird durch das Sorbose-Ferment zu d-Fruktose oxydiert (VINCENT, DELACHANAL, C. r. 125, 716; BERTRAND, C. r. 126, 763).

Quantitative Bestimmung des Mannits vermittels des Drehungsvermögens nach Zusatz von Borax: MÜLLER, Bl. [3] 11, 329, 1073.

2. \* **Dulcit**  $CH_2(OH).C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - CH_2.OH$  (S. 288).  $Kp_1$ : 275—280°.  $Kp_{3-3.5}$ :

290—295° (KRAFFT, DYES, B. 28, 2587). 1 Thl. löst sich bei 4° in 47,8 Thln., bei 100° in 1,7 Thln. Wasser (WEBER, JOLLENS, A. 299, 319). Molekulare Verbrennungswärme = 723,6 (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305; vgl. STOHMANN, J. pr. [2] 31, 292). Giebt mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen ein Oxydationsproduct, welches mit Phenylhydrazin ein Osazon  $C_{18}H_{22}O_8N_4$  (gelbe Blättchen, Schmelzp.: 206°) liefert (FENTON, JACKSON, Soc. 75, 9). Wird von Formaldehyd, in Gegenwart von HCl, in Dimethyldulcit übergeführt (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2511). Wird vom Sorbosebacterium nicht angegriffen (BERTRAND, C. r. 126, 763).

3. \* **Isodulcit, Rhamnose, Hexantetrol(2,3,4,5)-al(I)**  $CH_3.CH(OH).C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - CHO$  (S. 289). B. Beim Kochen von Datisectin mit verdünnter  $H_2SO_4$  (SCHUNCK, MARCHLEWSKY, A. 278, 351). Durch Spaltung von Baptisin mit verdünnter Schwefelsäure (GORTER, Ar. 235, 309). Durch Kochen von Hederin mit verdünnter  $H_2SO_4$  (HOUDAS, C. r. 128, 1465). Durch Hydrolyse des Ouabaïns: ARNAUD, C. r. 126, 1208). — Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu  $(C_6H_{13}NO_4)_2.C_2H_5.OH$ . Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Aceton-Rhamnose.

Modifikationen des Isodulcits. a)  $\alpha$ -Isodulcit  $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ . Schmelzp.: 87—88° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (TANRET, Bl. [3] 15, 203). Bei t° ist  $[\alpha]_D = 9,18 - 0,035 t$  (SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 64). Die wässrige Lösung ist anfangs linksdrehend; für eine 10% ige Lösung in absolutem Alkohol ist nach 15 Minuten  $[\alpha]_D = -11,4^\circ$ , nach 16 Stunden

= 9,0° (JACOBI, A. 272, 176). Molekulare Verbrennungswärme: STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305. Geht in Wasser gelöst in  $\beta$ -Isodulcit über.

b) Wasserhaltiger  $\beta$ -Isodulcit  $C_6H_{12}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Darst. Man löst 1 Thl.  $\alpha$ -Isodulcit in 0,5 Thln. kochenden Wassers und gießt in die noch warme Lösung 5 Thle. absoluten Alkohols und dann 9 Thle. Aether. Man filtrirt nach einigen Minuten vom ausgeschiedenen  $\alpha$ -Isodulcit und füllt jetzt durch nochmals 9 Thle. Aether den  $\beta$ -Isodulcit (TANRET, Bl. [3] 15, 204, 349). — Feine prismatische Nadeln.  $[\alpha]_D = 12,7^\circ$ . Nur in wässriger Lösung beständig. Geht in alkoholischer Lösung in  $\alpha$ -Isodulcit über. Verliert bei 90°  $\frac{1}{2}H_2O$  und geht in  $\gamma$ -Isodulcit über, ( $[\alpha]_D = +22,8^\circ$  in frisch bereiteter Lösung), der in Wasser gelöst in  $\beta$ -Isodulcit übergeht.

c) Wasserfreier  $\beta$ -Isodulcit,  $C_6H_{12}O_5$ , wird erhalten, wenn man bei 90—100° entwässerten Isodulcit aus absolutem Alkohol oder Aceton krystallisiert. — Nadeln. Schmelzpt. bei raschem Erhitzen: 122—126° (E. FISCHER, B. 28, 1162; 29, 324).  $[\alpha]_D = 10,1^\circ$  (TANRET, Bl. [3] 15, 349). Wird durch Erwärmen auf 100° nicht verändert. Geht bei eintägigem Stehen der alkoholischen Lösung in  $\alpha$ -Isodulcit über.

Methylrhamnosid  $C_7H_{14}O_5 = C_6H_{11}O_5 \cdot CH_3$ . B. Bei 40-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. wasserfreier Rhamnose mit 5 Thln. Holzgeist (mit 0,25% HCl) (FISCHER, B. 28, 1158). — Rhombische (REUTER, C. 1899 II, 178) Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpt.: 108—109°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Für die wässrige Lösung ( $c = 9,7$ ;  $t = 20^\circ$ ) ist  $[\alpha]_D = -62,35^\circ$ . Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

Aethylrhamnosid  $C_8H_{16}O_5 = C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Alkohol mit alkoholischer HCl (FISCHER, B. 26, 2409). — Syrup. Siedet im Vacuum unzersetzt. Leicht löslich in Aether. Schmeckt bitter.

Rhamnosetetranitrat  $C_6H_9O_{13}N_4 = C_6H_9O_3(NO_2)_4$ . B. Beim Zutropfenlassen von conc. Schwefelsäure zu in conc. Salpetersäure gelöster Rhamnose bei 0° (WILL, LENZE, B. 31, 71). — Derbe, wasserklare, rhombische (TENNE) Spiesse oder Stäbchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzpt.: 135°, kurz darauf tritt lebhaft Zersetzung ein; bei 50° ziemlich beständig. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol; in 2,3% iger methylalkoholischer Lösung ist  $[\alpha]_D^{20} = -68,4^\circ$ .

Rhamnoseäthylmercaptopal (FISCHER, B. 27, 678). Glänzende Nadelchen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 135—137°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhamnoseäthylmercaptan  $C_8H_{16}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(S_2 \cdot C_2H_4)$  (bei 100°) (LAWRENCE, B. 29, 550). Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 169°.

Verbindung ( $C_6H_{13}O_4N$ ) $_2 \cdot CH_3(OH)$ . B. Bei 8-tägigem Stehen von 3 g Rhamnose mit 10 ccm methylalkoholischem  $NH_3$  (LOBBY, LEENT, R. 14, 146). — Schmelzpt.: 116° (unter Zersetzung). Kann aus Holzgeist unzersetzt umkrystallisiert werden.

Verbindung ( $C_6H_{13}O_4N$ ) $_2 \cdot C_2H_5(OH)$ . Schmelzpt.: 80° (unter Zersetzung) (L., L.).

\*Rhamnoseoxim  $C_6H_{12}O_4 \cdot N.OH$  (S. 290). Darst. Man versetzt die Lösung von 77 g  $NH_3 \cdot O.HCl$  in 25 ccm heissem Wasser mit der Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol und filtrirt nach dem Erkalten. Das warme Filtrat wird mit 182 g krystallisierter Rhamnose versetzt und 12 Stunden stehen gelassen (FISCHER, B. 29, 1380). — Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Tetraacetylrrhamnosäurenitril.

3a. Isorhamnose  $C_6H_{12}O_5 = CH_2(OH) \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CHO$ . B. Durch Reduction von Isorhamnolacton mit Natriumamalgame (FISCHER, HERBORN, B. 29, 1966). — Süßschmeckender Syrup. In wässriger Lösung linksdrehend.

Isorhamnoseäthylmercaptopal  $C_{10}H_{20}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(S_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 1—2-stdg. Schütteln von 1 Thl. Isorhamnose mit 2 Thln. rauchender Salzsäure (1,19 spec. Gew.) und 1 Thl. Aethylmercaptopal (FISCHER, HERBORN, B. 29, 1966). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 97—98°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. Löslich in ca. 100 Thln. warmem Aether.

4. \* Sorbit  $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (S. 290).

a) \* *d*-Sorbit  $CH_2(OH) \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH_2(OH)$ . Dreht bei Gegenwart von Borax schwach nach rechts. Giebt mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen ein Oxy-

dationsprodukt, welches mit Phenylhydrazin ein Osazon  $C_{18}H_{20}O_4N_4$  (Schmelzp.: 203°, wahrscheinlich Glucosazon) liefert (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 10). Die Umwandlung des Sorbits in Sorbose findet durch eine besondere Mikrobe (Sorbosebacterium; vgl. BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 627; *C. r.* 126, 763) statt. Saccharomyces vini (vgl. MATROT, *C. r.* 125, 874), Weinschimmel und Penicillium glaucum zerstören den Sorbit unter Bildung von  $CO_2$  und  $H_2O$  (BERTRAND, *C. r.* 126, 653).

b) *l-Sorbit*. B. Bei der Reduction von *l*-Gulose (FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 2144). — Wasserförmig vereinigte Nadelchen. Schmelzp.: 75°. Dreht bei Gegenwart von Borax schwach nach links.

*S.* 290, *Z.* 9 v. u. streiche: „neben Mannit“.

*S.* 290, *Z.* 7 v. u. streiche: „Bei der Reduction von *l*-Gulose (Fischer, Stahel, B. 24, 2144)“.

*S.* 291, *Z.* 2 v. o. streiche: „Inactiv“.

H    OH H    OH

6. *l*-Idit  $CH_2(OH).C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - CH_2(OH)$ . B. Bei der Reduction von *l*-Idonsäure durch Natriumamalgam (FISCHER, FAY, *B.* 28, 1979). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser.

H    H    H    OH

7. *Talit*. a) *d-Talit*  $CH_2(OH).C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - CH_2(OH)$ . B. Man dampft die wässerige Lösung der Talonsäure ein und reducirt das entstandene Lakton (1 Thl.) mit ca. 50 Thln. Natriumamalgam (von 2 $\frac{1}{2}$ %) erst in schwach schwefelsaurer, dann in alkalischer Lösung (FISCHER, *B.* 27, 1527). — Schwach süß schmeckender Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. Liefert mit Benzaldehyd eine charakteristische Verbindung.

b) *rac. Talit*. B. Man trägt unter Kühlung während 10 Minuten ein Gemisch von 9 cem HCl (D: 1,19) und 9 cem Wasser in die mit 20 g  $PbO_2$  versetzte Lösung von 5 g Dulcit in 100 cem Wasser ein, lässt 2 Stunden stehen, neutralisirt fast mit Natronlauge und reducirt mit 100 g Natriumamalgam (von 2 $\frac{1}{2}$ %) in schwach saurer Lösung. Dann reducirt man weiter in alkalischer Lösung. Man stellt aus dem gebildeten Talit die Benzaldehydverbindung dar und zersetzt diese (1 Thl.) durch Kochen mit 50 Thln.  $H_2SO_4$  (von 5%) + 5 Thln. Alkohol (FISCHER, *B.* 27, 1529). — Feine Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol.

## G. \* Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff (*S.* 291).

I. \* Mannoheptit, Perseit  $C_7H_{16}O_7$  (*S.* 291).

H    H    OH OH

a) \* *d-Mannoheptit*, Perseit  $OH.CH_2.C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - CH(OH).CH_2.OH$ . Sehr schwach linksdrehend (GERNEZ, *Bl.* [3] 7, 347). Molekulare Verbrennungswärme = 835,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen Heptyljodid, Tetrahydrotoluol und Hexahydrotoluol (MAQUENNE, *B.* 25 Ref., 477, 503). Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* 126, 763).

b) *l-Mannoheptit*. B. Durch Reduction von *l*-Mannoheptose, wie bei *d*-Mannoheptit (SMITH, *A.* 272, 188). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 187° (corr.).

c) *rac. Mannoheptit*. B. Aus *d*- und *l*-Mannoheptit, gelöst in Wasser. Durch Reduction von *i*-Mannoheptose, wie bei *d*-Mannoheptit (SMITH, *A.* 272, 189). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 203° (corr.).

OH OH H    OH OH

2.  $\alpha$ -Glykoheptit  $C_7H_{16}O_7 = CH_2(OH).C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - CH_2(OH)$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Glykoheptose  $C_7H_{14}O_7$  mit Natriumamalgam, in Gegenwart von freier verdünnter  $H_2SO_4$  (FISCHER, *A.* 270, 80). — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 127—128°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Molekulare Verbrennungswärme = 841,2 Cal. (FOON, *Bl.* [3] 7, 395).

**3.  $\alpha$ -Galaheptit**  $C_7H_{16}O_7 = OH.CH_2.[CH(OH)]_5.CH_2.OH$ . *B.* Bei 12-stdg. Schütteln von 2 g  $\alpha$ -Galaheptose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 150 g allmählich zugesetztem Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) unter jeweiliger Neutralisation mit  $H_2SO_4$  (FISCHER, *A.* 288, 147). — Nadeln (aus siedendem Alkohol von  $90\%$ ). Schmelzp.: 183—184°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist  $[\alpha]_D = -4,35^\circ$  (bei  $c = 8,807$  und  $t = 20^\circ$ ).

**4. Volemit**  $C_7H_{16}O_7$ . *V.* Im Hutpilz (*Lactarius volemus*) (BOURQUELOT, *B.* 28, 1973). — Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 149—151°. Für eine  $10\%$ ige Lösung ist  $[\alpha]_D = +1,92^\circ$  bei  $20^\circ$  (FISCHER, *B.* 28, 1973). Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  (oder Brom und Soda) Volemose. Wird vom Sorbosebacterium oxydirt (BERTRAND, *C. r.* 126, 763).

**5. 2,2,4,4-Tetramethylolpentantriol(1,3,5), Enneaheptit**  $C_9H_{20}O_7 = (OH.CH_2)_3C.CH(OH).C(CH_2.OH)_3$ .

Anhydroenneaheptit  $C_9H_{18}O_6$ . *B.* Bei 4 Wochen langem Stehen von 60 g Aceton mit 600 g Formaldehydlösung (von  $40\%$ ), 6000 g Wasser und 65 g, vorher mit Wasser gelöschem Kalk (APEL, TOLLENS, *A.* 289, 47; vgl. *A., T., B.* 27, 1089). Man erhitzt einige Zeit auf  $100^\circ$ , entfernt den Kalk aus der filtrirten Lösung durch (ca. 115 g) Oxalsäure und dampft ein. — Krystalle. Schmelzp.:  $156^\circ$ .

## H. \* Alkohole mit acht Atomen Sauerstoff (*S.* 291).

**2.  $\alpha$ -Glykooktit**  $C_8H_{16}O_8 = OH.CH_2.[CH.OH]_6.CH_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Glykooktose  $C_8H_{16}O_8$  mit Natriumamalgam, in Gegenwart von verdünnter  $H_2SO_4$  (FISCHER, *A.* 270, 98). — Feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $141^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.  $[\alpha]_D = +2^\circ$ . Liefert mit Benzaldehyd (+ Schwefelsäure) ein bei  $185$ — $187^\circ$  schmelzendes Derivat.

**3. Galaoktit**  $C_8H_{16}O_8$ . *B.* Bei 4-stdg. Schütteln, unter jeweiliger Neutralisation mit  $H_2SO_4$ , von Galaoktose, gelöst in 9 Thln. Wasser, mit 25 Thln. Natriumamalgam von  $2\frac{1}{2}\%$  (FISCHER, *A.* 288, 151). Man giesst die mit  $H_2SO_4$  neutralisirte und filtrirte Lösung in 6 Thle. heissen, absoluten Alkohol. — Feine Nadeln (aus heissem Alkohol von  $90\%$ ). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $224$ — $226^\circ$ . Reducirt FÉRLING'sche Lösung nicht.

**4. Oktit**  $C_8H_{16}O_8$ . *V.* Neben Sorbit in den Fruchtsäften einiger Rosaceen (VINCENT, MEUNIER, *C. r.* 127, 760). — *Darst.* Durch Vermittelung der Dibenzal-Verbindung. — Nicht krystallisirt erhalten.  $[\alpha]_j = -3,42^\circ$ , wird bei Zusatz von Borax dreimal so gross. Hydratisirt sich leicht an feuchter Luft. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas  $ZnCl_2$  ein krystallinisches Acetat vom Schmelzp.:  $114^\circ$ .

## J. Alkohol mit neun Atomen Sauerstoff.

**Glykononit**  $C_9H_{20}O_9$ . *B.* Beim Behandeln von Glykononose  $C_9H_{18}O_9$  mit Natriumamalgam und verdünnter  $H_2SO_4$  (FISCHER, *A.* 270, 107). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $194^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

## V. \* Einfache und gemischte Aether (*S.* 291—317).

Bei der *Darstellung* der Aether von *secundären Alkoholen* oder von *primären Alkoholen mit höherem Molekulargewicht* löse man das Natrium in diesen Alkoholen, verjage den Ueberschuss derselben und füge dann das Alkyljodid hinzu (LIPPERT, *A.* 276, 197).

*Aetherbildung mit Hilfe von Schwefelsäure:* Auch die *Darst. gemischter Aether* von Alkoholen der höheren Reihen gelingt, wenn die Concentration der Schwefelsäure nicht zu gross ist; am besten wird eine Säure vom spec. Gew. 1,78 verwendet (PETER, *B.* 32, 1418).

*Gemischte Aether mit tertiärem Radical* entstehen beim Erhitzen des Gemisches von primärem und tertiärem Alkohol in Gegenwart sehr geringer Mengen  $H_2SO_4$  (MAMONTOV, *ZK.* 29, 230; *C.* 1897 II, 408).

Zur Theorie der Aetherbildung aus Alkoholen und Schwefelsäure: PRUNIER, *C. r.* 124, 1239).

Glatter als mit Schwefelsäure erfolgt die Aetherbildung, wenn man die Dämpfe der Alkohole bei 130° durch *Sulfonsäuren* leitet (KRAFFT, *B.* 26, 2830; D.R.P. 69115, *Frdl.* III, 10).  $C_6H_5SO_3H + 2C_2H_5OH = C_6H_5SO_3C_2H_5 + C_2H_6O + H_2O = C_6H_5SO_3H + (C_2H_5)_2O + H_2O$ .

*Spaltung durch Halogenwasserstoff:* { Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas . . . erfolgt diese Reaction leicht (SILVA, *A. ch.* [5] 7, 429). Besteht der Aether aus isomeren Radicalen, so geht das Jod meist an das normale Radical (LIPPERT, *A.* 276, 197).  $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2 + HJ = CH_3CH_2CH_2CH_2J + OHCH_2CH(CH_3)_2$ . — Aus den gemischten Aethern mit tertiärem Radical entsteht tertiäres Alkylhalogenid und primärer Alkohol (M.). — Bei den gemischten Aethern der mehrwerthigen Alkohole geht das Jod an das einwerthige Radical (L.).  $C_2H_4(O.C_2H_5)_2 + 2HJ = C_2H_4(OH)_2 + 2C_2H_5J$ .

Zur *Bildungsgeschwindigkeit der Aether* aus Halogenalkyl und Natriumalkylat vgl. auch STEYER, *R.* 18, 34—38, aus Alkoholen und Benzolsulfonsäureester: SAGREBIN, *Z.* 31, 19; *C.* 1899 I, 1059.

## A. \* Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff (*S.* 292—301).

### I. \* Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (*S.* 292—300).

I. \* **Methyläther**  $C_2H_6O = (CH_3)_2O$  (*S.* 292). Verhalten bei der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 624. Zur Dissociation von FRIEDEL'S \* Verbindung  $(CH_3)_2O.HCl$  vgl. WEOSCHIEDER, *C.* 1899 I, 1148; *M.* 20, 320.

\* **Chlormethyläther**  $C_2H_5OCl = CH_2Cl.O.CH_3$  (*S.* 292). *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus Formaldehyd und (1 Mol.) Methylalkohol (HENRY, Privatmittheilung; FAVRE, *Bl.* [3] 11, 1096). —  $D^{10}$ : 1,0625 (II). Wird durch Kochen mit Chlorzink nicht verändert. Wird durch Zink bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Bildung von einem in Wasser löslichen Harz, Methylal, Methyl-2-Chloräthyläther  $CH_3OCH_2CH_2Cl$  und Methylchlorid (FILETI, DE GASPARI, *G.* 27 II, 293).

\* **s-Dichlormethyläther (1,1'-Dichlormethyläther)**  $C_2H_4OCl_2 = (CH_2Cl)_2O$  (*S.* 292). *B.* Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein glühendes Rohr (GRASSI, CRISTALDI, *G.* 27 II, 502). Entsteht neben anderen Körpern beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Methylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 295). Paraformaldehyd wird in einem Strome trockenen HCl Gases auf 130° erwärmt (GRASSI, MASELLI, *G.* 28 II, 485). — Kp: 104—106°.  $D^{15}_4$ : 1,328.  $n_D$ : 1,435 bei 21° (B.). Sehr unbeständig gegen feuchte Luft. Wird von Wasser in Chlorwasserstoff und Formaldehyd zerlegt.  $NH_3$  erzeugt Hexamethylentetramin.

**1,1,1'-Trichlormethyläther**  $C_2H_3OCl_3 = CH_2Cl.O.CHCl_2$ . *B.* Beim Chloriren von Methyläther im Schatten und dann am Licht (DE SONAY, *B.* 27 Ref., 337). — Schwach riechendes Oel. Kp: 130—132° (nicht unzersetzt).  $D^{16}_1$ : 1,5066.

\* **Tetrachlormethyläther**  $C_2H_2OCl_4$  (*S.* 292). Nach de SONAY entsteht beim Chloriren von Methyläther ein Gemisch von 1,1,1,1'-Tetrachloräther  $(CHCl_2)_2O$  und 1,1,1,1'-Tetrachloräther  $CCl_3.O.CH_2Cl$ . — Beim Kochen mit Wasser liefert das Gemisch  $C_2Cl_6$  und Ameisensäure.

\* **Perchlormethyläther**  $C_2OCl_6 = (CCl_3)_2O$  (*S.* 293). { *B.* Beim Behandeln von Tetrachlormethyläther mit Chlor an der Sonne (REGNAULT, *A.* 34, 33; } DE SONAY). — Heftig riechendes Oel. Kp: 98°.  $D^{18}_2$ : 1,538 (S.). Zerfällt bei der Destillation theilweise (bei der Dampfdichtebestimmung total) in  $CCl_4$  und  $COCl_2$ .

**Brommethyläther**  $C_2H_5OBr = CH_2Br.O.CH_3$ . *B.* Durch Einleiten von HBr in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* 26 Ref., 933). — Flüssig. Kp: 87°.  $D^{12}_3$ : 1,531.

\* **s-Dibrommethyläther (1,1'-Dibrommethyläther)**  $C_2H_4OBr_2 = (CH_2Br)_2O$  (*S.* 293). Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: -34°. Kp: 154—155° (i. D.).  $D^{20}$ : 2,2013 (HENRY, *B.* 27 Ref., 336). Holzgeist wirkt lebhaft ein und erzeugt Methylal.

**Jodmethyläther**  $C_2H_5OJ = CH_2J.O.CH_3$ . *B.* Durch Einleiten von HJ in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* 26 Ref., 934). — Flüssig. Kp: 123—125°.  $D^{15}_9$ : 2,0249. Zerfällt allmählich in  $CH_3J$  und Oxymethylen.

## 2. \* Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ (S. 293—297).

1) \* Aethyläther  $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$  (S. 293). *Darst.* Man tröpfelt Alkohol auf Benzolsulfonsäure bei  $134-135^\circ$  (KRAFFT, *B.* 26, 2831; D.R.P. 69 115; *Frdl.* III, 11). Reinigung des Aethers durch Destillation bei  $40-50^\circ$  über 5—10 Volumprocent Paraffinum liquidum: EKENBERG, *Fr.* 36, 245. Das Handelspräparat ist gewöhnlich aldehydhaltig; man befreit es von Aldehyd durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung. Der Aldehydgehalt kann colorimetrisch mittels einer Rosanilindisulfidlösung bestimmt werden (FRANCOIS, *C.* 1897 II, 144). Befreiung von Alkohol mittels Hindurchleiten der Dämpfe durch Schwefelsäure oder Aethylschwefelsäure: FRITZSCHE, D.R.P. 88 051; *B.* 29, 748. Ueber Sulfosäuren, welche bei der \*Darstellung des Aethers durch Einwirkung von  $H_2SO_4$  auf Alkohol entstehen, vgl. auch: PRUNIER, *C. r.* 124, 1028.

Schmelzp.:  $-112,6^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821).  $D^{25}$ : 0,70942 (LINEBARGER, *Am.* 18, 438).  $D^{17,1}$ : 0,7183 (BRÜHL, *B.* 30, 158). 1 g Wasser löst bei  $0^\circ$  0,12465 und bei  $20^\circ$  0,07487 g Aether; 1 g Aether löst bei  $10^\circ$  0,02702 g und bei  $20^\circ$  0,0272 g Wasser (SCHUNCKE, *Ph. Ch.* 14, 334). 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  7,514 Thle. absoluten Aether (TOLLOCZKO, *B.* 28, 508). 1000 ccm Aether lösen 29,3 ccm Wasser, 1000 ccm Wasser nehmen 81,1 ccm Aether bei  $22^\circ$  auf (HERZ, *B.* 31, 2671). Löslichkeit von Wasser in Aether (1,20—1,27 % bei  $20^\circ$ ) und von Aether in Wasser (6,42—6,69 % bei  $19^\circ$ ) bei wechselnden Temperaturen: KLOBBIE, *Ph. Ch.* 24, 615. Aether löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und kann aus der Lösung durch directe Behandlung mit Eis wieder abgeschieden werden (RIEDEL, D.R.P. 52 982, *Frdl.* II, 551).  $n_D$ : 1,35424 bei  $17^\circ$  (BRÜHL, *B.* 30, 158). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Compressibilität: GILBAULT, *Ph. Ch.* 24, 385. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; AEBEG, *W.* 60, 56; DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564; 1898 I, 546. Schallgeschwindigkeit und adiabatische Elasticität im gasförmigen und flüssigen Aether bei wechselnden Temperaturen und Drucken: PERMAN, RAMSAY, ROSE-INNES, *Ph. Ch.* 23, 385. — Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 624. Beim Kochen mit Schwefel und Brom entstehen Dibromacetaldehyd und  $C_2H_5Br$ . In Gegenwart von trockenem Bromwasserstoff reagieren Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Stearinsäure, Borsäure mit Aethyläther unter Bildung von Aethylestern (FENTON, GOSTLING, *Soc.* 73, 554). Jodwasserstoff in verflüssigtem bezw. gefrorenem Zustand führt Aethyläther fast quantitativ in Aethyljodid über (COTRELL, ROGERS, *Am.* 21, 64).

Additionsproducte des Aethers. Wasserhaltiger Aether vereinigt sich mit fester Kohlensäure zu krystallinischen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, von welchen eine (bei  $-50^\circ$  ausgeschieden) der Formel  $(C_2H_5)_2O + CO_2 + 4H_2O$  zu entsprechen scheint (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 2999). —  $(C_2H_5)_2O \cdot TeCl_4$ . *B.* Beim Auflösen von  $TeCl_4$  in Aether (RUST, *B.* 30, 2828). Gelbe Nadeln. Sehr hygroskopisch. —  $UO_2Cl_2 \cdot 2C_2H_5O$ . Gelbe, zerfliessliche Nadelchen (REGELSBERGER, *A.* 227, 122). —  $UO_2(NH_4)_2 \cdot C_2H_5O$ . *B.* Durch Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung von  $UO_2Cl_2$  (R.). Eigelber Niederschlag.

**Monochloräther  $C_4H_9OCl$ .** 2) \* **1-Monochloräther  $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$**  (S. 295). *B.* Entsteht neben dem Dichloräther beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Aether (FRITZSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 302). — Aeusserst zersetzlich.

\* **Dichloräther  $C_4H_8OCl_2$ .** 1) \* **1,2-Dichloräther  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$**  (S. 295). Giebt mit  $NH_3O$  Glyoxim (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 293).

\* **Chloraldehyd-Alkoholat  $C_4H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$**  (S. 295) s. *Hptc.* S. 928 und *Spl. daxy*.

\* **Trichloräther  $C_4H_7OCl_3$ .** 1) \* **1,2,2-Trichloräther  $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$**  (S. 296). *B.* Beim Verseifen der durch Einleiten von Chlor in Borsäuretriäthylester entstehenden Verbindung (COPAU, *C. r.* 127, 721). — Hellgelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp:  $155-158^\circ$ . Liefert beim längeren Stehen mit Wasser Dichloraldehydalkoholat.

\* **1,2,2,2-Tetrachloräther  $C_4H_6OCl_4 = CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$**  (S. 296). {Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal}. Analog wirken andere (primäre und secundäre) Alkohole bei  $200^\circ$ :  $C_2H_5Cl_4O + C_4H_9OH = CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5)(OC_2H_5) + HCl$  (PERGAMI, *G.* 26 II, 474).

**Trifluorbromäthyläther  $C_4H_6OBrF_3 = C_2F_3BrH \cdot OC_2H_5$ .** *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Trifluordibromäthan (neben Trifluorbromäthylen) (SWARTS, *C.* 1899 II, 281). — Kp:  $105-107^\circ$ .  $D^{15,5}$ : 1,6121.  $n^{10,5}$ : 1,37938.

**Nitroäthyläther, Aethanoxytnitroäthan  $C_4H_9O_3N = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ .** *B.* Durch Erwärmen von Jodäthyläther mit Silbernitrit (HENRY, *C.* 1899 I, 1154). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch und bitterem Geschmack. Kp<sub>760</sub>:  $178^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,148.

2) \* **Methyläthyläther**  $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$  (S. 297).

\* **Chlormethyläthyläther**  $C_3H_7OCl$ . 1) \* **Methyl-1-Chloräthyläther**  $CH_3.O.CHCl.CH_3$  (S. 297). Kp:  $80^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,023 (FAVRE, Bl. [3] 11, 1096).

2) **Methyl-2-Chloräthyläther**  $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, G. 27 II, 293). — Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Kp:  $90-91^\circ$ . Raucht nicht an der Luft. Wird durch Kochen mit Natrium, mit Zink, mit Chlorzink, durch Erhitzen mit Natriumacetat oder Silberacetat auf  $150^\circ$  nicht verändert.

3) **Chlormethyl-Äthyläther**  $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$ . B. Durch Sättigen eines Gemisches aus 40%iger Formaldehydlösung und Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (DE GASPARI, G. 27 II, 297). — Kp:  $79-80^\circ$ . Zersetzt sich beim Destillieren und bei Behandlung mit Wasser. Liefert mit Natriumacetat die Verbindung  $CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$ .

**Chlormethyl-2-Chloräthyläther**  $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und 2-Chloräthanol (1) (HENRY, Bl. [3] 13, 592; B. 28 Ref., 851). — Flüssig. Kp:  $153-154^\circ$ .  $D^{12}$ : 1,2662. Wird von Wasser in Methanal und Chloräthanol zerlegt. Liefert mit Chloräthanol die Verbindung  $CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$ .

### 3. \* Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ (S. 297—298).

\* **Propyläther**  $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$  (S. 297). 3) **Propylisopropyläther**. Wird von HJ-Gas in Isopropyljodid und Propylalkohol zerlegt (SILVA, A. ch. [5] 7, 430; LIPPERT, A. 276, 190).

1,2-Dichlorpropyläther  $C_6H_{12}OCl_2 = CH_3.CHCl.CHCl.O.C_3H_7$ . B. Bei anhaltendem Chlorieren von Propylalkohol, in der Kälte und an der Sonne (BROCHER, A. ch. [7] 10, 338). — Zähflüssig. Kp:  $176^\circ$ .  $KP_{15}$ :  $80^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,129.  $n_D$ : 1,447. Reducirt alkoholische Silberlösung mit Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 2-Chlorpropanal, dessen Dipropyläther  $CH_3.CHCl.CH(O.C_3H_7)_2$  und Monopropyläther (?).

\* **Methylpropyläther**  $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$  (S. 297). *Darst.* Man lässt ein Gemisch aus Holzgeist und Propylalkohol durch eine mindestens 6—8 cm hohe Schicht von auf  $122-126^\circ$  erhitzter  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure oder Benzolsulfonsäure hindurchgehen (KRAFFT, B. 26, 2832; D.R.P. 69115, *Frld.* III, 11). —  $KP_{753}$ :  $36,6-37,4^\circ$ .  $D^0$ : 0,7460 (KR.).

**Chlor-Methylpropyläther**  $C_4H_9OCl$ . 1) **Methyl-3-Chlorpropyläther**  $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus 1,3-Chlorbrompropan und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (HAWORTH, PERKIN, *Soe.* 65, 597). — Flüssig. Kp:  $116-118^\circ$ .

2) **Chlormethyl-Propyläther**  $CH_2Cl.O.C_3H_7$ . B. Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge aus Formaldehyd und Propylalkohol (FAVRE, Bl. [3] 11, 881, 1097). — Kp:  $112,5^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 0,985.  $n$ : 1,409.

**Tribrommethylpropyläther**  $C_4H_7OBr_3$ . 1) **Methyl-2,2,3-Tribrompropyläther**  $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CCl_3$ . B. Aus  $CH_2.CBr.CH_2.O.CH_3$  und Brom, in der Kälte (LESPIEAU, Bl. [3] 13, 630; A. ch. [7] 11, 255). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt bei  $-79^\circ$ .  $KP_{35}$ :  $118-119^\circ$ .  $D^0$ : 2,229. Liefert mit  $CH_3.ONa$  den Aether  $C_3H_3Br_2.O.CCl_3$ .

2) **Methyl-2,3,3-Tribrompropyläther**  $CHBr_2.CHBr.CH_2.O.CCl_3$ . —  $KP_{35}$ :  $133-135^\circ$  (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 256).

**Methyl-2,2,3,3-Tetrabrompropyläther**  $C_4H_6OBr_4 = CHBr_2.CBr_2.CH_2.O.CCl_3$ . B. Aus  $CHBr.CBr.CH_2.O.CCl_3$  und Brom (LESPIEAU, Bl. [3] 13, 632; A. ch. [7] 11, 265). — Flüssigkeit.  $KP_{30}$ :  $140-145^\circ$ .

\* **Äthylpropyläther**  $C_5H_{12}O$ . 2) \* **Isopropylderivat**  $(CH_3)_2CH.O.C_2H_5$  (S. 298). — Kp:  $54^\circ$ .  $D^0$ : 0,7447 (MARKOWNIKOW, A. 138, 374; LIPPERT, A. 276, 158).

**Äthyl-3-Chlorpropyläther**  $C_6H_{11}OCl = C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-3-Brompropan mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat (HAWORTH, PERKIN, *Soe.* 65, 596). Aus dem Trimethylenglykolmonoäthyläther durch  $PCl_3$  (NOYES, *Am.* 19, 769). — Oel. Kp:  $132-134^\circ$  (H., P.). Kp:  $130-131^\circ$ .  $D^{25}_4$ : 0,957 (N.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Hexandiol(1,6)-diäthyläther.

**Äthyl-3-Brompropyläther**  $C_5H_{11}OBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$ . B. 10 Thle. Trimethylenbromid, 1 Thl. Zinkbromid und 10 Thle. 95%iger Alkohol werden im zugeschmolzenen Rohr 7 Tage auf  $100^\circ$  erhitzt. Anstatt Zinkbromid kann man auch Zinkoxyd benutzen (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *Z.* 30, 559; B. 31, 3070). Aus dem Trimethylenglykolmonoäthyläther durch  $PBr_3$  (NOYES, *Am.* 19, 769). — Kp:  $147-148^\circ$ .  $D^0$ : 1,2597 (W., M.). Kp:  $150-151^\circ$ .  $D^{25}_4$ : 1,300 (N.). Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht reichlich Propylen.

**Aethyl-3-Jodpropyläther** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OJ = CH<sub>3</sub>J.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Trimethylenglykolmonoäthyläther und PJ<sub>3</sub> (NOYES, *Am.* 19, 770). — Farblose Flüssigkeit. Wird beim Stechen braun. Kp: 130—134°. D<sub>25</sub><sup>25</sup>: 1,585. Leicht löslich in conc. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgeschieden.

#### 4. \* Derivate der Butylalkohole C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (*S.* 298—299).

\* Butyläther C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O (*S.* 298).

3) \* **Butylisobutyläther** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 298). D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,763 (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25). Wird von HJ-Gas in Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 186).

6) \* **Isobutylsecundärbutyläther** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.O.CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (*S.* 298). Wird von HJ-Gas in Secundärbutyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 189).

**1,2-Dichlorisobutyläther** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CHCl.O.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 348). — Flüssig. Kp: 192,5°. Kp<sub>15</sub>: 83°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,031. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Chlorisobutyraldehyd und das Acetal C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.

**Chlormethylisobutyläther** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCl = CH<sub>2</sub>Cl.O.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Kp: 131°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,947. n: 1,410 (FAVRE, *Bl.* [3] 11, 881, 1097).

\* **Aethylbutyläther** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (*S.* 299). 4) **Aethyltrimethylcarbinoläther** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Darst.* 1 Thl. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH wird mit 2 Thln. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, in Gegenwart von 1 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf je 50 cem der Mischung, 4—5 Stunden unter Druck erhitzt (MAMONTOV, *Z.* 29, 234; *C.* 1897 II, 408). — Kp: 73°.

\* **2-Aethyl-1-Chlorbutyläther (1-Chlor-2-Aethoxybutan)** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCl = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>Cl (*S.* 299). — Kp: 141° (BOOKMAN, *B.* 28, 3111). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH<sub>3</sub> auf 140° entstehen β-Aethoxybutylamin und Di-β-Aethoxybutylamin.

**Tetrachloräthyl-Isobutyläther** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>4</sub> = CCl<sub>3</sub>.CHCl.O.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Chloralisobutylalkoholat und PCl<sub>5</sub> (PERGAMI, *G.* 26 II, 470). — Flüssig. Kp<sub>761,0</sub>: 215,2°. D<sup>0</sup>: 1,332. D<sup>27</sup>: 1,324. Mit Isobutylalkohol entsteht bei 200° Trichloräthylidenisobutyläther.

**Aethyl-2,3-Dibrombutyläther** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OBr<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Aethylcrotyläther und Brom (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 259). — Flüssig. Kp<sub>20</sub>: 116—117°. D<sup>0</sup>: 1,7001.

#### 5. \* Derivate der Amylalkohole C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O (*S.* 299).

\* **Amyläther** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O (*S.* 299). 1) \* **Isoamyläther** [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (*S.* 299). *Darst.* Man erhitzt 10 Thle. Faselöl mit 1 Thl. Isoamyljodid auf 200° (FRIEDEL, *Bl.* 13, 2; vgl. GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 890). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Beim Kochen mit Brom und Schwefel entstehen C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br und Bromisovaleraldehyd.

3) **Aether des activen Amylkohols** [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH.CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O. Der Amyläther mit einem activen und einem inactiven Amyl siedet bei 169°. α<sub>D</sub>: 0,25° (l = 50 mm). Der Amyläther mit beiderseits activen Amyl siedet gleichfalls bei 169°. α<sub>D</sub>: 0,49° (l = 50 mm) (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1176).

4) **Gemischter Aether aus Isoamyalkohol und aktivem Amylalkohol** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 170,4°. D: 0,774. α<sub>D</sub>: +0,29° (l = 50 mm) (G., G.).

**Methyl-1-Amyläther** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O = CH<sub>3</sub>.O.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Kp<sub>731</sub>: 87,5—88,5°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,754. n<sub>D</sub>: 1,3849 bei 20,2°. [α<sub>D</sub>: 0,39 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 300).

**Chlormethylisoamyläther** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>OCl = CH<sub>2</sub>Cl.O.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Kp: 154°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,066. n: 1,425 (FAVRE, *Bl.* [3] 11, 881, 1097).

\* **Aethylamyläther** C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (*S.* 299). 1) \* **Aethylisoamyläther** (*S.* 299). *Darst.* Durch Einwirkung einer 85%igen Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Theile Aethyl- und Amyl-Alkohol bei 135—140°, neben Aethyläther und Diamyläther; die Fraction 79—81° wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Öl destillirt (PETER, *B.* 32, 1419). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1.

3) **Aethyl-1-Amyläther**. Kp<sub>735,7</sub>: 107,5—109°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,759. n<sub>D</sub>: 1,3900 bei 19,0°. [α<sub>D</sub>: 0,61 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 302).

**Propyl-1-Amyläther** C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.O.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Kp<sub>729</sub>: 125—127°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,783. n<sub>D</sub>: 1,3994 bei 20,2°. [α<sub>D</sub>: 0,90 bei 18° (GUYE, CHAVANNE).

2) \* Methyläthyläther  $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$  (S. 297).

\* Chlormethyläthyläther  $C_3H_7OCl$ . 1) \* *Methyl-1-Chloräthyläther*  $CH_3.O.CHCl.CH_3$  (S. 297). Kp: 80°.  $D^{15}_4$ : 1,023 (FAVRE, *Bl.* [3] II, 1096).

2) *Methyl-2-Chloräthyläther*  $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETTI, DE GASPARI, *G.* 27 II, 293). — Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 90–91°. Raucht nicht an der Luft. Wird durch Kochen mit Natrium, mit Zink, mit Chlorzink, durch Erhitzen mit Natriumacetat oder Silberacetat auf 150° nicht verändert.

3) *Chlormethyl-Aethyläther*  $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$ . B. Durch Sättigen eines Gemisches aus 40%iger Formaldehydlösung und Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (DE GASPARI, *G.* 27 II, 297). — Kp: 79–80°. Zersetzt sich beim Destillieren und bei Behandlung mit Wasser. Liefert mit Natriumacetat die Verbindung  $CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$ .

Chlormethyl-2-Chloräthyläther  $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und 2-Chloräthanol (1) (HENRY, *Bl.* [3] 13, 592; *B.* 28 Ref., 851). — Flüssig. Kp: 153–154°.  $D^{12}$ : 1,2662. Wird von Wasser in Methanal und Chloräthanol zerlegt. Liefert mit Chloräthanol die Verbindung  $CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$ .

### 3. \* Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ (S. 297–298).

\* Propyläther  $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$  (S. 297). 3) *Propylisopropyläther*. Wird von HJ-Gas in Isopropyljodid und Propylalkohol zerlegt (SILVA, *A. ch.* [5] 7, 430; LIPPERT, *A.* 276, 190).

1,2-Dichlorpropyläther  $C_6H_{12}OCl_2 = CH_3.CHCl.CHCl.O.C_3H_7$ . B. Bei anhaltendem Chlorieren von Propylalkohol, in der Kälte und an der Sonne (BROCHER, *A. ch.* [7] 10, 338). — Zähflüssig. Kp: 176°.  $Kp_{15}$ : 80°.  $D^{15}_4$ : 1,129.  $n_D$ : 1,447. Reducirt alkoholische Silberlösung mit Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 2-Chlorpropanal, dessen Dipropyläther  $CH_3.CHCl.CH(O.C_3H_7)_2$  und Monopropyläther (?).

\* Methylpropyläther  $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$  (S. 297). *Darst.* Man lässt ein Gemisch aus Holzgeist und Propylalkohol durch eine mindestens 6–8 cm hohe Schicht von auf 122–126° erhitzter  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure oder Benzolsulfonsäure hindurchgehen (KRAFFT, *B.* 26, 2832; D.R.P. 69 115, *Frdl.* III, 11). —  $Kp_{25}$ : 36,6–37,4°.  $D^0$ : 0,7460 (KR.).

Chlor-Methylpropyläther  $C_4H_9OCl$ . 1) *Methyl-3-Chlorpropyläther*  $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus 1,3-Chlorbrompropan und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 597). — Flüssig. Kp: 116–118°.

2) *Chlormethyl-Propyläther*  $CH_2Cl.O.C_3H_7$ . B. Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge aus Formaldehyd und Propylalkohol (FAVRE, *Bl.* [3] II, 881, 1097). — Kp: 112,5°.  $D^{13}$ : 0,985.  $n$ : 1,409.

Tribrommethylpropyläther  $C_4H_7OBr_3$ . 1) *Methyl-2,2,3-Tribrompropyläther*  $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CH_3$ . B. Aus  $CH_2Br.CBr_2.O.CH_3$  und Brom, in der Kälte (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 630; *A. ch.* [7] II, 255). — Campherartig riechendes Oel. Erstarrt bei –79°.  $Kp_{35}$ : 118–119°.  $D^0$ : 2,229. Liefert mit  $CH_3.ONa$  den Aether  $C_3H_3Br_2.O.CH_3$ .

2) *Methyl-2,3,3-Tribrompropyläther*  $CHBr_2.CHBr.CH_2.O.CH_3$ . —  $Kp_{35}$ : 133–135° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] II, 256).

Methyl-2,2,3,3-Tetrabrompropyläther  $C_4H_6OBr_4 = CHBr_2.CBr_2.CH_2.O.CH_3$ . B. Aus  $CHBr_2.CBr_2.O.CH_3$  und Brom (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 632; *A. ch.* [7] II, 265). — Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ : 140–145°.

\* Aethylpropyläther  $C_5H_{12}O$ . 2) \* *Isopropylderivat*  $(CH_3)_2CH.O.C_3H_5$  (S. 298). — Kp: 54°.  $D^0$ : 0,7447 (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 374; LIPPERT, *A.* 276, 158).

Aethyl-3-Chlorpropyläther  $C_5H_{11}OCl = C_3H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-3-Brompropan mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 596). Aus dem Trimethylen glykolmonoäthyläther durch  $PCl_3$  (NOYES, *Am.* 19, 769). — Oel. Kp: 132–134° (H., P.). Kp: 130–131°.  $D^{25}_{25}$ : 0,957 (N.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Hexandiol(1,6)-diäthyläther.

Aethyl-3-Brompropyläther  $C_5H_{11}OBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_3H_5$ . B. 10 Thle. Trimethylenbromid, 1 Thl. Zinkbromid und 10 Thl. 95%iger Alkohol werden im zugeschmolzenen Rohr 7 Tage auf 100° erhitzt. Anstatt Zinkbromid kann man auch Zinkoxyd benutzen (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *Z.* 30, 559; *B.* 31, 8070). Aus dem Trimethylen glykolmonoäthyläther durch  $PBr_3$  (NOYES, *Am.* 19, 769). — Kp: 147–148°.  $D^0$ : 1,2597 (W., M.). Kp: 150–151°.  $D^{25}_{25}$ : 1,300 (N.). Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht reichlich Propylen.

**Aethyl-3-Jodpropyläther**  $C_5H_{11}OJ = CH_3J.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$ . *B.* Aus Trimethylen-glykolmonoäthyläther und  $PJ_3$  (NOYES, *Am.* 19, 770). — Farblose Flüssigkeit. Wird beim Stehen braun. Kp: 130—134°.  $D_{25}^{25}$ : 1,585. Leicht löslich in conc. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgeschieden.

#### 4. \*Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (S. 298—299).

\*Butyläther  $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$  (S. 298).

3) \***Butylisobutyläther**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2$  (S. 298).  $D^{15.5}$ : 0,763 (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25). Wird von HJ-Gas in Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPET, *A.* 276, 186).

6) \***Isobutylsecundärbutyläther**  $(CH_3)_2CH.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$  (S. 298). Wird von HJ-Gas in Secundärbutyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPET, *A.* 276, 189).

**1,2-Dichlorisobutyläther**  $C_8H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2CCl.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Isobutylalkohol (BROCHER, *A. ch.* [7] 10, 348). — Flüssig. Kp: 192,5°.  $Kp_{15}$ : 83°.  $D^{15}_4$ : 1,031. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Chlorisobutyraldehyd und das Acetal  $C_4H_7Cl(OC_4H_9)_2$ .

**Chlormethylisobutyläther**  $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl.O.C_4H_9$ . Kp: 131°.  $D^{15}_4$ : 0,947.  $n$ : 1,410 (FAVRE, *Bl.* [3] 11, 881, 1097).

\***Aethylbutyläther**  $C_6H_{14}O = C_2H_5.O.C_4H_9$  (S. 299). 4) **Aethyltrimethylcarbinoläther**  $C_2H_5.O.C(CH_3)_3$ . *Darst.* 1 Thl.  $(CH_3)_3C.OH$  wird mit 2 Thln.  $C_2H_5OH$ , in Gegenwart von 1 cem  $H_2SO_4$  auf je 50 cem der Mischung, 4—5 Stunden auf 100° unter Druck erhitzt (MAMONTOW, *Z.* 29, 234; *C.* 1897 II, 408). — Kp: 73°.

\***2-Aethyl-1-Chlorbutyläther (1-Chlor-2-Aethoxybutan)**  $C_6H_{13}OCl = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$  (S. 299). — Kp: 141° (BOOKMAN, *B.* 28, 3111). Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 140° entstehen  $\beta$ -Aethoxybutylamin und Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin.

**Tetrachloräthyl-Isobutyläther**  $C_6H_{10}OCl_4 = CCl_3.CHCl.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Chloralisobutylalkohol und  $PCl_5$  (PERGAMI, *G.* 26 II, 470). — Flüssig.  $Kp_{761.9}$ : 215,2°.  $D^0$ : 1,332.  $D^{27}$ : 1,324. Mit Isobutylalkohol entsteht bei 200° Trichloräthylidenisobutyläther.

**Aethyl-2,3-Dibrombutyläther**  $C_6H_{12}OBr_2 = C_2H_5.O.CH_2.CHBr.CHBr.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylcrotyläther und Brom (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 259). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 116—117°.  $D^0$ : 1,7001.

#### 5. \*Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ (S. 299).

\*Amyläther  $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$  (S. 299). 1) \***Isoamyläther**  $[(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2]_2O$  (S. 299). *Darst.* Man erhitzt 10 Thle. Fuselöl mit 1 Thl. Isoamyljodid auf 200° (FRIEDEL, *Bl.* 13, 2; vgl. GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 890). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. ch.* 23, 308. Beim Kochen mit Brom und Schwefel entstehen  $C_5H_{11}Br$  und Bromisovaleraldehyd.

3) **Aether des activen Amylalkohols**  $[(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2]_2O$ . Der Amyläther mit einem activen und einem inactiven Amyl siedet bei 169°.  $\alpha_D$ : 0,25° ( $l = 50$  mm). Der Amyläther mit beiderseits activem Amyl siedet gleichfalls bei 169°.  $\alpha_D$ : 0,49° ( $l = 50$  mm) (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1176).

4) **Gemischter Aether aus Isoamylalkohol und aktivem Amylalkohol**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$ . Kp: 170,4°.  $D$ : 0,774.  $\alpha_D$ : +0,29° ( $l = 50$  mm) (G., G.).

**Methyl-1-Amyläther**  $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$ .  $Kp_{731}$ : 87,5—88,5°.  $D^{18}_4$ : 0,754.  $n_D$ : 1,3849 bei 20,2°.  $[\alpha]_D$ : 0,39 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 300).

**Chlormethylisoamyläther**  $C_6H_{13}OCl = CH_2Cl.O.C_5H_{11}$ . Kp: 154°.  $D^{15}_4$ : 1,066.  $n$ : 1,425 (FAVRE, *Bl.* [3] 11, 881, 1097).

\***Aethylamyläther**  $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$  (S. 299). 1) \***Aethylisoamyläther** (S. 299). *Darst.* Durch Einwirkung einer 85%igen Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Theile Aethyl und Amyl-Alkohol bei 135—140°, neben Aethyläther und Diamyläther; die Fraction 79—81° wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel destillirt (PETER, *B.* 32, 1419). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1.

3) **Aethyl-1-Amyläther**.  $Kp_{735.7}$ : 107,5—109°.  $D^{18}_4$ : 0,759.  $n_D$ : 1,3900 bei 19,9°.  $[\alpha]_D$ : 0,61 bei 18° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 302).

**Propyl-1-Amyläther**  $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$ .  $Kp_{729}$ : 125—127°.  $D^{18}_4$ : 0,783.  $n_D$ : 1,3994 bei 20,2°.  $[\alpha]_D$ : 0,90 bei 18° (GUYE, CHAVANNE).

Butyl-1-Amyläther  $C_9H_{20}O = C_4H_9 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ . 1) *Mit Normalbutyl*.  $Kp_{729,5}$ : 148—152°.  $D_{25}^{24}$ : 0,798.  $n_D$ : 1,4077 bei 20,6°.  $[\alpha]_D^{25}$ : 1,33° bei 22° (GUYE, CHAVANNE).

2) *Mit Isobutyl*.  $Kp_{729,5}$ : 145—147°.  $D_{25}^{24}$ : 0,773.  $n_D^{20,2}$ : 1,4008.  $[\alpha]_D^{22}$ : 0,96° (G., CH.).

## 7. \* Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$ (S. 300).

\*Normalheptyläther  $C_{14}H_{30}O = (C_7H_{15})_2O$  (S. 300). B. Neben Äthylheptyläther bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf n-Heptyljodid (WELT, B. 30, 1495).

\*Äthylheptyläther  $C_9H_{20}O = C_7H_{15} \cdot O \cdot C_2H_5$ . 1) *\*Mit Normalheptyl* (S. 300). B. Bei 25-stdg. Kochen von n-Heptyl-Bromid oder -Jodid mit alkoholischem KOH (WELT).

## 9. \* Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ (S. 300).

1-Amylcetyläther  $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_5H_{11}$ . Schmelzp.: 14°.  $Kp$ : gegen 350°.  $D_{25}^{24}$ : 0,805.  $n_D^{22}$ : 1,4422.  $[\alpha]_D^{22}$ : 0,31° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 305).

## 2. \* Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (S. 301—303).

### I. \* Derivate des Vinylalkohols $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$ (S. 301).

\*Vinyläther  $C_4H_6O = O(CH:CH_2)_2$  (S. 301). B. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Methylhydroxyds des Dimethylaminoäthanolvinylläthers scheiden sich, unter Entwicklung von Trimethylamin und Acetylen, braune Flocken ab, die polymere Vinyläther sein dürften, da sie sich leicht in Acetylen und Wasser spalten (KNORR, MATTHES, B. 32, 740).

\*Vinyläthyläther  $C_4H_8O = CH_2:CH.O.C_2H_5$  (S. 301). B. Bei längerem Kochen von Acetal mit  $P_2O_5$  bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, B. 31, 1021). —  $Kp$ : 35—36°. S. 301, Z. 28 v. o. statt: „ $(C_4H_7ClO)_2$ “ lies: „ $(C_4H_7ClO)_3$ “.

\*Trichlorvinyläthyläther  $C_4H_5OCl_3 = Cl_2C:CCl.O.C_2H_5$  (S. 301). Giebt beim Schütteln mit Sauerstoff eine Flüssigkeit, welche Dichlor-Äthylätherglykolsäurechlorid  $Cl.CO.CCl_2.O.C_2H_5$  zu sein scheint (HENRY, C. 1899 I, 587).

\*Dibromvinyläthyläther  $C_4H_6OBr_2 = CHBr:CBBr.O.C_2H_5$  oder  $CBBr_2:CH.O.C_2H_5$  (S. 301). B. Neben Bromessigester und Aldehydharz beim Erhitzen (70—95°; 8 Stunden) von Tetrabromäthylen (53 g) mit Natriumäthylat (14 g Na in 200 ccm Alkohol) (NEF, A. 298, 334). —  $Kp_{30}$ : 75—76°.  $Kp$ : 168—170°. Wird durch Salpetersäure glatt zu Dibromessigester ( $Kp$ : 195—197°) oxydiert, von alkoholischem Kali in Bromessigester übergeführt.

### 2. \* Derivate des Allylalkohols $C_3H_6O$ (S. 301—302).

\*Methylallyläther  $C_4H_8O$  (S. 302). a) *\*Methylallyläther*  $CH_3.O.CH_2.CH:CH_2$  (S. 302)  $C_4H_8O + SO_2$ : SOLONINA, Ж. 30, 841; C. 1899 I, 249.

b) *Methylisopropenyläther, 2-Methoxypropen(1)*  $CH_3.C(OCH_3):CH_2$ . B. Durch Kochen von Acetondimethylacetal mit  $P_2O_5$  bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, B. 31, 1021). —  $Kp$ : 38°.

\*Methylbromallyläther  $C_4H_7OBr$  (S. 302). a) *\*Methyl-2-Bromallyläther*  $CH_2:CBBr.CH_2.O.CH_3$  (S. 302). Darst. Durch Einwirkung von 70%igem KOH auf den Dibrompropylmethyläther  $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.CH_3$  (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 248).

b) *Methyl-3-Bromallyläther*  $CHBr:CH.CH_2.O.CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 127—128° (LESPIEAU).

Methyl-2,3-Dibromallyläther  $C_4H_6OBr_2 = CHBr:CBBr.CH_2.O.CH_3$ . B. Beim Behandeln von  $CH_2Br.CBr_2.CH_2.O.CH_3$  mit Natriummethylat (LESPIEAU, Bl. [3] 13, 631; A. ch. [7] 11, 262). — Flüssig.  $Kp_{745}$ : 175—177°.  $D^0$ : 1,903. Liefert mit Zinkstaub und Alkohol den Aether  $C_3H_5.O.CH_3$ .

Methyl-2,3,3-Tribromallyläther  $C_4H_5OBr_3 = CBr_2:CBBr.CH_2.O.CH_3$ . Minzartig riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: —11°.  $Kp_{25}$ : 120° (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 272).

\*Äthylallyläther  $C_5H_{10}O$  (S. 302). a) *\*Äthylallyläther*  $C_2H_5.O.CH_2.CH:CH_2$  (S. 302).  $C_5H_{10}O + SO_2$ : SOLONINA, Ж. 30, 841; C. 1899 I, 249.

b) *\*Äthylisopropenyläther*  $C_5H_8O.C(CH_3):CH_2$  (S. 302). B. Durch Kochen von Acetondiäthylacetal mit  $P_2O_5$  bei Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, B. 31, 1021). —  $Kp$ : 59—62°.

\* **Aethylbromallyläther**  $C_5H_9OBr$ . 2) \* **3-Bromderivat**  $CHBr:CH.CH_2.O.C_2H_5$  (S. 302). Kp: 145—146° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 247).

**Propylallyläther**  $C_6H_{12}O = C_3H_5.O.C_3H_7$ . 1) **Normalpropylderivat**. Flüssigkeit. Kp: 90—91°. D°: 0,8004. D<sup>20</sup>: 0,787. Dampftension: LIPPERT, *A. 276*, 192. — Wird von HJ-Gas in Allyldiol und Propylalkohol zerlegt.

2) **Isopropylderivat**. Flüssigkeit. Kp<sub>730</sub>: 82—83°. D°: 0,7905. D<sup>20</sup>: 0,7764. Dampftension: LIPPERT, *A. 276*, 195. — Wird von HBr-Gas in Allylbromid und Isopropylalkohol zerlegt.

### 3. \* Derivate der Alkohole $C_4H_8O$ (S. 302).

**Crotyloxyd (Crotonyläther)**  $C_5H_{10}O = (CH_3.CH:CH.CH_2)_2O$ . Kp: 143—145°. D°: 0,8895 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 258).

**Methylecrotyläther**  $C_6H_{12}O = CH_3.CH:CH.CH_2.O.CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 79°. D°: 0,8035. Sehr wenig löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 255).

**Aethylecrotyläther**  $C_6H_{12}O = CH_3.CH:CH.CH_2.O.C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 99°. D°: 0,8206 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 257).

### 4. \* Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O$ (S. 303).

**Aethyl-gem.-Dimethylallyläther**  $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.O.C_2H_5$ . B. Als Hauptproduct neben Methyldivinyl bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf 2-Methyl-2,4-Dibrombutan (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 523). — Flüssigkeit. Kp: 120,5—121,5°. D: 0,8079. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Aldehyd.

**Aethyleyclopentyläther**  $C_7H_{14}O = C_5H_9.O.C_2H_5$ . B. In geringer Menge, neben Cyclopenten, bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf Bromcyclopentan (MEISER, *B. 32*, 2050). — Aetherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 126—127°.

### 5. \* Derivate der Alkohole $C_5H_{12}O$ (S. 303).

S. 303, Z. 18 v. o. statt: „*A. ch.* [5] 27, 58<sup>4</sup> lies: „*A. ch.* [5] 27, 70<sup>4</sup>“.

**Aethyl-gem.-Methyläthylallyläther**  $C_8H_{16}O = (CH_3)(C_2H_5)C:CH.CH_2.O.C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (neben Aethyldivinyl) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 534). — Kp: 141—143°. D°: 0,8208.

**Aethyl-Trimethylallyläther**  $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH.CH(O.C_2H_5).CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von alkoholischem KOH auf 2-Methyl-2,4-Dibrompentan neben einem Kohlenwasserstoff vom Kp: 76—78° (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 536). — Kp: 124—126°. D°: 0,8084.

### 5a. Derivate der Alkohole $C_7H_{14}O$ .

**Aethyl-gem.-Diäthylallyläther**  $C_9H_{18}O = (C_2H_5)_2C:CH.CH_2.O.C_2H_5$ . B. Aus 3-Aethyl-1,3-Dibrompentan und alkoholischem KOH (neben Diäthylallen) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 530). — Kp: 156—158°. D°: 0,8290.

### 3. \* Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ (S. 303—304).

#### I. \* Derivate des Propargylalkohols $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$ (S. 303).

**Methylbrompropargyläther**  $C_4H_6OBr = CBr:C.CH_2.O.CH_3$ . B. Aus  $CHBr:CBR.CH_2.O.CH_3$  und 1 Mol.-Gew. festem KOH (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 632; *A. ch.* [7] 11, 271). — Flüssig. Schmelzp.: —20°. Kp<sub>740</sub>: 125—126°. Kp<sub>20</sub>: 40°. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag, beim Erwärmen mit Kali einen selbstentzündlichen Körper.

\* **Methyljodpropargyläther**  $C_4H_6OJ = CJ:C.CH_2.O.CH_3$  (S. 303). Schmelzp.: 24°. Kp<sub>20</sub>: 74° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 274).

\* **Aethylpropargyläther**  $C_5H_8O = C_3H_3.O.C_2H_5$  (S. 303). Beim Schütteln mit einer kaltesättigten Lösung von  $HgCl_2$  entsteht ein Niederschlag von  $2C_5H_8O + 3HgCl_2 + 3HgO$  (PERATONER, *G.* 24 II, 41). Beim Destilliren desselben mit HCl entsteht Propanonoläthyläther  $C_5H_{10}O_2$ . Dieser entsteht auch aus Aethylpropargyläther mit reinem  $HgBr_2$ , während mit unreinem  $HgBr_2$  Aethylglycidäther (S. 314) entsteht.

## B. \* Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff

(S. 304—311).

I. \* Derivate der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$  (S. 304—310).1. \* Derivate des Aethylenglykols  $C_2H_6O_2$  (S. 305—306).

Dimethyläther  $C_4H_{10}O_2 = CH_3.O.CH_2.CH_2.O.CH_3$ . *Darst.* Man löst 10 g Natrium in absolutem Alkohol, gießt 14 g Glykol hinzu, verdunstet im Wasserstoffströme den Alkohol (zuletzt bei 140°) und digerirt den Rückstand mit 62 g  $CH_3J$  190 Stunden bei 60° (LIPPERT, *A.* 276, 171). — Flüssig.  $K_{713}$ : 82—83°.  $D^0$ : 0,8914.  $D^{20}$ : 0,8732. Dampftension: L. Wird von HJ-Gas zerlegt in Glykol und  $CH_3J$ .

\* Diäthyläther  $C_6H_{14}O_2 = C_2H_5(O.C_2H_5)_2$  (S. 305).  $D^0$ : 0,8628.  $D^{20}$ : 0,8484. Dampftension: LIPPERT, *A.* 276, 172.

Dipropyläther  $C_8H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_3H_7)_2$ .  $Kp_{724}$ : 159—160°.  $D^0$ : 0,8486.  $D^{20}$ : 0,8389. Dampftension: LIPPERT, *A.* 276, 174.

Diisobutyläther  $C_{10}H_{22}O_2 = C_2H_4(OC_4H_9)_2$ .  $Kp_{733}$ : 181°.  $D^0$ : 0,8349.  $D^{20}$ : 0,8245. Dampftension: LIPPERT, *A.* 276, 174.

\* Aethylenoxyd  $C_2H_4O = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ >O \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$  (S. 305). *Darst.* Beim Eintropfen von Chloräthylacetat in ein abgekühltes Gemenge von grob gepulvertem KOH und Quarzsand (ROITHNER, *M.* 15, 666). Man trocknet durch frisch geglähten Natronkalk. —  $Kp$ : 12,5°.  $D^4$ : 0,8909.  $D^{10}$ : 0,8824. Brechungsvermögen und magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 63, 488). Zersetzt  $CaCl_2$ . Mit Jod, gelöst in Jodkalium, entsteht  $CHJ_3$ . Vereinigt sich bei Gegenwart geringer Mengen Wasser in energischer Reaction mit Methylamin zu Aethanol- und Diäthanol-Methylamin. mit Aethylamin analog zu Aethanol- und Diäthanol-Aethylamin (KNORR, MATTHES, *B.* 31, 1069; KNORR, W. SCHMIDT, *B.* 31, 1072). Ist das Aethylenoxyd völlig wasserfrei, so erfolgt die Reaction mit  $NH_3$  und Aminen erst bei höherer Temperatur (KNORR, *B.* 32, 729). Einwirkung von Phenylhydrazin: ROITHNER. Mit Natriumäthylat entsteht die Verbindung  $C_6H_{14}O_3$ . Vereinigt sich mit Na-Malonester zu Oxäthylnatriummalonester (TRAUBE, LEHMANN, *B.* 32, 720). Beim Erhitzen mit Phenol entsteht Aethylenglykolphenyläther (R.). Geht, bei kurzem Erhitzen auf 55°, wie auch bei längerem Stehen mit wenig Kalilauge, in eine polymere Verbindung über. Lässt sich nicht wie Aldehyde zu Nitroparaffinen addiren unter Bildung von Nitroalkoholen (HENRY, *C.* 1897 II, 337).

Verbindung  $C_6H_{14}O_3$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Aethylenoxyd mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (ROITHNER, *M.* 15, 673). — Flüssigkeit. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. HCl in  $C_2H_5J$  und  $C_2H_4J_2$ .

Polymeres Aethylenoxyd  $(C_2H_4O)_x$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 55° von Aethylenoxyd mit einem Tropfen Kalilauge (ROITHNER, *M.* 15, 679). — Beim Erhitzen auf 250° mit HJ (spec. Gew. 1,97) entsteht  $C_3H_5J$ . Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entstehen  $CO_2$  und Oxalsäure.

2. \* Derivate der Propylenglykole  $C_3H_8O_2$  (S. 306—308).

Trimethylenglykolmonoäthyläther  $C_5H_{12}O_2 = C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ . *B.* Durch successive Behandlung von 300 g Trimethylenglykol mit 42 g Natrium und 318 g Aethyljodid (NOYES, *Am.* 19, 767). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 160—161°.  $D^{25}$ : 0,915.  $n$ : 1,415 bei 25°; in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar.

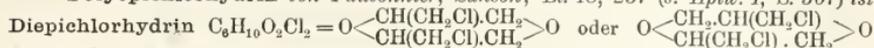
Trimethylenglykoldiäthyläther  $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus dem Monoäthyläther durch Natrium und Jodäthyl (NOYES, *Am.* 19, 768). — Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch.  $Kp_{760}$ : 140—141°.  $D^{25}$ : 0,835. Unlöslich in Wasser.

Die \* Verbindung  $C_7H_{15}ClO_2$  von Alsborg, *J.* 1864, 495 (s. *Hptw.* S. 306, Z. 29 v. o.) ist  $\beta$ -Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (vgl. Wohl, *B.* 31, 1797).

S. 306, Z. 13 v. u. statt: „Linksdrehendes“ lies: „Rechtsdrehendes“.

\*  $\alpha$ -Epichlorhydrin  $C_3H_5OCl = \begin{matrix} \text{---} \\ | \\ \text{---O---} \\ | \\ CH_2 \end{matrix}.CH_2.CH_2Cl$  (S. 306.) Brechungscoefficient: BRÜHL, *B.* 24, 661. Natrium, in ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert Allylalkohol(?) und Glycerindiallyläther (TORNOE, *B.* 24, 2676; vgl. BIGNON, *A. ch.* [6] 22, 438). Epichlorhydrin reagirt mit Natriummalonester unter Bildung von  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -Oxypropylmalonester (TRAUBE, LEHMANN, *B.* 32, 721).

\* **Polyepichlorhydrin** von Fauconnier, Sanson, *Bt.* 48, 237 (s. *Hptw.* I, S. 307) *ist*



(Stöhr, *J. pr.* [2] 55, 84). — *B.* Nebenproduct bei der Darstellung der Pyrazinbasen aus Glycerin durch Destillation mit Ammoniumphosphat und Salmiak; wird durch Auflösen der hochsiedenden Fractionen in Salzsäure krystallinisch abgeschieden (Stöhr, *J. pr.* [2] 55, 84). — Monokline Krystalle (Fock). Schmelzp.: 112—113°. Kp: 232—233° (uncorr). Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimirt leicht. Wird durch Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung, durch concentrirtes wässriges  $NH_3$  in Diephydrinamid verwandelt.

Ein polymeres Epichlorhydrin ( $C_3H_5OCl$ )<sub>4</sub> entsteht beim Eintröpfeln von 200 cem Epichlorhydrin in 20 cem concentrirte HFl (Paternò, Oliveri, *G.* 24 I, 306; 24 II, 541). — Gelbes Oel, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; Kp<sub>5</sub>: 200° unter Zers.

**Diepiodhydrin** ( $C_6H_{10}OJ_2$ ). *B.* Aus Diepichlorhydrin, Jodkalium und Alkohol bei 150° (Stöhr, *J. pr.* [2] 55, 88). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln oder Blätter (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 160°. Sublimirbar, nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol und  $CHCl_3$ .

**Diephydrinamid**  $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_{10}O_2(NH_2)_2$ . *B.* Aus Diepichlorhydrin und wässrigem concentrirtem  $NH_3$  bei 115—120° (Stöhr, *J. pr.* [2] 55, 88). — Krystallwasserhaltige Tafeln. Kp: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Stark alkalisch. —  $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$ , sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Monoklin (Fock). —  $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl + 4HgCl_2$ . Nadeln. —  $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Blättchen.

### 3. \* Derivate der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ (S. 308—309).

\* Butylenoxyde  $C_4H_8O$  (S. 308). 3) **Tetramethylenoxyd**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \left\langle \right\rangle O$ . *B.* Fin-

det sich unter den Producten der Einwirkung von  $AgNO_3$  auf salzsaures Tetramethylen-diamin (Demjanow, *Z.* 24, 349; vgl. Dekkers, *R.* 9, 102). — Flüssig. Kp: 67°. Leicht löslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Wasser bei 150°. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht  $C_4H_8Br_2$ .

### 4. \* Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$ (S. 309).

\* Amylenoxyde  $C_5H_{10}O$  (S. 309). 5) \* **Pentamethylenoxyd**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \left\langle \right\rangle O$ .

(S. 309.) Dasselbe(?) Oxyd findet sich unter den Zersetzungsproducten von salzsaurem 1,5-Diaminopentan durch  $AgNO_3$  (Demjanow, *Z.* 25, 669). — Flüssig. Kp: 82—87°.

### 5. \* Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$ (S. 309—310).

**Hexamethylenglykoldiäthyläther**  $C_{10}H_{22}O_2 = C_2H_5O \cdot (CH_2)_6 \cdot OC_2H_5$ . *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des Aethyl- $\gamma$ -Brom- (oder Jod)propyläthers. Durch Elektrolyse von Salzen der  $\gamma$ -Aethoxybuttersäure (Noves, *Am.* 19, 771). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 208°. Kp<sub>200</sub>: 160—162°.  $D_{25}^{20}$ : 0,846. Unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Wird durch Natrium in der Kälte allmählich zersetzt.

### 6. \* Derivate der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ (S. 310).

\* Oktylenoxyde  $C_8H_{16}O$  (S. 310).

2) **Tetramethyltetramethylenoxyd**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{O} \end{array}$ . *B.* Entsteht, neben

Bistetramethyltetramethylenoxyd, bei 1-stdg. Kochen von 1 Thl. 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) mit 20 Thln. verdünnter  $H_2SO_4$  (Franke, *M.* 17, 89; vgl. Fosseck, *M.* 4, 671). Beim Erhitzen von Bistetramethyltetramethylenoxyd mit  $H_2SO_4$  (1:4) auf 160° (Fr., *M.* 17, 101). — Betäubend campherartig riechendes Oel. Kp: 120—122°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135° nicht verändert. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  (+  $H_2SO_4$ ) entsteht 2,2,4-Trimethylpentanolid(1,4). Wird von Chromsäuregemisch schwer angegriffen.

**Bistetramethyltetramethylenoxyd**  $C_{16}H_{32}O_2 = \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{O.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ . *B.* Entsteht neben Tetramethyltetramethylenoxyd (s. o.) beim Kochen von 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) oder von dessen Schwefelsäureester mit verdünnter  $H_2SO_4$  (Franke,

M. 17, 100; vgl. FOSSEK, M. 4, 671). — Kp: 260—262°. Geht beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  auf 160° theilweise in Tetramethyltetramethylenoxyd über.

3) **Diisocrotyloxyd (Tetramethyltetramethylenoxyd)**  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ .

B. Durch Einwirkung von verdünnter  $H_2SO_4$  (3 Vol. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) auf 2,5-Dimethylhexadien(2,4) oder 2,5-Dimethylhexadien(1,5) in zugeschmolzener Röhre unter Kühlung und Schütteln. Man giesst in Eiswasser und destillirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit mit Wasserdampf (POGORZELSKY, *Ж.* 30, 977; *C.* 1899 I, 773). — Kp<sub>756</sub>: 113°. D°: 0,8272. D<sup>20</sup>: 0,8113. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroin, Alkohol, Chloroform und Benzol.

S. 310, Z. 21 v. u. statt: „298<sup>4</sup> lies: „198<sup>4</sup>“.

7. \***Derivate der Dekylenglykole**  $C_{10}H_{22}O_2$  (S. 310).

\*Dekylenoxyde  $C_{10}H_{20}O$  (S. 310). 4) **Anhydrid des 3,6-Dimethyloktandiol(3,6)**  $CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (C_2H_5) \cdot CH_3$ . B. Aus 3,6-Dimethyloktadien(3,5) durch

Behandlung mit verdünnter  $H_2SO_4$  (3 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossener Röhre (WASSILIEW, *Ж.* 30, 993; *C.* 1899 I, 776). — Flüssigkeit von angenehmem Camphergeruch. Kp: 159—161°. Bildet mit trockenem Bromwasserstoff in Ligroin das Dibromid  $C_{10}H_{20}Br_2$ .

2. \***Derivate der Alkohole**  $C_nH_{2n}O_2$  (S. 310—311).

1. \***Acetylcarbinoläthyläther**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 310). B. Aus Mekonsäuretriäthylester durch Kochen mit Barytwasser (PERATONER, *Ch. Z.* 21, 40). — *Darsl.* Man schüttelt je 10 g Aethylpropargyläther mit 2,5 L. kaltgesättigter Sublimatlösung und destillirt den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure von 5% (PERATONER, *G.* 24 II, 41). — Kp: 129°. D°: 0,9562. D<sup>100</sup>: 0,8497 (P.). —  $C_5H_{10}O_2 \cdot NaHSO_3$ . Nadeln (P.).

Oxim  $C_5H_{11}O_2N = C_5H_{10}O \cdot N.OH$ . Flüssig. Kp: 188° (PERATONER).

4. \***Derivate der Alkohole**  $C_5H_{10}O_2$  (S. 311).

Oxim des 2-Methyl-2-Chlorbutanon(3)-ol(4)-Aethyläthers  $C_7H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2CCl \cdot C \cdot (N.OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 6 ccm gem.-Dimethylallyläthyläther, 8 ccm Amylnitrit und 5 ccm rauchender HCl (IPATJEW, *Ж.* 31, 435; *C.* 1899 II, 176). — Farblose Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 79,5—80,5°.

Cyclopentenoxyd  $C_5H_8O = CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH \end{array} \right\rangle O$ . B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-

Cyclopentanol(1) mit conc. KOH (MEISER, *B.* 32, 2052). — Flüssig. Kp: 102°; riecht unangenehm; leichter als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit  $MgCl_2$  nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag. Wird von Salzsäure leicht in 2-Chlor-Cyclopentanol(1) übergeführt.

5. \***Derivate der Alkohole**  $C_6H_{12}O_2$  (S. 311).

Oxim des 3-Methyl-3-Chlorpentanon(4)-ol(5)-Aethyläthers  $C_8H_{16}O_2NCl = (C_2H_5)(CH_3)CCl \cdot C \cdot (N.OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus gem.-Methylallyläthyläther und NOCl (IPATJEW, *Ж.* 31, 437; *C.* 1899 II, 176). — Schmelzp.: 67—69°.

6. Oxim des 3-Aethyl-3-Chlorpentanon(4)-ol(5)-Aethyläthers  $C_8H_{16}O_2NCl = (C_2H_5)_2CCl \cdot C \cdot (N.OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus gem.-Diäthylallyläthyläther und NOCl (IPATJEW, *Ж.* 31, 436; *C.* 1899 II, 176). — Prismen. Schmelzp.: 88—89°.

8. **Trimethyldehydrohexon**  $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C \cdot O \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot CH_2 \cdot CH}{C} \cdot CH_3$ . B. Bei der Destillation

von 2-Methylheptanol(2)-on(6) an der Luft, oder einfacher des Einwirkungsproductes von 3 Thln. Schwefelsäure (von 40%) auf 1 Thl. 2-Methylhepten(2)-on(6) (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 188). — Flüssig. Kp: 129°. D<sup>14</sup>: 0,883. n<sub>D</sub>: 1,470 bei 23°. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in 2-Methylheptanol(2)-on(6) um. Löst sich in verdünnter  $H_2SO_4$  unter Bildung von 2-Methylheptanolon. Verbindet sich sogar mit verdünntem Chlorwasserstoff zu

2-Chlor-2-Methylheptanon(6). Nimmt direct zwei Atome Brom auf.  $NH_3O$  erzeugt das Oxim des 2-Methylheptanol(2)-on(6).  $KMnO_4$ -Lösung oxydirt zu Lävulinsäure.

### 3. \*Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 311).

Vor 1. **Penten(2)-on(4)-ol(2)-Äthyläther**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , s. Spl. zu S. 1016 als Äthyläther des Acetylactons.

S. 311, Z. 17 v. o. statt: „Grüner, thèse S. 85<sup>4</sup> lies: „Grüner, A. ch. [6] 26, 389<sup>4</sup>“.

### 4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ .

**Hexadiindoldimethyläther**  $C_8H_{10}O_2 = CH_2(OCH_3) : C : C : C \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ . B. Durch Oxydation der Kupferverbindung des Propargylmethyläthers mit Ferricyankalium (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 284). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzpt.:  $-9^\circ$ .  $Kp_{12-13}$ : 104,5—105,5<sup>o</sup>.  $D^{20}$ : 0,9969.  $n_D$ : 1,494.

### C. \*Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ (S. 311—315).

#### 1. \*Derivate des Methenylalkohols $CH_2O_3 = CH(OH)_3$ (S. 311).

\*Orthoameisensäureäther. Sie condensiren sich mit Acetessigester und Verbindungen, welche die Methylengruppe in ähnlicher Bindung enthalten, bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenverbindungen, wie  $(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)(CH_3 \cdot CO)C : CH(O \cdot C_2H_5)$ , und Methenylderivaten, wie  $(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)(CH_3 \cdot CO)C : CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)(CO \cdot O \cdot C_2H_5)$  (CLAISEN, A. 297, 1).

\*Orthoameisensäureäthyläther  $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$  (S. 311).  $Kp_{747,5}$ : 145<sup>o</sup> bis 145,5<sup>o</sup>.  $D^{18,5}$ : 0,8971.  $n_D$ : 1,39218 bei 18,8<sup>o</sup> (BRÜHL, B. 30, 159). Wird von Jodwasserstoffgas in 3 Mol.  $C_2H_5J$  und Ameisensäure zerlegt (LIPPERT, A. 276, 187). Reaction mit Acetamid bei 180<sup>o</sup>: WICHELHAUS, B. 3, 2; PINNER, Imidoäther, S. 94 Anm.

\*Orthoameisensäurepropyläther  $C_{10}H_{22}O_3 = CH(O \cdot C_3H_7)_3$  (S. 312). Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas entstehen 2 Mol.  $C_3H_7Br$  (LIPPERT, A. 276, 179).

S. 312, Z. 22 v. o. statt: „B. 12<sup>4</sup> lies: „B. 14<sup>4</sup>“.

#### 2. \*Derivate des Äthylenalkohols $C_2H_6O_3 = CH_2 \cdot C(OH)_2$ (S. 312).

Orthojodessigäther  $C_8H_{17}O_3J = CH_2 \cdot J \cdot C(OC_2H_5)_2$ . B. Neben Jodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz durch Erhitzen (80—100<sup>o</sup>) einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit überschüssigem alkoholischen Kali (2—3 Mol.) (NEF, A. 298, 348). — Farbloses, sehr stechend riechendes, die Augen stark angreifendes Oel.  $Kp_{14}$ : 93<sup>o</sup>. An der Luft sich bräunend.

#### 3. \*Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ (S. 312—315).

Dimethylglycerinäther  $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ . B. Aus Epichlorhydrin und methylalkoholischem KOH (ZUNINO, R. A. L. [5] 6 II, 348). —  $Kp$ : 169<sup>o</sup>.  $D^{21}$ : 0,915.

\*Diäthylglycerinäther  $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$  (S. 313). B. Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KOH (ZUNINO, R. A. L. [5] 6 II, 348). — Flüssig.  $Kp$ : 190—191<sup>o</sup>.  $D^{21}$ : 0,920. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, G. 27 I, 49, 61.

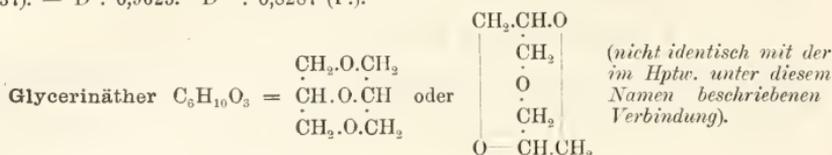
Dipropylglycerinäther  $C_9H_{20}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_3H_7$ . B. Wie der Dimethyläther (ZUNINO, R. A. L. [5] 6 II, 349). —  $Kp$ : 215—217<sup>o</sup>.

\*Diisoamylglycerinäther  $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_5H_{11}$  (S. 313). B. Wie der Dimethyläther (ZUNINO, R. A. L. [5] 6 II, 350). —  $Kp$ : 269—270<sup>o</sup>.  $D^{21}$ : 0,912.

\*Diallylglycerinäther  $C_9H_{16}O_3 = C_3H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_3H_5$  (S. 313). B. Wie der Dimethyläther (ZUNINO, R. A. L. [5] 6 II, 349). —  $Kp$ : 225—227<sup>o</sup>.  $D^{21}$ : 0,991.

\*Glycid, Oxypropylenoxyd  $C_3H_6O_2 = CH_2 \cdot \overset{O}{\diagup} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 313). Vereinigt sich mit  $NH_3$  und Aminen zu 1-Amino-, bezw. 1-Alkylaminopropandienol:  $C_3H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH + R \cdot NH_2 = R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (L. und ED. KNORR, B. 32, 751).

\* **Äthylglycidäther**  $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 314). *B.* Beim Schütteln von Propargyläthyläther mit einer wässrigen Lösung von unreinem  $HgBr_2$  (PERATONER, *G.* 24 II, 37). —  $D^{20}$ : 0,9625.  $D^{100}$ : 0,8287 (P.).



*B.* Nebenproduct bei der Darstellung von Pyridinbasen durch Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat. Entsteht auch bei der Destillation von Glycerin mit Phosphorsäure (STÖHR, *J. pr.* [2] 55, 78). — Farblose, glänzende Krystalle; dimorph (Fock); monoklin und triklin. Schmelzp.: 124—125°. Kp: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol; löslich in  $CS_2$ ; geschmacklos, geruchlos, neutral. Liefert ein rothes Bromadditionsproduct, welches das Brom sehr leicht wieder abgibt. — *Quecksilberverbindung*  $C_6H_{10}O_3 \cdot HgCl_2$ . Schmelzp.: 223°.

S. 315, Z. 2 v. o. statt: „A. 104“ lies: „A. 101“.

### D. \*Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ bis $C_nH_{2n-4}O_3$ (S. 315).

#### 1. \*Derivate der Alkohole $C_3H_6O_3$ (S. 315).

\* **Diäthoxyldimethylketon**  $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 315). *B.* Bei der Destillation von äthylätherglykolsaurem Kalk im Wasserstoffstrome (GINTL, *M.* 15, 806).

**Orthotrichlorakrylsäureäthylester**  $C_6H_{15}O_3Cl_3 = CCl_2 \cdot CCl \cdot C(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus Hexachlorpropylen und  $NaOC_2H_5$ -Lösung (FRITSCH, *A.* 297, 315). — Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{50}$ : 149°. Kp: 236—237°.  $D^{20}_4$ : 1,2183.  $n_D^{20}$ : 1,4649.

2. **Tanacetogendioxyd**  $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array} \cdot C \cdot CH_3$ . *B.* Durch Destillation des bei der Oxydation von Tanacetketon entstehenden 2-Methyl-3-Methylol-Heptanon(6)-ol(3) im Vacuum oder mit Wasserdampf (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 30, 441). — Mentholartig riechendes Oel.  $Kp_{19}$ : 72—75°.  $D^{20}$ : 0,9775.  $n_D$ : 1,4450.

#### 3. Derivate des Oxymethylenacetylacetons $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Methoxymethylenacetylaceton**  $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(\text{CHOCH}_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetylaceton, Methylorthoformiat und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* 297, 58). — Farbloses Oel, beim Aufbewahren sich röhend. Schmelzp.: 6—7°.  $Kp_{16}$ : 140°.

**Aethoxymethylenacetylaceton**  $C_8H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen (40 Minuten) von Acetylaceton (100 g), Äthylorthoformiat (148 g) und Essigsäureanhydrid (204 g) (CLAISEN, *A.* 297, 57). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 140—142°. Kp: 256—258°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und sich sehr rasch in Alkohol und Oxymethylenacetylaceton zersetzend. Giebt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte Aminomethylenaceton.

### E. \*Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ , (S. 315—317).

#### 1. \*Derivate des Alkohols $CH_2O_4 = C(\text{OH})_4$ (S. 315—316).

\* **Orthokohlensäureäthyläther**  $C_9H_{20}O_4 = C(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (S. 316).  $Kp_{28}$ : 68°.  $D^{18,5}$ : 0,9197.  $n_D$ : 1,39354 bei 18,5° (BRÜHL, *B.* 30, 159).

#### 3a. Derivat des Pentaerythrits $C_5H_{12}O_4 = C(\text{CH}_2\text{OH})_4$ .

**Äthyläther**  $C_{13}H_{28}O_4 = C(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Durch mehrtägige Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits bei 125° (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 56, 95). — Oel. Kp: 220—225°.  $D^{10}_4$ : 0,9229.  $D^{16}_4$ : 0,9082.  $D^{21}_4$ : 0,9017. Wird durch HJ in Jodäthyl und Pentaerythrit zerlegt.

**7. Tetramethyloxeton**  $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C-O-C-O-C(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von

Tetramethyloxetoncarbonsäure  $C_{13}H_{20}O_4$  oder deren Anhydrid mit HCl-baltigem Wasser. Beim Erhitzen von Tetramethyloxetoncarbonsäure über ihren Schmelzpt. (STRÖM, *J. pr.* [2] **48**, 216). — Intensiv riechendes Oel. Kp: 178,5°. Löst sich in ca. 500 Thln. kaltem Wasser. In heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung langsam. Wird von Säuren oder Alkalien nicht verändert.

## H. Derivate der Alkohole mit sieben Atomen Sauerstoff.

**Anhydroenneheptit**  $C_9H_{18}O_6$  siehe S. 107.

## VI. \* Ester (S. 317—347.)

### A. \* Ester der einbasischen Säuren (S. 321—328).

#### I. \* Unterchlorigsäureester (S. 321).

\*Aethylester  $C_2H_5.OCl$  (S. 321). Beim Zusammenbringen mit einer wässrigen Cyankaliumlösung entsteht Cyaniminokohlensäureäthyläther; mit KCN, gelöst in wässrigem Alkohol, entsteht daneben Diiminooxaläther (NEF, *A.* **287**, 298).

#### 3. \* Ester der salpetrigen Säure (Nitrite) $C_nH_{2n+1}O.NO$ (S. 321—323).

Von HCl und besonders von rauchender HBr werden die Nitrite leicht verseift (nicht aber die Nitrocarbure). Acetylchlorid wirkt nur auf Nitrite ein (HENRY, *Bl.* [3] **8**, 954):  $C_5H_{11}.O.NO + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_5H_{11} + NOCl$ .

#### 3. \* Propylester $C_3H_7O_2N$ (S. 322).

1) \**Normalpropylester*. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

2) \**Isopropylester* (= „*Isonitropropan*“ von KISEL, *Hptw. I*, S. 208). Mit HCl und Aether unter Kühlung entstehen Isonitrosochloraceton und  $NH_4Cl$  (KISEL, *ℵ.* **27**, 119; *Bl.* [3] **14**, 1286).

#### 4. \* Butylester $C_4H_9O_2N$ (S. 322).

2) \**Isobutylester*. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

#### 5. \* Pentylester $C_5H_{11}O_2N$ (S. 322).

1) \**Isoamylester*. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215. Beim Zersetzen mit alkoholischem HCl entstehen  $NO$ ,  $NH_3$  und ein bei 195—201° unter 35 mm siedendes Oel  $C_{15}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH < \begin{matrix} O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2 \\ CO.O.CH_2.CH(CH_3)_2 \end{matrix}$  (?) (KISEL, *ℵ.* **28**, 889).

### 5. \* Salpetersäureester (Nitrate) (S. 324—328).

Geschwindigkeit der Einwirkung von  $C_2H_5J$  auf  $AgNO_3$ : CHIMINELLO, *G.* **25** II, 410.

a) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 324—325).

**I. \* Methylester**  $CH_3O_2N = CH_3.O.NO_2$  (S. 324). *Darst.* In ein auf 12° abgekühltes Gemisch aus 100 cem Vitriolöl mit 150 cem Salpetersäure (von 36°) giesst man ein auf 12° abgekühltes, frisch bereitetes Gemisch aus 50 cem Vitriolöl und 150 cem Holzgeist (von 98°/10), so dass die Temperatur unter 15° bleibt, und schüttelt das Ganze mit 100 cem Vitriolöl. Der abgeschiedene Ester wird nach einigen Minuten abgehoben (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 1044).

**2. \* Aethylester**  $C_2H_5O_3N$  (S. 324). Schmelzpt.:  $-112^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564.

**2-Brom-2-Nitroäthylester**  $C_2H_3O_5N_2Br = (NO_2)CHBr.CH_2.NO_2$ . *B.* Beim Eintragen kleiner Portionen des Nitrobromäthanols in ein Gemisch von 2 Thln.  $HNO_3$  + 3 Thln.  $H_2SO_4$  (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Flüssig.  $D^{11}$ : 2,438.

**3. \* Propylester**  $C_3H_7O_3N$ .

**1\* Normalpropylester** (S. 324). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214.

**3-Chlorpropylester, 3-Chlorpropanol(1)-Nitrat**  $C_3H_6O_3NCl = NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$ . *B.* Aus 3-Chlorpropanol(1) und  $HNO_3$ ; aus 3-Chlor-1-Brompropan und  $AgNO_3$  (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Kp:  $173^\circ$ .

**1-Brom-1-Nitropropanol(2)-Nitrat, Bromnitroisopropylester**  $C_3H_5O_5N_2Br = CH_3.CH(NO_2).CHBr.NO_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Nitrobromisopropylalkohol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $D^{10}$ : 2,134.

**4. \* Ester**  $C_4H_9O_3N$  (S. 325).

**2) \* Isobutylester** (S. 325). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

**2-Nitrobutanol(1)-Nitrat**  $C_4H_9O_5N_2 = CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2.NO_2$ . *B.* Nitrobutylalkohol wird in kleinen Mengen in ein Gemenge von  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  (2 : 3) eingetragen (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig.  $D^{15,5}$ : 1,242.

**5. \* Isoamylester**  $C_5H_{11}O_3N$  (S. 325). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

**Nitroisoamylnitrat, 3-Nitro-2-Methylbutanol(4)-Nitrat**  $C_5H_{10}O_5N_2 = NO_2.CH_2.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Nitroisobutylcarbinol und Salpeterschwefelsäure (SHAW, *C.* **1898** I, 439). —  $D^{15}$ : 1,2373.

b) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$  (S. 325).

**Trijodvinylnitrat**  $C_2O_3N_3 = CJ_2 : CJ.O(NO_2)$ . *B.* Neben  $CO_2$  und Jod aus Dijodacetylen durch Behandeln mit kalter, rauchender Salpetersäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrajodäthylen (NEF, *A.* **298**, 346). — Gelbe Nadeln aus Benzol + Ligroin. Schmelzpt.:  $109-110^\circ$ . Unbeständig.

c) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$  (S. 325—326).

**I. \* Ester des Aethylenglykols**  $C_2H_6O_2$  (S. 325).

**\* Zweifach salpetersaurer Glykolester**  $C_2H_4O_6N_2 = NO_2.O.CH_2.CH_2.O.NO_2$  (S. 325). *B.* Aus Aethylen und  $N_2O_5$  im Kältegemisch (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Kp:  $114^\circ$  bis  $116^\circ$ . Explodirt beim Destilliren. Reduction ergibt Acetaldehyd, Aethylendiamin und  $CH_2(OH)CH_2NH_2$ .

**4. Ester des 2,3-Dimethylbutandiols(2,3)**

**Dinitrat**  $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_2C(O.NO_2).C(O.NO_2)(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $N_2O_5$  auf Tetramethyläthylen neben  $C_6H_{12}N_2O_4$  und  $C_6H_{12}N_2O_5$  in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart. Aus Tetramethyläthylenoxyd und  $N_2O_5$  (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure ergibt Pinakonhydrat, mit Zinn +  $HCl$  Pinakolin und  $NH_3$ . Mit Bromwasserstoff entsteht Tetramethyläthylenbromid  $C_6H_{12}Br_2$ .

$\alpha$ ) Salpetersäureester der Alkohole  $C_nH_{2n}O_2$ .

**I. Nitrat des Oxims vom 2-Methylbutanol(2)-on(3)**  $(CH_3)_2C(O.NO_2).C(N.OH)$ .  $CH_3 = Amylenitrosat$ , s. *Hptw. S.* 211 u. *Spl. dazw.*

**2. Derivate der Alkohole**  $C_6H_{12}O_3$ .

1) *Nitrat des Oxims vom 2-Methylpentanol(2)-on(3)*  $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(O.NO_2).C(:N.OH).C_3H_5$ . *Darst.* Zu einem Gemisch von 3 cem gem.-Dimethyläthyläthylen und 4,5 cem Amylnitrit werden unter Kühlung 3 cem  $HNO_3$  (D 1,385) gefügt (ІРАТЈЕВ, *Ж.* 31, 445; *C.* 1899 II, 178. — Schmelzpt.: 105°. (Zersetzung). Reducirt FEHLING'sche Lösung.

2) *Nitrat des Oxims vom 3-Methylpentanol(3)-on(2)*  $C_6H_{12}O_4N_2 = (C_2H_5)(CH_3)C(O.NO_2).C(:N.OH).CH_3$ . *B.* Aus gem.-Methyläthylmethyläthylen, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (ІРАТЈЕВ, *Ж.* 31, 448; *C.* 1899 II, 178). — Schmelzpt.: 85° (unter Zersetzung).

**3. Nitrat des Oxims vom 3-Aethylpentanol(3)-on(2)**  $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5)_2C(O.NO_2).C(:N.OH).CH_3$ . *B.* Aus gem.-Diäthylmethyläthylen, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (ІРАТЈЕВ, *Ж.* 31, 446; *C.* 1899 II, 178). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 80—81° (unter Zersetzung).

d) \*Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (*S.* 326—327).

\*Glycerintrinitrat  $C_3H_5O_9N_3 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH_2.NO_3$  (*S.* 326). Siedet nicht bei 185°, verflüchtigt sich aber schon bei 160° unter 15 mm (LOBRY, *R.* 14, 133).

*S.* 326, *Z.* 28 v. u. statt „6 Thln.  $H_2SO_4$ “ lies: „60 Thln.  $H_2SO_4$ “.

e) \*Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$  (*S.* 327).

**I. \*Derivate des Erythrits**  $C_4H_{10}O_4$  (*S.* 327).

\*Nitroerythrit  $C_4H_6O_{12}N_4 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2.NO_3$  (*S.* 327). Verwendung zur Herstellung rauchlosen Pulvers: Rheinisch-Westph. Sprengstoff-Act.-Ges. D.R.P. 81 664; *B.* 28 Ref., 827.

**B. \*Ester mehrbasischer Säuren** (*S.* 328—347).**Vor I. Ester einer Säure**  $H_2S_2O_2$  (Thionschweflige Säure?).

**I. Mylester**  $S_2(OCH_3)_2$ . *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 16 g wasserfreiem  $CH_3ONa$  in die Lösung von 20 g  $S_2Cl_2$  in 250 cem Ligroin (LENGFELD, *B.* 28, 450). — Unangenehm riechendes Oel.  $Kp_{23}$ : 41—42°.

**2. Aethylester**  $S_2(OC_2H_5)_2$ . Stechend riechendes Oel.  $Kp_{28}$ : 71—72° (LENGFELD).

**I. \*Ester der unterschwefligen Säure** (*S.* 328—329).

**2. \*Aethylunterschweflige Säure**  $C_2H_6O_3S_2 = C_2H_5.S.SO_2.OH$  (*S.* 329). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln von 1 Mol.-Gew.  $C_2H_5Br$  mit einer warmen, gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew.  $Na_2S_2O_3$  bei 35° (BUNTE, *E.* 7, 646; OTTO, RÖSSING, *E.* 25, 989; } 26, 996).

**3. Isopropylunterschweflige Säure**  $C_3H_8O_3S_2 = (CH_3)_2CH.S.SO_2.H$ .  $Na.C_3H_7O_3S_2 + 3H_2O$ . *B.* Aus  $Na_2S_2O_3$  und  $CH_3.CHCl.CH_3$  (PURGOTT, *G.* 22 I, 419). Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**6. Allylunterschweflige Säure**  $C_3H_6O_3S_2 = CH_2.CH.CH_2.S.SO_2.H$ . *B.* Das Salz  $Na.C_3H_5O_3S_2 + H_2O$  entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von  $Na_2S_2O_3$  mit einer alkoholischen Lösung von Allylchlorid (PURGOTT, *G.* 22 I, 417). — Das Salz krystallisiert in Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**7. Aethylenunterschweflige Säure**  $C_2H_6O_3S_4 = SO_3.H.S.CH_2.CH_2.S.SO_2.H$ . *B.* Das Salz  $Na_2.C_2H_4O_6S_4$  entsteht aus  $Na_2S_2O_3$  und Aethylenchlorid (PURGOTT, *G.* 22 I, 499).

— Krystallisiert in Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. —  $\text{Ba.C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln oder lange Nadeln. Schwer löslich.

**Oxäthylunterschweflige Säure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2 = \text{OH.CH}_2\text{CH}_2\text{S.SO}_3\text{H}$ .  $\text{Na.C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S}_2$ . B. Aus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{OH}$  (PURGOTTI, G. 22 I, 421). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Täfelchen.

## 2. \* Ester der schwefligen Säure (Sulfite) (S. 329–330).

### 1. \* Ester des Methylalkohols $\text{CH}_4\text{O}$ (S. 329).

**Methylschweflige Säure**  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\text{O.SO.OH}$ . B. Beim Einleiten von trockenem  $\text{SO}_2$  in die stark gekühlte Lösung von Natrium in ganz absolutem Methylalkohol entsteht das Natriumsalz (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, B. 31, 409). —  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{S.Na}$ . Monokline Täfelchen. Leicht löslich in Methylalkohol; in Wasser unter Zersetzung löslich; kann im verschlossenen Gefäss wochenlang aufbewahrt werden. Ueber das Verhalten des Salzes und die Unterscheidung vom methylsulfonsauren Natrium vgl. äthylschwefligsaures Natrium. —  $(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2\text{Mg}$ . B. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die methylalkoholische Lösung des Magnesiummethylats oder methylkohlensäuren Magnesiums (SZARVASY, B. 30, 1837). Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Methylalkohol (60 : 100). Wird von Wasser leicht gelöst unter Zerlegung in Magnesiumbisulfid und Methylalkohol.

### 2. \* Ester des Aethylalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (S. 329–330).

Das \*Kaliumsalz des Monoäthylesters  $\text{KO.SO.O.C}_2\text{H}_5$  (S. 329 von Wartitz, A. 143, 75) ist äthylsulfonsaures Kalium (vgl. Rosenheim, Liebknecht, B. 31, 408).

S. 329, Z. 1 v. u. statt: „Michaelis, Schumann“ lies: „Michaelis, Wagner“.

**Aethylschweflige Säure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.SO}_2\text{H?}$  B. Beim Einleiten von trockenem  $\text{SO}_2$  in die Lösung von Natrium, bezw. Kalium in ganz absolutem Alkohol unter sehr starker Kühlung, entsteht das Natrium-, bezw. Kalium-Salz (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, B. 31, 408). — Ammoniumsals  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{O.C}_2\text{H}_5$ . B. In absoluten Alkohol wird erst  $\text{NH}_3$ , dann  $\text{SO}_2$  eingeleitet und die Lösung in trockenen Aether gegossen (DIVERS, OGAWA, Soc. 75, 535). Krystallinisch. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{S.Na}$ . Glänzende, schuppenartige Blättchen bezw. grosse, rhombische, anscheinend krystallalkoholhaltige Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich rasch unter Abgabe von  $\text{SO}_2$ . — Kaliumsalz. Sehr feine Blättchen. — Die Salze sind in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen zersetzen sich die Salze, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Mercaptan und Hinterlassung eines Gemisches von Alkali-Sulfid und -Polythionat; verdünnte Mineralsäuren bewirken starke Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ; concentrirte Schwefelsäure löst die Salze, unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ , ohne Abscheidung von Kohle; Jod- und  $\text{KMnO}_4$ -Lösung werden entfärbt. Beim Erhitzen mit KCN tritt kein Isonitrilgeruch auf (Unterschiede von den Alkylsulfonaten). Beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  auf  $150^\circ$  erfolgt Umlagerung in äthylsulfonsaures Salz. In wässriger Lösung zeigen die alkylschwefligsauren Salze fast die gleiche Leitfähigkeit wie das  $\text{NaHSO}_3$ .

\*Diäthylsulfid  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = \text{OS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (S. 330). Schwer verseifbar. Bei der Verseifung mit 20%iger Kalilauge durch mehrwöchentliche Einwirkung in der Kälte entsteht äthylsulfonsaures Kalium (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, B. 31, 406).

### 3. \* Ester der Amylalkohole $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (S. 330).

**Schwefligsäure-l-Amylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S} = \text{SO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ .  $\text{Kp}_{15}$ :  $127^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}} = +4,03^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{20}$ : 0,9841 (TSCHUGAEFF, B. 31, 1781).

## 3. \* Schwefelsäureester (Sulfate) (S. 330–336).

{Die sauren Schwefelsäureester (Aetherschwefelsäuren) stellt man durch einfaches Zusammenmischen der primären Alkohole mit Vitriolöl dar}. Eine vollständige Ueberführung der Alkohole in die Aetherschwefelsäuren findet nach MERCK (D.R.P. 77 278, B. 28 Ref., 31) durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf die Lösung der Alkohole in concentrirter Schwefelsäure statt. Die Reaction zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure ist eine umkehrbare; Geschwindigkeit der Reaction: ZAITSCHEK, Ph. Ch. 24, 1.

Es ist gelungen, auch aus einem *secundären Alkohol*  $C_3H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$  einen sauren Ester  $C_6H_{13} \cdot HSO_4$  (s. u. sub 5a) darzustellen (KRÜGER, *B.* 26, 1203).

## 2. \* Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ (S. 331-333).

\*Aethylschwefelsäure  $C_2H_6O_4S = C_2H_5O \cdot SO_3 \cdot OH$  (S. 331-332). Salze: EPPLER, *Z. Kr.* 30, 136. \*  $Ca(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$ . Monokline Tafeln.  $D^{12}$ : 1,629. — Sr.  $(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$ . Monoklin.  $D^{20}$ : 2,032. — \*  $Ba(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$ .  $D^{24}$ : 2,128. S. 332, Z. 28 v. u. statt: „ $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ “ lies: „ $C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot NH_2$ “.

## 3. \* Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ (S. 333).

\*Dipropylsulfat  $(C_3H_7)_2SO_4$  (S. 333). B. Bei der Absorption von Trimethylen durch reine Schwefelsäure (der Formel  $H_2SO_4$  entsprechend) (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 102).

Diisopropylsulfat  $C_6H_{14}O_4S = SO_4[CH(CH_3)_2]_2$ . B. Bei der Absorption von Propylen durch Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 104).

## 4. \* Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ (S. 333).

2) \*Isobutylschwefelsäure  $C_4H_9 \cdot HSO_4$  (S. 333). Das \*Baryumsalz liefert bei der Zersetzung durch Erhitzen auf  $130^\circ$  zu  $\frac{2}{3}$  Isobutylene und zu  $\frac{1}{3}$  Pseudobutylene (BIRON, *X.* 29, 697; *C.* 1898 I, 885).

Diisobutylsulfat  $C_8H_{18}O_4S = SO_4[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Bei der Absorption von Isobutylene durch  $H_2SO_4$  (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 105).

## 5a. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$ .

Aethylpropylcarbinolschwefelsäure  $C_6H_{14}O_4S = C_3H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_3 \cdot H$ . B. Man vermischt gleiche Theile gekühltes Aethylpropylcarbinol und gekühlte Schwefelsäure mit einander und erwärmt nach einigen Stunden auf  $40-50^\circ$  (KRÜGER, *B.* 26, 1203). Man verdünnt mit dem mehrfachen Volumen Wasser und neutralisirt mit  $BaCO_3$ . —  $Ba(C_6H_{13}O_4S)_2$ . Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Unbeständig.

7. \*Cetylchwefelsäure  $C_{16}H_{34}O_4S = C_{16}H_{33} \cdot HSO_4$  (S. 333). *Darst.*: v. COCHENHAUSEN, *D.* 303, 284). —  $Ba(C_{16}H_{33}O_4S)_2$ . Nadeln aus verdünntem Alkohol, unlöslich in Aceton.

8. Cerylschwefelsäure  $C_{27}H_{56}O_4S = C_{27}H_{55} \cdot SO_3 \cdot H$ . *Darst.*: v. COCHENHAUSEN, *D.* 303, 284). —  $Na \cdot C_{27}H_{55}O_4S$ . Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol, löslich in Aceton.

b) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$  (S. 334).

3. Allylisopropylcarbinolschwefelsäure  $C_7H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_3H_7) \cdot O \cdot SO_3 \cdot H$ . B. Durch Eintröpfeln von 10 g Allylisopropylcarbinol (auf  $-15^\circ$  abgekühlt) in 50 g  $H_2SO_4$  (D: 1,84) von  $-15^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 887). —  $Ba(C_7H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$  (im Vacuum). Schr zerfliessliche Tafeln. Zersetzt sich beim Erwärmen.

4. Allylisobutylcarbinolschwefelsäure  $C_8H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot O \cdot SO_3 \cdot H$ . B. Aus Allylisobutylcarbinol und  $H_2SO_4$  (D: 1,84) bei  $-15^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 888). —  $Ba(C_8H_{15}O_4S)_2 + 2H_2O$  (im Vacuum). Unbeständige Krystalle.

c) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$  (S. 334).

3. Derivat des 2,2,4-Trimethylpentandiols (1,3)  $C_8H_{17}O_2 \cdot SO_3 \cdot H$ . B. Beim Eintragen unter Kühlung, während 3 Stunden, von Vitriolöl in 30 g gepulvertes 2,2,4-Trimethylpentandiol (1,3) (FRANKE, *M.* 17, 87). —  $Ba(C_8H_{17}O_2 \cdot SO_3)_2 + 4H_2O$ . Seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $70-80^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  oder mit Kalilauge, wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf  $110^\circ$  entstehen Tetramethyltetramethylenoxyd und Bistetramethyltetramethylenoxyd (s. S. 115).

d) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (S. 334).

## I. \* Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ (S. 334).

\*Glycerinschwefelsäure  $C_3H_8O_6S = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot H$  (S. 334). Verwendung zum Schwellen von Häuten: SCHMELZER, ASCHMANN, *D.R.P.* 86334; *B.* 29 Ref., 476.

## 4. \* Selenigsäureester (S. 336).

**Aethylselenige Säure**  $C_2H_6O_3Se = C_2H_5O.SeO_2H$ . — Ammoniumsalz  $NH_4SeO_2 \cdot O.C_2H_5$ . *Darst.* Selendioxyd, gemischt mit dem fünffachen Gewicht Alkohol, wird in der Kälte mit  $NH_3$  behandelt und die Flüssigkeit in Aether gegossen (DIVERS, HADA, *Soc.* 75, 538). — Fest, krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt.

## 6. \* Phosphorigsäureester (Phosphite) (S. 336—338).

Verseifungsgeschwindigkeit: CAVALIER, *C. r.* 127, 114.

a) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 336—338).

I. \* Derivate des Methylalkohols  $CH_3O$  (S. 336—337).

**Chlorid der methylphosphorigen Säure**  $CH_3O.PCl_2$ . *B.* Durch Eintropfenlassen von 1 Thl.  $CH_3OH$  in 1 Thl.  $PCl_5$  und Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade (KOWALEWSKY, *Z.* 29, 217; *C.* 1897 II, 333). — Farblose, rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{755}$ : 95—96°.  $D_4^0$ : 1,4275.  $D_{20}^0$ : 1,3980.  $D_4$  beim  $Kp$ : 1,2787.  $[n]_D$ : 1,47725.

2. \* Derivate des Aethylalkohols  $C_2H_5O$  (S. 337—338).

\* **Chlorid der äthylphosphorigen Säure**  $C_2H_5O.PCl_2$  (S. 337).  $Kp$ : 117,5°.  $D_4^0$ : 1,3083.  $D_{20}^0$ : 1,2857.  $D^{17}_4$ : 1,1831.  $[n]_D$ : 1,47176 (KOWALEWSKY, *Z.* 29, 220; *C.* 1897 II, 333).  $n_D^{24.5}$ : 1,46409 (ZECCHINI, *G.* 24 I, 37).

\* **Diäthylphosphorige Säure**  $C_4H_{11}O_3P = (C_2H_5O)_2P.OH$  (S. 337) von Thorpe, North (*Soc.* 57, 634) ist als Phosphorigsäurediäthylester  $(C_2H_5O)_2P.H$ :O zu formuliren (vgl. Michaelis, Becker, *B.* 30, 1005). *B.* Bei 60-stdgem Erhitzen von phosphorigsaurem Blei mit Jodäthyl auf 175° (M., B.). —  $Kp_{15}$ : 80—85°.  $D^{20.5}$ : 1,0555. Das durch Zutropfen des Esters zu unter Aether befindlichem Na erhaltene Na-Salz (weisse, krystallinische Masse) wird von  $C_2H_5J$  in Aethylphosphinsäurediäthylester übergeführt.

\* **Triäthylester**  $C_6H_{15}O_3P = P(OC_2H_5)_3$  (S. 337).  $n_D^{13.4}$ : 1,41074 (ZECCHINI, *G.* 24 I, 37). Liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit  $CH_3J$  auf 220° Methylphosphinsäure, Jodäthyl und Aethylen, neben geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (MICHAELIS, KAEHNE, *B.* 31, 1053).

*S.* 338, *Z.* 20 v. o. statt: „ $P(S.C_2H_5)$ “ lies: „ $P(S.C_2H_5)_3$ “.

3. \* Derivate der Propylalkohole  $C_3H_7O$  (S. 338).

**Chlorid der propylphosphorigen Säure**  $C_3H_7O.PCl_2$ . Farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend.  $Kp_{755}$ : 144°.  $D_4^0$ : 1,2495.  $D_{20}^0$ : 1,2278.  $D^{14.4}$ : 1,1121.  $[n]_D$  bei 20°: 1,46604 (KOWALEWSKY, *Z.* 29, 220; *C.* 1897 II, 333).

**Diisopropylester der phosphorigen Säure**  $C_6H_{15}O_3P = P(C_3H_7O)_2OH$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Isopropylalkohol (MILOBENSKI, *Z.* 30, 730; *C.* 1899 I, 249). — Leicht bewegliche Flüssigkeit vom  $Kp_{6.5}$ : 72—73°.  $Kp_{10}$ : 76—77°.  $Kp_{17}$ : 85—86°. —  $Ag.C_6H_{14}O_3P$ . Weisse, käsigte Masse.

4. \* Derivate der Butylalkohole  $C_4H_{10}O$  (S. 338).

**Chlorid der butylphosphorigen Säure**  $C_4H_9O.PCl_2$ .  $Kp$ : 157°.  $D_4^0$ : 1,1923.  $D_{20}^0$ : 1,1657.  $D^{15.4}$ : 1,0625.  $[n]_D$ : 1,46086 (KOWALEWSKY, *Z.* 29, 220; *C.* 1897 II, 333). *S.* 338, *Z.* 21 v. u. statt: „ $C_{12}H_{27}O_3$ “ lies: „ $C_{12}H_{27}O_3P^{64}$ “.

5. \* Derivate der Amylalkohole  $C_5H_{12}O$  (S. 338).

\* **Chlorid der isoamylphosphorigen Säure**  $C_5H_{11}O.PCl_2$ .  $Kp$ : 178°.  $D_4^0$ : 1,1563.  $D_{20}^0$ : 1,1364.  $D^{17.4}$ : 1,0144.  $[n]_D$ : 1,45566 (KOWALEWSKY, *Z.* 29, 220; *C.* 1897 II, 333).

b) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$  (S. 338).

**Allylphosphorigsäurechlorid**  $C_3H_5OCl_2P = CH_2.CH.CH_2.O.PCl_2$ . *B.* Entsteht aus Allylalkohol und  $PCl_5$  (neben Allylchlorid) (PODLADTSCHIKOV, *Z.* 31, 30; *C.* 1899 I, 1067). —  $Kp_{7.42.5}$ : 140,5°.  $D_6^0$ : 1,29003.  $D_{10}^0$ : 1,2685. Mit Brom entsteht Allylbromid und  $POCl_2Br$ , mit Chlor Allylchlorid und  $POCl_3$ .

**8. \* Phosphorsäureester (Phosphate)** (S. 339—343).a) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 339—342).**I. \* Derivate des Methylalkohols**  $CH_3O$  (S. 339). Esterificirungsgeschwindigkeit von Phosphorsäure durch Methylalkohol: BELUGOU, *Bl.* [3] **21**, 166.\* **Monomethylester**  $CH_3O_4P = CH_3O.PO(OH)_2$ . *Darst.* Durch Eintragen von  $P_2O_5$  in Methylalkohol, welcher mit trockenem Aether verdünnt ist; Trennung von der Dimethylphosphorsäure durch das Ba-Salz (CAVALIER, *Bl.* [3] **19**, 883). — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* **126** I, 1142; *Bl.* [3] **19**, 958. —  $PO_4(CH_3)(NH_4)H$ , schmilzt unterhalb  $100^\circ$  unter Verlust von  $NH_3$ . —  $PO_4(CH_3)NaH$ , leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle. —  $PO_4(CH_3)KH$ , harte, nicht zerfliessliche Krystalle. —  $[PO_4(CH_3)H]_2Ca$ , ziemlich löslich in Wasser. —  $[PO_4(CH_3)H]_2Sr + H_2O$ . —  $[PO_4(CH_3)H]_2Ba + H_2O$ . 100 g wässrige Lösung enthalten bei  $15^\circ$ : 23,1 g, bei  $85^\circ$ : 28,6 g. —  $PO_4(CH_3)Ba + H_2O$ . 100 g Wasser enthalten bei  $15^\circ$ : 1,83 g, bei  $70^\circ$ : 0,62 g.\* **Dimethylester**  $C_2H_7O_4P = (CH_3O)_2PO.OH$  (S. 339). *B.* Aus  $P_2O_5$  und Methylalkohol (CAVALIER, *C. r.* **126**, 1214). — Neutralisationswärme: *C.*, *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959. — Salze: CAVALIER, *Bl.* [3] **19**, 886. Baryumsalz, sehr leicht löslich in Wasser und schlecht krystallisierbar. —  $[PO_4(CH_3)_2]Pb$ , feine Nadeln. Schmelzp.:  $155^\circ$ . Leichter löslich in warmem als in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei  $225^\circ$  in Phosphorsäuretrimethylester und methylphosphorsaures Blei.\* **Trimethylester**  $C_3H_9O_4P = PO(OCH_3)_3$  (S. 339).  $Kp_{24}$ :  $85^\circ$ .  $Kp_{36}$ :  $97^\circ$ .  $Kp_{60}$ :  $110^\circ$ .  $Kp_{62}$ :  $192^\circ$ .  $D^0$ : 1,2365.  $D^{15}$ : 1,2195 (CAVALIER, *Bl.* [3] **19**, 887).**2. \* Derivate des Aethylalkohols**  $C_2H_5O$  (S. 340—341).\* **Monoäthylester**  $C_2H_5O_4P = C_2H_5O.PO(OH)_2$  (S. 340). Neutralisationswärme: CAVALIER, *Bl.* [3] **11**, 815; **19**, 958; *C. r.* **126** I, 1142; BELUGOU, *C. r.* **126**, 1151. Salze: CAVALIER, *Bl.* [3] **11**, 815.\* **Diäthylester**  $C_4H_{11}O_4P = PO(OC_2H_5)_2.OH$  (S. 340). *B.* Aus  $P_2O_5$  mit Alkohol (CAVALIER, *C. r.* **126**, 1214). — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959).\* **Triäthylester**  $C_6H_{15}O_4P = PO(OC_2H_5)_3$  (S. 340).  $Kp_{30}$ :  $116^\circ$ . Bildungswärme: — 9,4 Cal. (CAVALIER, *Bl.* [3] **15**, 933).  $n_D^{17,1}$ : 1,40674 (ZECCHINI, *G.* **24**, [1] 37).**3a. Derivate der Butylalkohole**  $C_4H_{10}O$ .**Tris-Trichlorbutylphosphat**  $C_{12}H_{18}O_4Cl_6P = PO(O.CH_2.CCl_2.CHCl.CH_3)_3$ . *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und  $PCl_5$  (NORTON, NOYES, *Am.* **10**, 430). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $85,3—85,4^\circ$ .*S.* 342, *Z.* 4 v. o. statt: „Monoäthylester“ lies: „Monoisoamylester“.a $\alpha$ ) Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$ .**Derivate des Allylalkohols****Allylphosphorsäure**  $C_3H_7O_4P = CH_2:CH.CH_2.O.PO(OH)_2$ . *B.* Beim Eintragen von  $P_2O_5$  in eine abgekühlte Lösung von 1 Vol. Allylalkohol in 1 Vol. absoluten Aether (CAVALIER, *Bl.* [3] **13**, 885). Man verjagt nach 24 Stunden den Aether, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt die wässrige Lösung mit  $BaCO_3$ , dann mit Aetzbaryst. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz der Allylphosphorsäure. — Syrup. — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* **126** I, 1142; *Bl.* [3] **19**, 958. — Salze:  $NH_4.C_3H_6O_4P$ . Tafeln. Schmelzp.:  $93^\circ$ . —  $(NH_4)_2C_3H_5O_4P$ . Zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt gegen  $75^\circ$ . —  $Na.C_3H_5O_4P$ . —  $Na_2.C_3H_5O_4P$  (im Vacuum getrocknet). Sehr zerfliesslich. —  $K.C_3H_5O_4P$ . Sehr zerfliesslich. —  $Ca.C_3H_5O_4P + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Ba.(C_3H_5O_4P)_2 + H_2O$ . Kleine Krystalle. —  $Ba.C_3H_5O_4P + 5H_2O$ . Grosse Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  10 Thle. und bei  $80^\circ$  2 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ag_2.C_3H_5O_4P$ . Niederschlag, kleine glänzende Krystalle.**Diallylphosphorsäure**  $C_6H_{11}O_4P = PO(OC_3H_5)_2.OH$ . *B.* Aus rohem Triallylphosphat — bereitet aus  $Ag_3PO_4$  und  $C_3H_5J$  — durch Kochen mit der theoretischen Menge Barythydrat (CAVALIER, *C. r.* **124**, 92). — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959. Die wässrige Lösung erleidet beim Erwärmen Verseifung. — Na-Salz und K-Salz sind zerfliesslich, schwer krystallisierbar. Ca-, Ba-, Pb- und Ag-Salz

sind krystallinisch, leicht löslich in warmem Wasser. Ag-Salz und Pb-Salz (Schmelzpt.: 151°) zersetzen sich beim Erhitzen auf 200° in Triälylphosphat und monoälylphosphorsaures Pb, bezw. Ag.

b) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (S. 342-343).

\* **Derivate des Glycerins**  $C_3H_8O_3$  (S. 342-343).

\* **Glycerinphosphorsäure**  $C_3H_5O_6P = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.O.PO(OH)_2$  (S. 342). *Darst.* Man erhitzt 3 kg Phosphorsäure (von 60%) mit 3,6 kg Glycerin (von 28°) 6 Tage lang auf 105° (PORTES, PRUNIER, *Bl.* [3] 13, 96). — Die freie Säure lässt sich nicht aus ihrem Ba- oder K-Salze durch Einwirkung einer Mineralsäure gewinnen; es findet dabei Abspaltung von Phosphorsäure statt (ADRIAN, TRILLAT, *C.* 1898 I, 907; *Bl.* [3] 19, 266). — Neutralisationswärme: IMBERT, BELUGOU, *C. r.* 125, 1041. — Bei der Neutralisation mit Alkali verhält sich die Glycerinphosphorsäure gegen Helianthin wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* 125, 1039). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 88° wird Glycerinphosphorsäure ebenso schnell zersetzt wie Methyl- und Älyl-Phosphorsäure (CAVALIER, PUGET, *Bl.* [3] 21, 364). —  $Ca_3H_7O_6P + 2H_2O$ . Blättchen. Löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol (P., Pr.). Fällt beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadelchen aus, die an der Luft allmählich in den amorphem Zustand übergehen. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 16°: 7,9, bei 36°: 4,4, bei 51°: 2,3, bei 77°: 1,3, bei 86°: 1,25 und bei 100°: 1,15 Thle. des Ca-Salzes (C., P.). Die gesättigte Lösung lässt demnach beim Erhitzen das Salz wieder ausfallen (Methode zur Reinigung des Handelsproductes von Glycerin und  $H_3PO_4$ ). Kochen der wässrigen Lösung zersetzt das Salz nicht (ADRIAN, TRILLAT, *C.* 1898 I, 131, 214). Ueber Bestimmung des Gehaltes an  $P_2O_5$  vgl.: ASTRUC, *C.* 1898 I, 519. —  $Ba_2(C_3H_5O_6P)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser, zersetzt sich durch Kochen mit Wasser (ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* 126, 1215). —  $Zn_2(C_3H_5O_6P)_2$  (A., Tr.).

**Diglycerinphosphorsäure**  $C_6H_{15}O_8P = PO[O.C_3H_5(OH)_2]_2.OH$ . *B.* Bei lange fortgesetztem Erhitzen von Phosphorsäure mit Glycerin (ADRIAN, TRILLAT, *C.* 1898 I, 907; *Bl.* [3] 19, 269). — Gegen Helianthin neutral reagierende Verbindung, die beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure liefert. Alkalicarbonat spalten in der Kälte langsam die letztere Säure ab.

\* **Lecithin**  $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} (C_nH_{2n-1}O_2)_2 \\ O.PO(OH).O.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH \end{matrix} \right\rangle$  (S. 342). *V.* Im Nervenmark (KOSSEL, FREITAG, *H.* 17, 433). Im Gehirn (ZUELZER, *H.* 27, 259). In Renalstrumen von GRAWITZ zu 3,4735% (GATTI, *C.* 1897 II, 1031). Lecithingehalt von Pflanzensamen: SCHULZE, *L. V. St.* 49, 203. Abnahme des Lecithingehalts beim Wachstum von Lupinen unter Verdunkelung: STOCKLASA, *H.* 25, 398. — An den Blättern der immergrünen *Thea chinensis* wurde festgestellt, dass Lecithin ein Reservestoff ist, welcher im Frühjahr verbraucht wird. Die Abnahme in den alten und Zunahme in den neuen Blättern geht parallel der des Fettes (HANAI, *C.* 1897 I, 934). — *Darst.* aus Eigelb: ZUELZER, *H.* 27, 265.

Zur quantitativen Bestimmung vgl.: SCHULZE, *L. V. St.* 49, 204; NOLL, 27, 372.

\* **Protagon** (S. 343). Beim Schmelzen von Protagon mit Kali entsteht  $K_2SO_4$ , aber kein  $K_2S$ . Beim Erwärmen mit Baryt, gelöst in Holzgeist, entstehen Cerebroside,  $NH_3$  u. a. Beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  werden Zuckerarten abgeschieden (KOSSEL, FREITAG, *H.* 17, 435).

## II. \* Borsäureester (Borate) (S. 344-345).

a) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 344-345).

2. \* **Derivate des Äethylalkohols**  $C_2H_6O$  (S. 344).

**Triäthylester**  $C_6H_{15}O_3B = B(OC_2H_5)_3$  (S. 344). *B.*  $B_2O_3$  wird mit absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Autoclaven auf 120° erhitzt (CAPAUX, *C. r.* 127, 719). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 119,5°. D<sub>4</sub><sup>0</sup>: 0,887 (C.). D<sub>4</sub><sup>0</sup>: 0,88633 (GHIRA, *G.* 23 II, 9). n<sub>D</sub>: 1,38076 (G., *G.* 23 I, 456). — Bei Einwirkung von Chlor entsteht eine complexe Verbindung, welche beim Verseifen Trichloräther,  $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$ , giebt. —  $BO_2(C_2H_5)_2 + C_2H_5.ONa$ . Weisse, krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, unter Zersetzung; kann auf 200° ohne Abspaltung von Borsäuretriäthylester erhitzt werden.

4. \* **Derivate der Alkohole**  $C_4H_{10}O$  (S. 344).

\* **Triisobutylester**  $C_{12}H_{27}O_3B = B(O.C_4H_9)_3$  (S. 344).  $D^{25}_4$ : 0,85637.  $n_D$ : 1,40841 (GHIRA, G. 23 I, 456).  $D^0_4$ : 0,86437 (G., G. 23 II, 9).

5. \* **Derivate des Isoamylalkohols**  $C_5H_{12}O$  (S. 345).

\* **Triisoamylester**  $C_{15}H_{33}O_3B = B(OC_5H_{11})_3$  (S. 345).  $n_D$ : 1,42083 (GHIRA, G. 23 I, 456).  $D^0_4$ : 0,87112 (G., G. 23 II, 9).

b) \* **Derivat der Alkohole**  $C_nH_{2n}O$  (S. 345).

\* **Triallylborat**  $C_9H_{15}O_3B = B(OC_3H_5)_3$  (S. 345).  $Kp_{758,3}$ : 177,3—179,3° (corr.).  $D^{25}_4$ : 0,93392.  $n_D$ : 1,43327 (GHIRA, G. 23 I, 456).  $D^0_4$ : 0,94209 (G., G. 23 II, 9).

12. \* **Kieselsäureester (Silikate)** (S. 345—347).

Trockenes  $AlCl_3$  zerlegt die Kieselsäureester in Alkylchloride, Aether u. s. w. (STOKES, *Ann.* 14, 438):  $SiCl(OC_2H_5)_3 = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + SiO_2$ ,  $6Si(OC_2H_5)_4 + 2AlCl_3 = 6C_2H_5Cl + 9(C_2H_5)_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2$ .

I. \* **Derivate des Methylalkohols**  $CH_4O$  (S. 346).

\* **Tetramethylester**  $C_4H_{12}O_4Si = Si(OCH_3)_4$  (S. 346).  $D^{22}_4$ : 1,028037.  $n_D$ : 1,36773 (ABATI, G. 27 II, 452).

S. 346, Z. 13 v. u. statt: „1,241“ lies: „1,291“.

3. \* **Derivate der Propylalkohole**  $C_3H_8O$  (S. 346).

\* **Tetrapropylsilikat**  $C_{12}H_{28}O_4Si = Si(OC_3H_7)_4$  (S. 346).  $D^{22}_4$ : 0,9153.  $n_D$ : 1,40159 (ABATI, G. 27 II, 452).

\* **Hexapropyldisilikat**  $C_{18}H_{42}O_7Si_2 = Si_2O(OC_3H_7)_6$ .  $Kp_{220}$ : 195°.  $D^{22}_6$ : 0,97694.  $n_D$ : 1,40759 (ABATI, G. 27 II, 452).

VII. \* **Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole** (S. 347—352).A. \* **Mercaptane (Thioalkohole, Thiole)** (S. 347—354).

Sulfonsäuren  $R.S.SO_3H$  der Mercaptane: s. *Ester der unterschwefligen Säure*, *Hptc.* I, 329 u. *Spl. dazw.*

I. \* **Derivate der Alkohole**  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 348—350).

I. \* **Methanthiol**  $CH_3S=CH_3.SH$  (S. 348). V. Im menschlichen Harne nach dem Genuss von Spargel (NENCKI, *J. Th.* 1891, 193). — B. Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Proteinkörpern (Eiweiss, Gluten) mit Kali (SIEBERT, SCHUBENKO, *J. Th.* 1892, 8).

\* **Perchlormethylmercaptan**  $CCl_4S = CCl_3.SCl$  (S. 348). *Darst.* Man leitet 3 Mol.-Gew. Chlor in 1 Mol.-Gew. mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff ein und trennt vom  $SCl_2$  durch fractionirte Destillation im Vacuum (KLASON, D.R.P. 83 124, B. 28 Ref., 942). —  $D^{14}_4$ : 1,71785.  $n_D$ : 1,54835 (CARRARA, G. 23 II, 16).

2. \* **Aethanthiol**  $C_2H_6S = C_2H_5.SH$  (S. 348—349).

*Verbindungen.* \*  $Hg(C_2H_5)_2$ . Wird durch Salpetersäure nicht (wie CLAESSON angiebt) in ein basisches Salz der Aethylsulfonsäure, sondern in das Nitrat  $Hg(SC_2H_5)_2.NO_3$  übergeführt (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 17, 26). Giebt durch Einwirkung von  $C_2H_5J$  die Verbindung  $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$  (vgl. Hptw. S. 358) neben geringen Mengen einer Verbindung  $HgJ_2(C_2H_5)_4S_2$  (H., R., *Z. a. Ch.* 14, 295). —  $C_2H_5.S.HgBr$ . Farblose Tafelchen; sintert bei 202—203°. Giebt bei Behandlung mit  $NH_3$  die amorphe Verbindung  $[Hg(S.C_2H_5)Br]_2$ .

$\text{NH}_3$  (H., R., *Z. a. Ch.* 17, 26). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.HgJ}$ . *B.* Beim gelinden Erwärmen von Quecksilbermercaptid und viel Jodäthyl (H., R.) Weissgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr beständig gegen Wasser und Alkohol. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.Hg.NO}_3$ . *B.* Durch Einwirkung Nitrosdämpfe auf eine alkoholische Lösung von Quecksilbermercaptid; aus  $\text{HgNO}_3$  und Quecksilbermercaptid; bei der Oxydation von Quecksilbermercaptid mit concentrirter  $\text{HNO}_3$  (H., R.). Pulvriger, weisser, unlöslicher Niederschlag. Wird von rauchender  $\text{HNO}_3$  zu Äthylsulfonsäure oxydirt. Gibt bei der Behandlung mit  $\text{NH}_3$  unter absolutem Alkohol die Verbindung  $[\text{Hg}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2.\text{NO}_2]\text{NH}_3$  (glänzende Plättchen). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.Fe}(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Bei 8-stdg. Einleiten von  $\text{NO}$  in ein Gemisch aus 150 g Eisenvitriol (gelöst in wenig Wasser), 60 g Kalilauge und 25 g Mercaptan (HOFMANN, WIEDE, *Z. a. Ch.* 9, 300). Grosse, glänzend schwarze, dicke Platten (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $78^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und  $\text{CCl}_4$ . — Die Mercaptide der Platinmetalle Pt, Jr, Pd entstehen unter lebhafter Wärmeentwicklung und Salzsäureentbindung, wenn  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_5\text{H}_2$ ,  $\text{Jr}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  mit Mercaptanen ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden (H., R., *Z. a. Ch.* 14, 293). —  $\text{Pt}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_4$  entsteht als orangefarbiger Niederschlag aus  $\text{PtCl}_5\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  in alkoholischer Lösung, geht im Vacuum bei  $100^\circ$  schnell in gelbes Platamercaptid über (H., R.). —  $\text{Jr}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ . Orangeroth (H., R.). —  $\text{Pd}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$  hellgelb (H., R.).

## 6. \* Amylmercaptane $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}=\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.SH}$ (*S.* 350).

2) *Optisch actives Amylmercaptan* (aus Amylalkohol von  $[\alpha]_{\text{D}} = -4,34^\circ$ ). *Kp.*:  $118-119,5^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{18}$ : 0,8406.  $[\alpha]_{\text{D}} = +2,20^\circ$  (ВЛУСХОНЕНКО, *J. pr.* [2] 59, 46, 596).

## 3. \* Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ (Thioglykole, Dithiole) (*S.* 350–353).

### I. \* Dithiomethylenglykol $\text{CH}_4\text{S}_2=\text{CH}_2(\text{SH})_2$ (*S.* 351).

\*Diäthyläther  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2 = \text{CH}_3(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 351). *B.* Durch Condensation von Mercaptan und Formaldehyd mittels Salzsäure (BAYER u. Co., D.R.P. 97 207; *C.* 1898 II, 524). — Verbindung mit Aethyljodid und Jodoform  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{J}_8\text{S}_2 = \text{CH}_2\left[\text{S}\left\langle\left\langle\text{C}_2\text{H}_5\right\rangle\right\rangle\text{CHJ}_3\right]_2$ . Schmelzp.:  $125^\circ$  (B. u. Co.).

\*Diäthylsulfonmethan  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3(\text{SO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 351). Bei der Einwirkung von Jod auf das Dikaliumsalz entsteht Diäthylsulfondijodmethan (BISCHOFF, SCHRÖTTER, *B.* 30, 487).

\*Diäthylsulfondijodmethan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{J}_2\text{S}_2 = \text{CJ}_2(\text{SO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 351). *B.* { . . . . . (FROMM, *A.* 253, 161); } vgl. BISCHOFF, SCHRÖTTER, *B.* 30, 487). — Verwandelt bei der Einwirkung auf Natriumalmonester denselben in Dicarbinetetracarbonsäureäthylester, indem es selbst in Diäthylsulfonmethan übergeht.

### 2. \* Thioäthylenglykole (*S.* 351–353).

Methylsulfonäthanol, Methyloxäthylsulfon  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ . *B.* Aus Oxäthylsulfonmethylensulfonsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$  beim Erhitzen für sich auf  $100^\circ$  oder beim Kochen mit überschüssigem Baryt (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1130). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $20,5^\circ$ . Mischbar mit Wasser und Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Methylsulfonessigsäure  $\text{CH}_3.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$  oxydirt.

Methylsulfonäthylenschwefelsäure  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2 = \text{CH}_3.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O.SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Mischen von 1 Thl. Methyloxäthylsulfon mit 4 Thln. Vitriolöl unter Kühlung (WALTER, *B.* 27, 3048). Man läst 24 Stunden stehen. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{S}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methyloxäthylsulfon und  $\text{BaSO}_4$ . Mit  $\text{NH}_3$  entstehen  $\text{BaSO}_4$ , primäres und secundäres Methylsulfonäthylamin.

Diäthylenoxydsulfon  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = \text{O}\left\langle\left\langle\text{CH}_2.\text{CH}_2\right\rangle\right\rangle\text{SO}_2$ . *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Kochen von Diäthylendisulfon mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1138). — Prismen (aus Alkohol). Tafeln (ans Benzol). Schmelzp.:  $130^\circ$ . Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Aether.

*S.* 352, *Z.* 3 v. o. statt: „*B.* 29“ lies: „*B.* 19“.

*S.* 352, *Z.* 21 v. o. statt: „ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ “ lies: „ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$ “.

*S.* 353, *Z.* 4 v. o. statt: „Äthylsulfuron“ lies: „Äthylsulfuran“.

*S.* 353, *Z.* 21 v. o. statt: „Siedep.:  $162^{\text{oo}}$ “ lies: „Siedep.:  $152^{\text{oo}}$ “.

4. \* Thioglykole  $C_3H_5S_2$  (S. 353).

a) \* *Trimethylenmercaptan*  $CH_2(CH_2.SH)_2$  (S. 353). *Darst.* Durch Eintragen von Trimethylenbromid in kleinen Portionen in eine alkoholische KSH-Lösung (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1369). — Kp: 169—170°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser. Miscbar mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Vereinigt sich in Gegenwart von HCl-Gas mit Aldehyden und Ketonen zu cyclischen Mercaptalen und Mercaptolen (Derivaten des Tetramethylen-1,3-Disulfids). —  $C_3H_5S_2.Pb$ . Citronengelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1375, 1380).

Dimethyläther  $C_5H_{12}S_2 = CH_2(CH_2.S.CH_3)_2$ . B. Aus dem Mercaptan, Jodmethyl und Natriumäthylat (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1372). — Oel von sulfidartigem Geruch.

Trimethylen-dimethylsulfon  $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation des Trimethylenmercaptandimethyläthers mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lösung (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1372). — Nadelchen aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und  $CHCl_3$ . Wird beim Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

\* Trimethylen-diäthylsulfon  $C_7H_{16}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$  (S. 353). Schmelzp.: 184°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1373).

Pentamethylen-1,4-Disulfon  $C_5H_{10}O_4S_2 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2.SO_2.CH_2 \\ \text{CH}_2.SO_2.CH_2 \end{matrix}$ . B. Aus dem öligen

Disulfid, welches in geringer Menge aus Trimethylenmercaptan und Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht, durch Oxydation mit  $KMnO_4$  und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1389). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 282°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; wird von heissem KOH zersetzt.

Hexamethylen-1,5-Disulfon  $C_6H_{12}O_4S_2 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2.SO_2.CH_2 \\ \text{CH}_2.SO_2.CH_2 \end{matrix} CH_2$ . B. Durch Oxydation des öligen Disulfids, welches aus Trimethylenmercaptannatrium und Trimethylenbromid in geringer Menge entsteht, mittels  $KMnO_4$  und Schwefelsäure, neben amorphen Producte (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1390). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 258—259°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird von heissen Alkalien gespalten.

5. \* Derivate der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (S. 353—354).

Epithydrindimethylsulfonjodid  $C_5H_{11}OJS = CH_2 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH-CH_2-S(CH_3)_2J \end{matrix}$ . B. Man erhitzt Epithiocyanhydrin mit der dreifachen Menge Jodmethyl 6 Stunden auf 100° (ENGLE, *Am. Soc.* 20, 677). — Farblose, monokline Platten aus Wasser. Zersetzt sich bei 195°, ohne zu schmelzen.

## B. \* Sulfide (S. 354—367).

Die *Sulfide* riechen in unreinem Zustande widerlich, verlieren jedoch nach dem Erhitzen mit Kupferpulver auf 300° ihren schlechten Geruch (FINCKH, B. 27, 1239).

Quaternäre Schwefelbasen und deren Salze reagieren mit Jodoform derart, dass sich ein Mol. Jodoform an ein quaternäres Schwefelatom anlagert; die Additionsproducte sind hell- bis dunkelgelbe, gut krystallisirende Verbindungen, die durch heisses Wasser, Säuren und Alkalien allmählich in ihre Componenten zerlegt werden (BAYER & Co., D.R.P. 97207; C. 1898 II, 524). — Geschwindigkeit der Bildung der Sulfonjodide: CARRARA, G. 24 II, 68.

I. \* Sulfide  $C_nH_{2n+2}S = (C_nH_{2n+1})_2S$  (S. 354—363).

I. \* Methanthiomethan, Methylsulfid  $C_2H_6S = (CH_3)_2S$  (S. 354—355). B. { Aus  $K_2S$  und  $CH_3Cl$  (REGNAULT, A. 34, 26). } Zur völligen Reinigung erhitzt man das Methylsulfid mit Kupferpulver auf 220—300° (FINCKH, B. 27, 1239). — Aetherisch und zugleich nach Meerrettig riechendes Oel. Kp: 37,5—38° (F.).  $D_4^0$ : 0,87022. Ausdehnung =  $1 + 0,00132607.t + 0,0,21302146.t^2 + 0,0,232968.t^3$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 287). Molekulare Siedepunkterhöhung: 18,5° (WERNER, Z. a. Ch. 15, 24). — Beim Erhitzen mit Jod auf 120° entsteht  $S(CH_3)_3J$ .

*Additionsverbindungen:*  $(\text{CuCl})_2 + \text{S}(\text{CH}_3)_2$ . Farblose Tafeln, sehr unbeständig (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 13). —  $\text{CuJ}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$  (W.). —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 + \text{SnCl}_4$ . Weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 101). —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 + \text{SnBr}_4$ . Intensiv gelbe Masse. Schmelzp.: 85—87° (W.).

*Palladomethylsulfinsalze* (ARDELL, *Z. a. Ch.* 14, 143).  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{PdCl}_2$ . Gelbrothe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 130°. —  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{PdBr}_2$ . Schmelzp.: 125°. —  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{PdJ}_2$ . Schwarzroth. —  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ . Schmelzp.: 45°.

\* *Dimethylsulfon*  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  (S. 355). *B.* Beim Erhitzen von Methylsulfonessigsäure (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1131).

\* *Trimethylsulfidverbindungen*  $(\text{CH}_3)_3\text{S.R}$  (S. 355—356). \* *Jodid*  $(\text{CH}_3)_3\text{S.J. B.}$  Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Jod auf 120° (CARRARA, *G.* 22 I, 408). — Leitfähigkeit der Lösung in Aceton: CARRARA, *G.* 27 I, 207.

*Doppelsalze:*  $2(\text{CH}_3)_3\text{S.Cl.HgCl}_3$ , grosse Prismen. Schmelzp.: 202—203° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2284, 2294). —  $(\text{CH}_3)_3\text{S.Cl.HgCl}_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 193° (unter Zersetzung) (STR.). —  $(\text{CH}_3)_3\text{S.Cl}_2\text{HgCl}_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 128° (STR.). —  $(\text{CH}_3)_3\text{S.Cl}_2\text{HgJ}_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 174° (STR.). — \*  $(\text{CH}_3)_3\text{S.J.HgJ}_2$ . *B.* Aus  $\text{HgS}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  durch Erhitzen im Rohr auf 70° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 293). Schmelzp.: 160°

*Jodoform-Trimethylsulfinjodid*  $(\text{CH}_3)_3\text{S.J.CHJ}_3$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen Trimethylsulfinjodid und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 162°.

\* *Perchlormethyltrisulfid*  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3 = (\text{CCl}_3)_2\text{S}_3$  (S. 356). *Der Artikel ist hier zu streichen.* Siehe *Hptw.* Bd. I, S. 889.

\* *Perbrommethyltrisulfid*  $\text{C}_2\text{Br}_6\text{S}_3 = (\text{CBr}_3)_2\text{S}_3$  (S. 356). *Jodmethyl-Jodoform-Verbindung:* Schmelzp.: 120° (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524).

**2. \* Aethanthioäthan, Aethylsulfid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  (S. 357—360). *V.* Im Hundeharn (ABEL, *H.* 20, 253). — *B.* Zur völligen Reinigung erhitzt man das Aethylsulfid mit Kupferpulver auf 260—280° (FINCKH, *B.* 27, 1239). — Aetherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spezifisches Gewicht, Brechungsindices: BAETHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Molekulare Siedepunktserhöhung: 32,3° (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 27).

*Additionsverbindungen:* \*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.HgCl}_2$ . Schmelzp.: 119° (ABEL, *H.* 20, 268). — \*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.HgJ}_2$ . Sehr unbeständig (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 14). —  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{SnCl}_4$ , zerfliesslich. Schmelzp.: 101—102° (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 101). —  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{SnBr}_4$ . Schmelzp.: 84° (W.).

*Palladoäthylsulfinsalze:* ARDELL, *Z. a. Ch.* 14, 143.  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{PdCl}_2$ . Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Lange, gelbrothe, glänzende, monokline Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$  und Alkohol). Schmelzp.: 78°. —  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{PdCl}_2$ . —  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{PdBr}_2$ . Schmelzp.: 98°. — \*  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{PdJ}_2$ . Tiefroth. Schmelzp.: 110°. —  $[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ . Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 145°.

\* *Platosäthylsulfinsalze* (S. 357) — \*  $\alpha$ -Chlorid  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}].\text{PtCl}_2$ . *B.* Wird neben dem  $\beta$ -Derivat durch Schütteln von 2 Mol.-Gew. Aethylsulfid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumplatinchlorür erhalten. Man behandelt das getrocknete Rohproduct mit einem Gemisch aus 1 Thl. Aldehyd und 1 Thl. Alkohol bei geringer Wärme, wobei das  $\alpha$ -Derivat nahezu rein zurückbleibt (KLASON, *B.* 28, 1493). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* 28, 1495. Geht bei 108°, in Lösung schon bei über 60°, in die  $\beta$ -Verbindung über. Wird durch alkoholische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nur langsam zersetzt (Unterschied von der  $\beta$ -Verbindung). Mit Thiophenol entsteht Aethylsulfidplatothiophenyl  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.Pt}(\text{S.C}_6\text{H}_5)_2$ . Mit Aethylmercaptan ( $+\text{CHCl}_3$ ) entsteht Aethylsulfidplatothioäthylchlorür. Mit  $\text{NH}_3$  in Chloroformlösung entsteht das Salz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (Nadeln. Leicht löslich in Wasser.) — \*  $\beta$ -Chlorid  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}].\text{PtCl}_2$ . *B.* Man verdunstet die von der  $\alpha$ -Verbindung (s. d.) abfiltrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und löst den Rückstand in 1 Mol.-Gew.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  und Wasser (von 80°). Bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich die  $\beta$ -Verbindung aus (KLASON, *B.* 28, 1494). Schmelzp.: 108°. Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* 28, 1495. Wird durch alkoholische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung sofort zersetzt (Unterschied von der  $\alpha$ -Verbindung). Mit Thiophenol und Aethylmercaptan reagiert es wie die  $\alpha$ -Verbindung. Mit  $\text{NH}_3$  in Chloroformlösung entsteht ein Salz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , welches verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten Salz aus dem  $\alpha$ -Chlorid. — \*  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromid  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}].\text{PtBr}_2$  (*Z.* 32 v. u.). *B.* Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid und  $\text{KBr}$  (KL.). Schmelzp.: 124° (KL.). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS. — \*  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}].\text{PtJ}_2$  (*Z.* 30 v. u.). *B.* Aus Platomercaptid und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  durch Erhitzen im Rohr auf 70—80° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 293).

*S.* 357, *Z.* 30 v. u. statt: „ $2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.PtJ}_2$ “ lies: „ $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.PtJ}_2$ “.

Aethylsulfidplatothioäthylechlorür  $(C_2H_5)_2S.PtSC_2H_5Cl$ . *B.* Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlorid  $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2$ , gelöst in  $CHCl_3$ , und Aethylmercaptan (KLASON, *B.* 28, 1498). — Strohgelbe, trimetrische (HAMBUO, *B.* 28, 1499) Krystalle (aus Aldehyd und Alkohol). Schmelzp.:  $124^\circ$ . Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , schwer in kaltem Alkohol. Mit Brom (+  $CHCl_3$ ) entsteht Aethylsulfidbromoplatothioäthylechlorid. Mit  $NH_3$  (+  $CHCl_3$ ) entsteht Ammoniakplatothioäthylaminchlorür.

Aethylsulfidbromoplatothioäthylechlorid  $(C_2H_5)_2SBr_2.PtSC_2H_5Cl$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Aethylsulfidplatothioäthylechlorür, gelöst in  $CHCl_3$ , und 2 At.-Gew. Brom (KLASON, *B.* 28, 1498). — Rothcs Krystallpulver. Fast unlöslich in  $CHCl_3$ .

Ammoniakplatothioäthylaminchlorür  $NH_3.Pt(NH_3Cl).S.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von Aethylsulfidplatothioäthylechlorür in  $CHCl_3$  (KLASON, *B.* 28, 1499). — Kleine Nadeln (aus Alkohol und Aether). Aeusserst leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen zersetzt. Mit  $K_2PtCl_6$  entsteht Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür.

Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür  $(NH_3)_2PtSC_2H_5PtCl_6$ . *B.* Aus Ammoniakplatothioäthylaminchlorür und Kaliumplatinchlorür (KLASON, *B.* 28, 1500). — Gelbliche Krystalkörner.

*S.* 358, *Z.* 16 v. o. statt: „*B.* 19“ lies: „*B.* 20“.

\* Triäthylsulfidhydroxyd  $C_6H_{15}OS = S(C_2H_5)_3.OH$  (*S.* 358). Wird durch Erhitzen seiner conc. wässrigen Lösung nach der Gleichung:  $(C_2H_5)_3S.OH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$  zersetzt. In wässriger Lösung mit metallischem Aluminium erwärmt, liefert es  $(C_2H_5)_2S$ ,  $C_2H_6$ ,  $H$  und die Lösung eines Aluminats, welches bei der Concentrirung der Lösung in  $(C_2H_5)_2S$ ,  $C_2H_4$  und Thonerde zerfällt (ALVISI, *C.* 1897 I, 317; *Z. a. Ch.* 14, 302).

Salze: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2285, 2288, 2289, 2294; HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 293; 17, 26. —  $(C_2H_5)_3S.Cl.HgCl_2$ . Schmelzp.:  $82^\circ$  (STR.). —  $(C_2H_5)_3S.Cl.2HgCl_2$ . Prismen oder Blätter. Schmelzp.:  $126-127^\circ$  (STR.). —  $(C_2H_5)_3S.Cl.6HgCl_2$ . Schmelzp.:  $189-190^\circ$  (STR.). —  $(C_2H_5)_3S.Cl.2Hg(CN)_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $100-101^\circ$  (STR.). —  $[(C_2H_5)_3SBr]_2.HgBr_2$ . Schmelzp.:  $139-145^\circ$  (H., R.). —  $(C_2H_5)_3SBr.HgBr_2$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von Quecksilbermercaptid und Bromäthyl auf  $75^\circ$  (H., R.). Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $104^\circ$ . —  $(C_2H_5)_3SBr.6HgBr_2$ . Schmelzp.:  $169^\circ$ .

\* Triäthylsulfidjodid  $C_6H_{15}JS = S(C_2H_5)_3J$  (*S.* 358). Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: CARRARA, *G.* 27 I, 207. Geschwindigkeit der Einwirkung von  $C_2H_5J$  auf  $(C_2H_5)_2S$ : CARRARA, *G.* 24 I, 170, in Gegenwart von Lösungsmitteln: C., *G.* 24 I, 180. —  $(C_2H_5)_3S.J.HgJ_2$ . *B.* Aus Quecksilbermercaptid und Aethyljodid bei  $80-100^\circ$  (H., R.). Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $107,5^\circ$ . Löslich in Aceton. —  $[(C_2H_5)_3SJ]_2.HgJ_2$ . Farblos. Schmelzp.:  $147^\circ$  (H., R.).

$(C_2H_5)_3S.CN.2Hg(CN)_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $158^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodoform-Triäthylsulfidhydroxyd  $(C_2H_5)_3SOH.CHJ_3$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen Triäthylsulfidhydroxyd und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $126^\circ$ . Das Chlorid schmilzt bei  $96^\circ$ , das Bromid (weissgelbe, prismatische Säulen) bei  $124^\circ$  und das Jodid (glänzende Blättchen) bei  $142^\circ$ .

\* Aethylsulfoxid  $C_4H_{10}S_2 = (C_2H_5)_2S_2$  (*S.* 358). *B.* Bei der Destillation von flüchtigem Thioacetaldehyd (neben anderen Producten) (KLINGEER, *B.* 32, 2195).

Jodoformadditionsproduct des Jodäthyl-Aethylsulfoxids  $(C_2H_5)_2S.J.CHJ_3$   
 $(C_2H_5)_2S.J.CHJ_3$

*B.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfoxid, Jodäthyl und Jodoform (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Harte Täfelchen. Schmelzp.:  $123^\circ$ .

*S.* 359, *Z.* 9 v. o. statt: „ $C_2H_5Cl_2S_2$ “ lies: „ $C_2H_5Cl_2S_2$ “.

\* Methyläthylsulfid  $C_4H_8S = CH_3.S.C_2H_5$  (*S.* 359). —  $(CH_3.S.C_2H_5)_2PtJ_2$ . Schmelzp.:  $98^\circ$  (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 294).

Methylchloräthylsulfon  $C_4H_7O_2ClS = CH_3.SO_2.CH_2.CH_2Cl$ . *B.* Aus Oxäthylmethylsulfon und  $PCl_5$  (WALTER, *B.* 27, 3016). — Gelbes Oel. Erstarrt bei  $-2^\circ$ . Schmelzp.:  $8,5-9^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Barytwasser in Oxäthylmethylsulfon und  $HCl$ .

\* Methyläthylsulfidhydroxyd  $C_4H_{10}OS = (C_2H_5)_2(C_2H_5)S.OH$  (*S.* 359). Salze: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2285, 2288, 2294. —  $C_5H_{13}S.Cl.HgCl_2$ . Schmelzp.: gegen  $73^\circ$ . —  $C_5H_{13}S.CN.2Hg(CN)_2$ . Schmelzp.:  $133-136^\circ$ . Leicht löslich.

\* Dimethyläthylsulfidhydroxyd  $C_4H_{12}OS = (CH_3)_2(C_2H_5)S.OH$  (*S.* 360). Salze: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2285, 2294. —  $C_5H_{11}S.Cl.HgCl_2$ . Schmelzp.:  $117-119^\circ$ . — Jodoform-Dimethyläthylsulfidbromid  $(CH_3)_2(C_2H_5)SBr.CHJ_3$ . Schmelzp.:  $125^\circ$  (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Jodoform-Dimethyläthylsulfidjodid  $(CH_3)_2$

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SJ.CHJ<sub>3</sub>. B. Aus äquivalenten Mengen Jodäthyl, Methylsulfid und Jodoform (B. & Co.). Schmelzp.: 136°.

### 3. \* Propylsulfide C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S (S. 360—361).

Methyl-di-n-propylsulfidhydroxyd C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.OH. — (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SCL. 6 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 121° (STRÖMHOLM, B. 31, 2287).

Methyldiisopropylsulfidhydroxyd C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.OH. — (CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SCL + 6 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 197° (STRÖMHOLM, B. 31, 2287).

Methyläthyl-n-propylsulfidhydroxyd C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)S.OH. — Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2285, 2294. — C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>SCL + 2 HgCl<sub>2</sub>. Vierseitige schiefe Tafeln. Schmelzp.: 72—73°. — C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>SCL + 6 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 169°.

Methyläthylisopropylsulfidhydroxyd C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)S.OH. — Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2285, 2294. — C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>SCL + 2 HgCl<sub>2</sub>. Prismen. Schmelzp.: 88,5°. — C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>SCL + 6 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 208°.

Jodoform-Diäthylisopropylsulfidjodid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)S.J.CHJ<sub>3</sub>. Schmelzp.: 129° (BAYER & Co., D.R.P. 97207; C. 1898 II, 524).

### 4. \* Butylsulfide C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S (S. 361—362).

#### 2) \* Isobutylsulfid [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S (S. 361).

Palladoisobutylsulfidinsalze: ARDELL, Z. a. Ch. 14, 143. — 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.PdCl<sub>2</sub>. Gelbrothe, trimetrische Tafeln. Schmelzp.: 95°. — 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.PdBr<sub>2</sub>. Schmelzp.: 140°. — 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.PdJ<sub>2</sub>. Braunviolett. Schmelzp.: 145°. — 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Schmelzp.: 155°.

Methyldiisobutylsulfidhydroxyd C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.OH. Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2287. — C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>SCL.2HgCl<sub>2</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 103°. Schwer löslich. — C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>SCL. 6 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: ca. 127° (unter Zersetzung).

Methyläthylisobutylsulfidhydroxyd C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)S.OH. Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2286. — C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>SCL.HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 50—51°. — C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>SCL.3HgCl<sub>2</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 77°. — C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>SCL.6HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 147°.

### 5. \* Amylsulfide C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S (S. 362—363).

1) \* Isoamylsulfid (S. 362). Aetherisch riechendes Oel. Kp: 209—211° (FINCKH, B. 27, 1239).

Additionsverbindungen: [S(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.SnCl<sub>4</sub>. Schmelzp.: 64° (WERNER, Z. a. Ch. 17, 102). — [S(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.SnBr<sub>4</sub>. Schmelzp.: 45—46° (W.).

Palladoisomylsulfidinsalze: ARDELL, Z. a. Ch. 14, 143. — 2(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S.PdCl<sub>2</sub>. Gelbbraune, monokline Tafeln. Schmelzp.: 95°. — 2(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S.PdBr<sub>2</sub>. Schmelzp.: 133°. — 2(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S.PdJ<sub>2</sub>. Braunroth. Schmelzp.: 143°. — 2(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S.Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Schmelzp.: 180°.

Methyldiamylsulfidhydroxyd C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S.OH. — C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>SCL + 2 HgCl<sub>2</sub>. Schmelzp.: 68—70° (STRÖMHOLM, B. 31, 2286).

Methyläthylamylsulfidhydroxyd C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)S.OH. — C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>SCL. 2 HgCl<sub>2</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 83° (STRÖMHOLM, B. 31, 2286). — C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>SCL.6 HgCl<sub>2</sub> (STR.).

2) Opt. act. Diamylsulfid (aus Amylalkohol vom [α]<sub>D</sub>: -4,40°). Kp<sub>13</sub>: 95—98°. D<sub>20</sub>: 0,8362. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +24,52° (BRJUCHONENKO, J. pr. [2] 59, 47, 596).

Opt. act. Diamyldisulfid C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.S.S.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Kp<sub>10</sub>: 120—122°. D<sub>20</sub>: 0,923. [α]<sub>D</sub>: +72,48° (Br.).

Opt. act. Methylamylsulfid C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.S.CH<sub>3</sub>. Kp: 138—139°. D<sub>16</sub>: 0,84. [α]<sub>D</sub>: +12,30° (Br.).

Opt. act. Aethylamylsulfid C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 158—159°. D<sub>11</sub>: 0,836. [α]<sub>D</sub>: +13,75° (Br.).

Methyläthylamylsulfidjodid aus optisch activem Amylalkohol (von [α]<sub>D</sub><sup>18</sup>: -4,34°) C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>JS = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)S.J. B. Durch Vereinigung von Aethylamylsulfid mit Methyljodid oder von Methylamylsulfid mit Aethyljodid (BRJUCHONENKO, B. 31, 3179). — [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +13,91° in 28%iger wässriger Lösung.

### 6. \* Hexylsulfide C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>S = (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>S (S. 363).

Methyläthylhexylsulfidhydroxyd C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)S.OH. — Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2286. C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>SCL.3HgCl<sub>2</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. — C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>SCL. 6 HgCl<sub>2</sub>.

2. \* Sulfide  $C_nH_{2n}S$  (S. 363—366).2. \* Äthylensulfid  $C_2H_4S$  (S. 363—365).

\* Diäthylendisulfidmethylsulfidhydroxyd  $C_4H_{12}OS_2 = C_4H_8S_2 \cdot CH_3(OH)$  (S. 364). Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2287. —  $C_5H_{11}S_2Cl \cdot 3HgCl_2$ . Schüppchen. Schmelzpt.: 198°. Schwer löslich. —  $C_5H_{11}S_2Cl \cdot 7HgCl_2$ .

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfid  $C_5H_{12}O_2S_2 = C_4H_8S_2 \cdot O \cdot CH_3(OH)$ . Salze: STRÖMHOLM, B. 31, 2287, 2294. —  $C_5H_{11}S_2OCl \cdot 2HgCl_2$ . —  $C_5H_{11}S_2OCl \cdot 6HgCl_2$ . Schmelzpt.: 230°.

\* Dioxyd (Diäthylendisulfon)  $C_4H_8O_2S_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  (S. 365). Beim Erwärmen mit Barytwasser oder Soda entsteht Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure (s. u.)  $OH \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_4 \cdot SO_2H$  (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1133).

3. \* Propylensulfide  $C_3H_6S$  (S. 365).

2) \* 1,3-Thiopropän  $\begin{matrix} S \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  (S. 365).

\* Trimethylendisulfid  $C_3H_6S_2$  (S. 365). Darst. Durch Oxydation von Trimethylenmercaptan mit Brom in  $CHCl_3$  (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1370). — Schmelzpt.: ca. 75°. Ziemlich löslich in heissem  $CHCl_3$  und Benzol.

3. \* Sulfide  $C_nH_{2n-2}S$  (S. 366—367).2. \* Allylsulfid  $C_6H_{10}S$  (S. 366).

Jodoform-Aethylallylsulfidjodid  $(C_2H_5)(C_3H_5)S \cdot J \cdot CHJ_3$ . Schmelzpt.: 98° (BAYER & Co., D.R.P. 97 207; C. 1898 II, 524).

2a. Crotylsulfid  $C_8H_{14}S = (CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2S$ . Unangenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit.  $K_{p50}$ : 106—108°.  $K_p$ : 186—187°.  $D_0$ : 0,9032 (CHARON, A. ch. [7] 17, 261).

## C. \* Sulfinsäuren (S. 367—369).

2. \* Disulfinsäuren  $C_nH_{2n+2}O_4S_2 = C_nH_{2n}(SO_2H)_2$  (S. 368—369).Vor I. Methandisulfinsäure  $CH_4O_4S_2 = CH_2(SO_2H)_2$ .

Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure (Methandisulfinsäure - Monoäthylester)  $C_3H_8O_6S_2 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot H$ . B. Das Baryumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von Trimethylendisulfon  $CH_2 \begin{matrix} SO_2 \cdot CH_2 \\ | \\ SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  mit überschüssigem Barytwasser (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1130). — Syrup. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° in Methylsulfonäthanol und  $SO_2$ . —  $K \cdot C_3H_7O_6S_2$ . Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Ba.  $\bar{A}_2$ . Krystallinisch. Zerfliesslich.

Anhydrid  $C_3H_6O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot OSO \\ | \\ CH_2 - SO_2 \end{matrix} > CH_2$ . B. Beim Stehen von Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure an der Luft (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1131). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 164°. Unlöslich in Aether.

I. \*  $\alpha$ - $\beta$ -Äthandisulfinsäure  $C_2H_6O_4S_2 = SO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$  (S. 368). B. {Durch Einwirkung von Zinkstaub auf  $\alpha, \beta$ -Äthandisulfocchlorid} (KÖHLER, Ann. 19, 751).

Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure (Äthandisulfinsäuremonoäthylester)  $C_4H_{10}O_6S_2 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot H$ . B. Beim Kochen von Diäthylendisulfon mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1133). — Syrup. Geht beim Erhitzen auf 100° in das Anhydrid über. Beim Kochen des Baryumsalzes mit Wasser wird wenig Diäthylendisulfon gebildet. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entsteht  $\alpha, \beta$ -Äthandisulfinsäure, Äthylenglykol und Oxäthansulfinsäure. — Ba.  $(C_2H_5O_5S_2)_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Cu \bar{A}_2$ . Blaue Krystalle.

Anhydrid  $C_4H_6O_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.SO.O.CH_2 \\ | \\ CH_2.SO_2-CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Eindampfen einer wässrigen

Lösung der Säure auf dem Wasserbade (BAUMANN, WALTER). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220—222° (unter stürmischer Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, kaltem Alkohol,  $CHCl_3$ , Eisessig und Benzol. Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Sodalösung entstehen Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure und Diäthylendisulfon. Geht beim Eindampfen mit Wasser theilweise in eine polymere Verbindung über.

Polymere Verbindung  $(C_4H_6O_4S_2)_x$ . B. Entsteht in geringen Mengen beim Eindampfen des Oxäthylsulfonäthylensulfonsäureanhydrids mit Wasser (WALTER, B. 27, 3043). — Blättchen (aus  $HNO_3$ ). Schmelzp.: 220—222°. Löslich in Vitriolöl und concentrirter  $HNO_3$ , unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure.

## D. \* Sulfonsäuren (S. 369—382).

### I. \* Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_2S = C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$ (S. 369—373).

B. Aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure beim Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe (WORSTALL, Am. 20, 664). — Beim mehrstündigen Erhitzen von alkylschwefelsauren Salzen mit Natriumsulfit in concentrirter wässriger Lösung (MARQUARDT, SCHULZ, D.R.P. 55 007, *Frdl.* II, 552).

Die Chloride der 1,2-Halogenulfonsäuren liefern beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil die entsprechenden Säuren zurück; in geringer Quantität entstehen daneben ungesättigte Sulfonsäuren, z. B.:  $CH_2Br.CH_2.SO_2Cl + H_2O = CH_2:CH.SO_2.OH + HBr + HCl$  (KOBLE, Am. 19, 731).

I. \* Methansulfonsäure  $CH_3O_2S = CH_3.SO_2H$  (S. 369—371). B. Aus Methylrhodanid und Chlorkalk (DE CONINCK, C. r. 126, 838). — Ag.Ä. Blättchen (K.); citronengelbe Krystalle (MARCKWALD, BOTT, B. 29, 2918).

\* Trichlormethansulfonchlorid  $CO_2Cl_3S = CCl_3.SO_2Cl$  (S. 370, Z. 12 v. u.). Sehr beständig; reagirt anscheinend nicht mit Ammoniak und Aminen. So ist auch das Macgowan'sche Trichlormethansulfonanilid (S. 371, Z. 10 v. o.) wahrscheinlich das Anilinsalz der Dichlormethansulfonsäure (HANTZSCH, A. 296, 87). Giebt mit secundären und tertiären aromatischen Basen Farbstoffe. Oxydirt Leukobasen und deren Sulfosäuren zu Farbstoffen (ESPENSCHIED, D.R.P. 14 621, *Frdl.* I, 68).

Oxäthylsulfonmethylenulfonsäureanhydrid  $C_3H_6O_5S_2 = CH_2 \begin{matrix} SO_2.O.CH_2 \\ | \\ SO_2-CH_2 \end{matrix}$ . B.

Durch Oxydation einer stark gekühlten, mit  $H_2SO_4$  versetzten, wässrigen Lösung von Oxäthylsulfonmethylenulfonsäureanhydrid (s. S. 133) mit  $KMnO_4$  (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1132). — Sechseckige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 206—207° (unter Schwärzung). Leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

2. \* Aethansulfonsäure  $C_2H_6O_2S = C_2H_5.SO_2.OH$  (S. 371—372). B. Aus Aethylensulfonsäure durch Erhitzen mit HJ und P auf 170° (KOBLE, Am. 20, 688). Aus Aethylrhodanid durch Oxydation mit Hypochloriten (DE CONINCK, C. r. 126, 838). Aus Mercaptoquecksilbernitrat  $Hg(SC_2H_5)_2NO_3$  mit rauchender  $HNO_3$  (HOFMANN, RABE, Z. a. Ch. 17, 26). — Salze: \*  $4C_2H_5O_2S.Na + NaJ$ . B. Beim Erhitzen von äthylschwefligsaurem Natrium mit  $C_2H_5J$  in alkoholischer Lösung auf 150° (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, B. 31, 412). — \*  $C_2H_5O_3S.K$ . B. Bei andauernder Einwirkung von 20%iger Kalilauge auf Diäthylsulfit in der Kälte (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, B. 31, 407).

Das Salz  $Hg_2Ä + HgO$  von Cluesson (J. pr. [2] 15, 206) ist zu streichen, vgl. Hofmann, Rabe, Z. a. Ch. 17, 32.

\* Chloräthansulfonsäuren  $C_2H_5O_2ClS$ . 2) \* 2-Chloräthansulfonsäure(I)  $CH_2Cl.CH_2.SO_2.OH$  (S. 372). B. Das Chlorid entsteht bei Erhitzung von 1,2-Aethandisulfonchlorid für sich, das Ammoniumsalz bei der Einwirkung von Acetamid auf 1,2-Aethandisulfonchlorid (KOBLE, Am. 19, 737). Durch Erhitzen von Aethylensulfonsäure mit conc. HCl auf 130° (KOBLE, Am. 20, 690). — Salze: \*  $NH_4.Ä$ . Lange, farblose Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — K.Ä.

2-Bromäthansulfonsäure(I)  $C_2H_5O_2BrS = CH_2Br.CH_2.SO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Aethylensulfonsäure mit conc. HBr. Durch allmählichen Zusatz von Natriumsulfit

zu einer siedenden Lösung von Aethylenbromid in wässrigem Alkohol (KOHLEK, *Am.* 20, 691). —  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ . —  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**1,2-Dibromäthansulfonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das K-Salz entsteht bei 5-stäg. Erhitzen von bromäthylensulfonsaurem Kalium mit Bromwasserstoffsäure auf 120° (KOHLEK, *Am.* 21, 361). — Geht beim Kochen mit Wasser langsam in  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  über. Beim Kochen mit KOH oder Baryt entsteht  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHO}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Beim Kochen der wässrigen Lösung des K-Salzes mit Zinkstaub entsteht Aethylensulfonsäure. —  $\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_2\text{S}$ . Compacte, glänzende Prismen aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**1-Chlor-2-Bromäthansulfonsäure (2)**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClBrS} = \text{ClCH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Chlorid der Säure (s. u.) wird mit Wasser zersetzt (KOHLEK, *Am.* 21, 357). — Beim Kochen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Zinkstaub entsteht Aethylensulfonsäure. — Na.Ä.

**Chlorid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{BrS} = \text{ClCH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Man erhitzt in Chloroform suspendirtes bromoxyäthansulfonsaures Kalium mit Phosphorpentachlorid (KOHLEK, *Am.* 21, 356). — Oelige Flüssigkeit.

**Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Oxydation einer gekühlten, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lösung von Oxäthylsulfonäthylensulfonsäureanhydrid (s. S. 134, Z. 1 v. o.) mit  $\text{KMnO}_4$  (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1136). — Syrup. —  $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2$ . Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ä<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ä. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Anhydrid**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{—CH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Siehe die Säure (BAUMANN, WALTER). — Nadelchen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 255—256° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser,  $\text{CHCl}_3$  und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Aether.

## 6. \* Hexansulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (S. 373).

**Normale Hexansulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Hexan (WORSTALL, *Am.* 20, 666). — Dicke, hellbraune Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2\text{Ba}$ . Sehr leicht löslich. Tafeln. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2\text{Pb}$ . Sehr leicht löslich.

**7. \* Normalheptansulfonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (S. 373). *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Heptan (WORSTALL, *Am.* 20, 669). — Dicker, brauner Syrup. —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S})_2\text{Ba}$ . Sehr leicht löslich. —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S})_2\text{Pb}$ . Sehr leicht löslich.

**8. Normaloktansulfonsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf siedendes Oktan (WORSTALL, *Am.* 20, 672). — Dicker, hygroskopischer Syrup. — Ba.Ä<sub>2</sub>. Hellgelb. Sehr leicht löslich. — Pb.Ä<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich.

## 3. \* Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3\text{S}$ (S. 374).

**Vor I. Aethylensulfonsäure (Vinylsulfonsäure)**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus Aethansulfonchlorid(1,2) als Hauptproduct der Umsetzung mit Wasser oder Alkoholen, auch mit Natriumacetat in Eisessig-Lösung (KOHLEK, *Am.* 19, 737; 20, 680). Durch Destillation von 1-Bromäthansulfonchlorid(2) unter Ueberdruck und Kochen des Destillats mit Wasser (KOHLEK, *Am.* 20, 680). — *Darst.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetylisäthionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (KOHLEK, *Am.* 20, 682). — Oelige Flüssigkeit. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Chloroform. Die Säure reducirt schon in der Kälte Permanganat und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Reduction zu Aethansulfonsäure erfolgt beim Erhitzen mit Phosphor und HJ auf 170°. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht Isäthionsäure, durch Erhitzen mit Salzsäure 1-Chloräthansulfonsäure(2). Brom wird entfärbt und bildet ein Substitutionsproduct. Ammoniumsulfid liefert Aethansulfonsäure.

**Salze:**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}\cdot\text{NH}_4$ . Rhombische Tafeln aus Wasser oder kurze Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem wässrigem und siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; schmilzt bei 156° und erstarrt wieder zu einer hornigen, in Alkohol unlöslichen Masse ohne Gewichtsverlust. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}\cdot\text{Na}$ . Lange dünne Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in 95%igem, unlöslich in absolutem

Alkohol. —  $C_2H_3O_3S.K.$  Grosse Tafeln aus Wasser, dünne Nadeln aus Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem 95%igem Alkohol. —  $(C_2H_3O_3S)_2Ba.H_2O.$  Kleine Nadeln aus Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $(C_2H_3O_3S)_2Pb.2H_2O.$  Harte Prismen aus heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid  $C_2H_3O_3ClS = CH_2:CH.SO_2Cl.$  Oel.  $Kp_{250}: 118-120^\circ.$  Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck (KÖHLER, *Am.* 20, 686).

**1-Chloräthylensulfonsäure (1)**  $C_2H_3O_3ClS = CH_2:C(Cl).SO_3H.$  Kaliumsalz.  $C_2H_2O_3ClS.K.$  Dasselbe entsteht beim Kochen einer alkalischen Lösung von Bromäthylensulfonsäure mit Quecksilberchlorid. — Kleine Platten (aus Alkohol) (KÖHLER, *Am.* 21, 352).

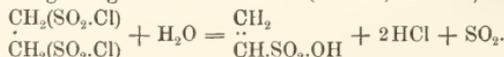
**1-Bromäthylensulfonsäure**  $C_2H_3O_3BrS = CH_2:C(Br).SO_3H.$  *B.* Durch Behandlung von Äthylensulfonsäure in wässriger Lösung mit Brom (KÖHLER, *Am.* 20, 692). — Eine wässrige Lösung der freien Säure wird erhalten, wenn man ihr Bleisalz durch  $H_2S$  zersetzt. Dieselbe adirft nur sehr langsam beim Kochen Wasser unter Bildung von Bromoxyäthansulfonsäure. Diese Reaction wird durch die Gegenwart von Salzen, Säuren oder Alkohol schon erleichtert. Bei  $120^\circ$  erfolgt die Addition quantitativ. Bei starker Concentration ihrer wässrigen Lösung zersetzt sich die Säure. Verbindet sich mit  $HBr$  zu  $CH_2Br.CHBr.SO_2H.$  Liefert bei der Oxydation  $CO_2, H_2SO_4, HBr$  und Wasser. Auch die Halogene und  $HClO$  wirken in Gegenwart von Wasser oxydirend. Reductionsmittel erzeugen Äthylensulfonsäure. Beim Kochen einer alkalischen Lösung der Säure mit  $HgCl_2$  entsteht das Kaliumsalz der Chloräthylensulfonsäure (KÖHLER, *Am.* 21, 349). Bei Behandlung der Säure oder ihrer Salze mit Aetzbarytlösung entstehen Baryumsulfid, Brombaryum und eine gummiartige Substanz, wahrscheinlich  $(CH_2:CO)_n.$  —  $Na.C_2H_2O_3BrS.$  Lange Nadeln (aus Alkohol), zerfliesslich, unlöslich in Aether. —  $K.C_2H_2O_3BrS.$  Lange farblose Nadeln, leicht löslich in wässrigem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem, absolotem Alkohol. —  $Ba.(C_2H_2O_3BrS)_2.$  Lange Nadeln aus Wasser, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Aus conc. wässrigen Lösungen fällt Alkohol das Salz in wasserfreien Nadelchen.

Chlorid  $C_2H_2O_3ClBrS = CH_2:C(Br).SO_2Cl.$  Oelige Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$  (K., *Am.* 21, 351).

## 5. \* Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6S_2 = C_nH_{2n}(SO_3H)_2$ (*S.* 374—377).

*B.* Aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Einwirkung von  $SO_3$  beim Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe (WORSTALL, *Am.* 20, 664).

Die Chloride der 1,2-Disulfonsäuren reagieren mit Wasser nur zum geringen Theil unter Rückbildung der Disulfonsäure; der Hauptmenge nach spalten sie schweflige Säure unter Bildung einer ungesättigten Sulfonsäure ab (KÖHLER, *Am.* 19, 731), z. B.:



**1. \* Methandisulfonsäure**  $CH_4O_6S_2 = CH_2(SO_3H)_2$  (*S.* 374—375). *B.* Bei der Reduction von Jod- oder Dijod-Methandisulfonsäurem Kalium mit Natriumamalgam (PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2379). Durch Einwirkung von Alkalien auf Acetaldehyddisulfonsäure (aus Acetylen und Schwefelsäure) neben Ameisensäure (SCHRÖTER, *B.* 31, 2190). Aus Methylenrhodanid durch Hypochlorite (DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). — *Darst.* Man leitet Acetylen in warme, rauchende Schwefelsäure, giesst vorsichtig in viel kaltes Wasser, neutralisirt mit Baryt in der Wärme bis zur alkalischen Reaction und extrahirt den Baryumsalzniederschlag mit viel heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz (SCHRÖTER, *A.* 303, 117). Durch Einleiten von Acetylen in 80%ige rauchende Schwefelsäure unter Eiskühlung (MUTHMANN, *B.* 31, 1880).

Salze: MUTHMANN, *B.* 31, 1880. \*  $NH_4$ -Salz. Krystallisirt monoklin, nicht rhombisch. — \*  $K_2.A.$  Dickprismatische, monokline Krystalle. — \* Baryumsalz. 100 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 0,387 Thle. (M.). — Die Salze sind denjenigen der Imidodisulfonsäure äusserst ähnlich und mit ihnen isomorph (ZIRNGIEL, *B.* 31, 1882).

\* Brommethandisulfonsäure  $CH_3O_6BrS_2 = CHBr(SO_3H)_2$  (*S.* 375). Baryumsalz.  $Ba.CHO_6S_2Br.$  Dünne Platten (KÖHLER, *Am.* 21, 366).

Jodmethandisulfonsäure  $CH_3O_6JS_2 = CHJ(SO_3H)_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 12 g Jodwasserstoff (von 30%) in die Lösung von 10 g diazomethandisulfonsäurem Kalium in 100 g Wasser (PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2378). Man fällt nach 10 Stunden durch Alkohol. —  $K_2.CHO_6JS_2 + 2H_2O.$  Lange Nadeln (aus heissem Wasser).

**Dijodmethandisulfonsäure**  $\text{CH}_2\text{O}_6\text{J}_2\text{S}_2 = \text{CJ}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 15 g gepulvertem Jod in die mit 22 g  $\text{KHSO}_3$ , gelöst in 88 g Wasser, versetzte Lösung von 20 g diazomethandisulfonsaurem Kalium in 120 g Wasser (PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2379). —  $\text{K}_2\text{CO}_6\text{J}_2\text{S}_2$ . Glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser).

## 2. \* Aethandisulfonsäuren $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (*S.* 375—376).

1) \*Aethandisulfonsäure(1,2)  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (*S.* 375). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Aethylensulfonsäure (KÖHLER, *Am.* 19, 732). — *Darst.* Durch Eintragen von Aethylenbromid in eine heisse, gesättigte, wässrige Lösung von Natriumsulfid am Rückflusskühler, bis der Geruch von  $\text{SO}_2$  wahrnehmbar wird. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz aus. Man kann das Filtrat der ersten Krystallisation von Neuem mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sättigen, mit  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  umsetzen u. s. w. (KÖHLER). — Wasserfreie Nadeln (aus Eisessig + etwas Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100°.

\* Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2$  (*S.* 376). *B.* Durch Erwärmung des Natriumsalzes der Aethandisulfonsäure mit  $\text{PCl}_5$  oder durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf die freie Säure (KÖHLER, *Am.* 19, 736). — Derbe rhombische Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 98°. Fängt bei 80° an zu sublimiren. Bei der Erwärmung auf 160° wird  $\text{SO}_2$  abgespalten und Chloräthansulfonchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$  gebildet. Durch Wasser oder Alkohole wird hauptsächlich Aethylensulfonsäure gebildet; daneben erfolgt Regenerierung von Aethandisulfonsäure(1,2) in geringerer Menge; Ammoniak liefert Anhydrotaurin  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2$ .

└───NH

**5. Normalhexandisulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Durch Einleiten von  $\text{SO}_3$  in siedendes Hexan (WORSTALL, *Am.* 20, 667). — Dicker, hygroskopischer Syrup. Alle Salze sehr leicht löslich. —  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{SO}_3)_2\text{Pb}$ .

**6. Normalheptandisulfonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_7\text{H}_{14}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Durch Einleiten von  $\text{SO}_3$  in siedendes Heptan (WORSTALL, *Am.* 20, 670). — Breiige, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse. —  $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ . Sehr leicht löslich. —  $\text{Pb}\cdot\text{A}$ . Sehr leicht löslich.

**7. Normaloktandisulfonsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_8\text{H}_{16}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Durch  $\text{SO}_3$  aus siedendem Oktan (WORSTALL, *Am.* 20, 673). — Braune, breiige, hygroskopische Masse. Alle Salze sind sehr leicht löslich.

## 6. \* Trisulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_9\text{S}_3$ (*S.* 377).

**I. \* Methantrisulfonsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_9\text{S}_3 = \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$  (*S.* 377). *B.* Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Acetylderivate aromatischer Amine (BAGNALL, *Soc.* 75, 278). — *Darst.* 5 g Acetanilid werden mit 30 g rauchender Schwefelsäure (70%  $\text{SO}_3$ ) und 15 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 130° (3 Stunden) erhitzt. Nebenproduct ist Anilindisulfonsäure  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{HSO}_3)_2$ <sup>34</sup>. Die freie Säure gewinnt man durch Zersetzung des Baryumsalzes mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdunsten der erhaltenen Lösung im Vacuum (*B.*). — Farblose Nadeln, wahrscheinlich  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Schmelzp.: 150—153°. Sehr hygroskopisch. Die Lösung ist beständig gegen  $\text{HNO}_3$  und Chlor. — Salze. (Krystallformen: POPE, *Soc.* 75, 285.)  $(\text{NH}_4)_3\cdot\text{CHO}_9\text{S}_3$ . Kurze Prismen oder Tafeln des monosymmetrischen Systems. —  $\text{Na}_3\cdot\text{CHO}_9\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Tafeln, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen entsteht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Schwefel sublimirt, und es entweichen  $\text{SO}_2$ , etwas  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$ . —  $\text{K}_3\cdot\text{CHO}_9\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Lange, farblose Prismen, 1 Thl. löst sich in 89 Thln. Wasser von 18°. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. —  $\text{Ba}_3\cdot\text{A}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. —  $\text{Cu}_3\cdot\text{A}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Nadeln. —  $\text{Ag}_3\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne, orthorhombische Tafeln (POPE). Wird bei 180° wasserfrei, bei weiterem Erhitzen zersetzt.

## 7. \* Sulfonsäuren der Alkohole (*S.* 377—381).

### I. \* Derivate des Methylalkohols (*S.* 377—378).

\* Methanoltrisulfonsäure  $\text{CH}_4\text{O}_{10}\text{S}_3 = \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_3$  (*S.* 378). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von diazomethandisulfonsaurem Kalium mit Wasser oder besser

mit  $\text{KHSO}_3$ -Lösung (PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2382). —  $\text{K}_3 \cdot \text{CHO}_3\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Stark glänzende Nadeln.

Die Dichlormethansulfonsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_3 = \text{OH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (*S.* 378) von MACGOWAN (*J. pr.* [2] 30, 288) ist wahrscheinlich Dichlormethansulfonsäure (HANTZSCH, *A.* 296, 87).

**2. \* Isäthionsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (*S.* 378—381). *B.* Aus Aethylensulfonsäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (KÖHLER, *Am.* 20, 689). — Das \*Kaliumsalz schmilzt bei  $190^\circ$  unter Wasserverlust und Bildung des diisäthionsauren Kaliums.

**1-Brom-2-Oxyäthansulfosäure(1), Bromisäthionsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{BrS} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Bromäthylensulfosäure auf  $120^\circ$  (3 Stunden) (KÖHLER, *Am.* 21, 353). — Das Kaliumsalz liefert, in Chloroformlösung mit  $\text{PCl}_5$  behandelt, Chlorbromäthansulfochlorid. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Isäthionsäure. Wird von Baryumpermanganat zu Bromsulfoessigsäure, von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu Glykolsäure, von  $\text{HNO}_3$  zu Oxalsäure, von  $\text{KMnO}_4$  zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HBr}$  oxydirt. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{BrS} \cdot \text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Conische Aggregate (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{BrS} \cdot \text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, glänzende Prismen (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf  $225^\circ$  in das Salz der Dibromdiisäthionsäure (s. u.) über.

**Acetylderivat**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{BrS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Kaliumsalz  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{BrS} \cdot \text{K}$ . *B.* Man erhitzt bromoxyäthansulfosaures Kalium mit Essigsäureanhydrid (K.). — Kleine glänzende Nadeln aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Dibromdiisäthionsäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$ . Das Kaliumsalz  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{K})_2$  entsteht beim Erhitzen von bromoxyäthansulfosaurem Kalium auf  $225^\circ$  (K.).

\* Säuren  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2$  (*S.* 380). 2) \***Aethionsäure**  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (*S.* 380).

**Bromäthionsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_7\text{BrS}_2 = \text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von bromäthylensulfosaurem Baryum mit Schwefelsäure auf  $75^\circ$ . (KÖHLER, *Am.* 21, 364). —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{BrS}_2$ . Farblose Platten. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

**Bromoxyäthantrisulfosäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{10}\text{BrS}_3 = \text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CBr}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von bromäthylensulfosaurem Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure auf  $125^\circ$  und Erwärmen mit Baryumcarbonat (KÖHLER, *Am.* 21, 365). — Baryumsalz:  $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Ba}) \cdot \text{CBr}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Platten. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\text{BaSO}_3$  und das Baryumsalz der Bromaldehyddisulfosäure.

### 3. \* Derivate des Propylalkohols (*S.* 381).

**$\gamma$ -Oxypropansulfosäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{S} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Kochen von Allylalkohol mit concentrirter  $\text{KHSO}_3$ -Lösung, neben Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* 31, 1863; vgl. auch MÜLLER, *B.* 6, 1442). Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol (MÜLLER). Durch Reduction des Sulfonsäurepropionaldehydes mit Kaliumamalgam (MÜLLER, MARCKWALD, FRAHNE). — Syrup. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{S} \cdot \text{K}$ . Blättchen aus 90%igem Alkohol. Zerfiesslich.

### 4. \* Derivate der Butylalkohole (*S.* 381).

\***Butanolsulfonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{S}$  (*S.* 381). 2) **2-Methylpropanol(2)-Sulfonsäure(1)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 5 g Bromtrimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  mit 25 cem einer gesättigten Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (GARZINO, *J.* 1889, 1327). —  $\text{Na} \cdot \text{A}$ . Glänzende Blättchen (aus Alkohol).

### 6. \* Derivate der Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (*S.* 381).

3) **2-Methylpentanol(4)-Disulfosäure(2,4)**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_3\text{H})(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  s. *Spl.* zu *S.* 1008 bei Mesityloxyd.

**7. Sulfonsäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bildet sich aus Coaksofengas beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Druck (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 56, 261). — Weisse, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. — Salze: Die Alkalisalze schäumen mit Wasser, emulgiren Fette und lösen Phenole zu neutralen Lösungen.  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S} \cdot \text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weisse Nadelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. —  $\text{Na} \cdot \text{A} + 6\text{H}_2\text{O}$  Seidenglänzende Schuppen aus Wasser. — Die Erdalkalimetallsalze sind in

kaltm Wasser schwer löslich und krystallisiren in Nadeln aus heissem Wasser. —  $\text{Ca}.\bar{\text{A}}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Die Schwermetallsalze sind in Wasser sehr wenig löslich. —  $\text{Fe}.\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Farblos, färbt sich bald gelb. —  $\text{Cu}.\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Bläulich.

## VIII. \*Selen- und Tellur-Derivate (S. 382—384).

### A. \*Selenide und Telluride (S. 382—383).

#### 2. \*Aethylselenverbindungen (S. 382).

\*Aethylselenid  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Se} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  (S. 382). Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* 24 II, 398. Bei der Einwirkung von Silberacetat auf Aethylselenidbromid entsteht Triäthylseleninbromid (CARRARA, *G.* 24 II, 177).

\*Aethyldiselenid  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Se}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2$  (S. 382). Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* 24 II, 398.

## IX. \*Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff (S. 384—537).

### A. \*Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (Fettsäuren) (S. 384—498).

*Dampfspannkraft der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$* : G. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel 1893. — { *Bestimmung der Affinitätsgrößen der Säuren* (S. 387): LELLMANN, SCHLIEHMANN, *A.* 270, 208; } 274, 150. — *Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit der Säuren*: MAGNANINI, *G.* 23 I, 197.

Die *Elektrolyse der Kaliumsalze* in wässriger angesauerter Lösung erfolgt nach den Gleichungen: 1.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H} = 2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . 2.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H} + \text{O}$ . 3.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 = \text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2} + 2\text{CO}_2$ . 4.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2.\text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{CO}_2$ . 5.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 + \text{O} = 2\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ . Vgl. PETERSEN, *C.* 1897 II, 518. — Unter den Endproducten der *Einwirkung von trockenem Jod auf trockene Silbersalze*  $\text{R}.\text{CO}.\text{OAg}$  befinden sich die Ester  $\text{R}.\text{CO}.\text{O}.\text{R}$  (SIMONINI, *M.* 14, 86); es entsteht also Methylacetat aus essigsäurem Silber, Propylbutyrat aus buttersäurem Silber u. s. w.

Versuche über das *Sieden* und die *Krystallisationsbedingungen* der Lösungen von Alkalisalzen der höheren Fettsäuren und Oelsäuren (*Seifenlösungen*): vgl. KRAFFT, *B.* 32, 1584, 1596. — Ueber *Regelmässigkeiten* im *Krystallwassergehalt* der Calciumsalze: vgl. SALZER, *C.* 1899 I, 162. — *Löslichkeit der Calcium- und Silber-Salze der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$* : LIEBEN, *M.* 15, 404.

*Quantitative Bestimmung organischer Säuren, gasvolumetrisch*: KUX, *Fr.* 32, 129.

*Trennung homologer Fettsäuren*: vgl. WECHSLER, *M.* 14, 464; CROSSLEY, *Soc.* 71, 580; HOLTZMANN, *Ar.* 236, 426.

*Säureester*. *Darst.* Statt das Gemisch von Alkohol und Säure mit  $\text{HCl}$  zu sättigen, ist es vortheilhafter, die Säure mit absolutem Alkohol zu erhitzen, der 3% gasförmigen Chlorwasserstoff enthält (FISCHER, SPEIER, *B.* 28, 3253). Noch bequemer ist die Anwendung von (5—10%) Vitriolöl, statt der Salzsäure (F., Sp.).

*Methylester* entstehen beim Zusammenbringen der Säuren mit Diazomethan (PECHMANN, *B.* 28, 857):  $\text{R}.\text{COOH} + \text{CH}_3\text{N}_2 = \text{R}.\text{CO}_2.\text{CH}_3 + \text{N}_2$ .

*Mehrwertige Alkohole* werden durch Säurechloride bei Gegenwart von Pyridin leicht acylyrt; die Methode gestattet auch die Darstellung von partiell acylyrten Verbindungen (EINHORN, HOLLAND, *A.* 301, 95).

Bildung von Estern *tertiärer Alkohole* aus  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  Säuren und  $\text{ZnCl}_2$  s. S. 70.

Zur *Theorie der Esterbildung* vgl.: WEGSCHEIDER, *M.* 16, 130; PETERSEN, *Ph. Ch.* 16, 386; GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 3226; 29, 2208.

\**Esterbildung substituierter Essigsäuren*. Bei dem Vergleich der Geschwindigkeit, mit welcher substituirte Essigsäuren in Gegenwart von Salzsäure (katalytisches Verfahren) esterifizirt werden, zeigen sich ganz andere Verhältnisse, als bei dem autokatalytischen Verfahren, auf das sich die \*Untersuchungen von MENSCHUTKIN (S. 389—391) beziehen. Alle substituirten Essigsäuren zeigen hierbei nämlich kleinere Esterificationsconstanten, als die Essigsäure selbst. Nur die Constitution der Säure (nicht ihre Acidität) erweist sich von Einfluss, und zwar anscheinend in dem Sinne, dass die Substituenten die Esterbildung um so mehr hindern, je grösser und je zahlreicher sie sind. Die Gesetzmässigkeit,

dass die Esterification der trisubstituirten Essigsäuren schwerer erfolgt als diejenige der di- und monosubstituirten Säuren, gilt indes nur für den Fall der Gleichartigkeit der Substituenten; dagegen hat z. B. Trimethyllessigsäure eine grössere Esterificationsconstante als Dichlor- oder Diphenyl-Essigsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 467).

*Geschwindigkeit der Esterbildung von halogensubstituirten Essigsäuren:* LICHTY, *C.* 1895 I, 523; 1896 II, 470; WARDER, *C.* 1897 I, 152.

Für die *Geschwindigkeitsconstanten*  $k$  der Esterbildung und  $k'$  der Esterverseifung findet man die gleichen Werthe, ob man von der Esterbildung oder von der Esterverseifung ausgeht: KNOBLAUCH, *Ph. Ch.* 22, 268.

*Geschwindigkeit der Verseifung durch HCl und KOH:* DYKEN, *R.* 14, 106. {Einfluss verschiedener Basen (Natron, Baryt) und der Temperatur auf die Verseifung von Estern: REICHER, *A.* 232, 103; HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 13, 561. {Mathematische Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester durch Natronlauge: WARDER, *Am.* 5, 340; HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 13, 493; LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* 15, 389.

*Einfluss des Druckes auf die Verseifung von Methylacetat durch starke und schwache Säuren und Basen:* BOGOJAWLENSKY, TAMMANN, *Ph. Ch.* 23, 13.

*Elektrische Leitfähigkeit der Ester:* BARTOLI, *G.* 24 II, 156.

*Physiologische Wirkung der Ester:* vgl. VOGEL, *Pflüger's Archiv* 67, 141.

**I. \* Ameisensäure**  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (*S.* 392—398). V. Ueber das Vorkommen im Pflanzenreiche vgl. LIEBEN, *M.* 19, 333. — B. Bei der Destillation von Kohlenhydraten mit verdünnten Säuren: vgl. LIEBEN, *M.* 19, 347. Aus CO und  $\text{H}_2\text{O}$  oder aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mittels der dunkeln elektrischen Entladung (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 136; vgl. HEMPTINNE, *C.* 1897 II, 1044). Ammoniumformiat entsteht beim Durchleiten von CO und  $\text{NH}_3$  durch mit porösen Körpern gefüllte, auf 80—150° erhitze Röhren (DE LAMBILLY, D.R.P. 78573; *B.* 28 Ref., 308). Durch Einwirkung von Alkalien auf Acetaldehydsulfosäure, neben Methionsäure (SCHRÖTER, *B.* 31, 2190). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). — *Darst.* Rauchende Schwefelsäure wird mit Acetylen gesättigt, mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser oder Kalkmilch im Ueberschuss gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich Baryumsulfat und Baryummethionat aus, in der Lösung ist ameisen-saures Baryum enthalten (SCHRÖTER, *A.* 303, 131). {Um concentrirte Ameisensäure zu erhalten, destillirt man die käufliche Säure im Vacuum bei höchstens 75° mit} weniger Vitriolöl, als erforderlich wäre, um mit dem vorhandenen Wasser das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  zu bilden {MAQUENNE, *Bl.* 50, 672}. — Darstellung von Formiaten: Durch Einwirkung von CO auf erhitztes Alkali (bezw. auf alkalische Erde) unter erhöhtem Druck: GOLDSCHMIDT, D.R.P. 86419; *B.* 29 Ref., 461.

Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 33.

Specificsches Gewicht der wässerigen Ameisensäure:

Gewichtsprocente Ameisensäure	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Gewichtsprocente Ameisensäure	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>
10,00 %	1,0247	60,00 %	1,1425
20,00 „	1,0489	70,00 „	1,1656
30,00 „	1,0730	80,00 „	1,1861
40,00 „	1,0964	90,00 „	1,2045
50,00 „	1,1208		

(RICHARDSON, ALLAIRE, *Am.* 19, 150). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 591. — Mol. Verbrennungswärme = 61,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 137). — Kryoskopisches Verhalten in Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 64. — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. — Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564.

Elektrolyse: PETERSEN, *C.* 1897 II, 518. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 292. Ameisensäure zersetzt sich beim Erhitzen auf 150—160° unter Abspaltung von CO (ENOLER, GRIMM, *B.* 30, 2921). Liefert beim Erhitzen mit  $\alpha$ -alkylirten Hydroxylaminen Aether der Formhydroxamsäure (NEF, BIDDLE, *B.* 31, 2721).

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure. Bestimmung kleiner Mengen: NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 839. — Bestimmung in Gegenwart von Essigsäure: {Man erwärmt . . . Sublimatlösung . . . (SCALA, *G.* 20, 394; vgl. LIEBEN, *M.* 14, 753). — Man übersättigt die saure Lösung mit Soda und titirt mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (LIEBEN, *M.* 14, 747; vgl. JONES, *Am.* 17, 540):  $3\text{K} \cdot \text{CHO}_2 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . —

10 ccm einer hinreichend verdünnten Lösung (bei reichem Gehalt an Essigsäure und geringem Gehalt an Ameisensäure muss auf 20—30%ige Lösung, bei grösserem Gehalt an Ameisensäure auf 2%ige Lösung verdünnt werden) werden mit 20—30 ccm einer 20%igen Mercuriacetatlösung und 70 ccm  $H_2O$  gekocht. Das nach dem Abkühlen ausfallende Mercurioacetat wird nach dem Trocknen in  $HNO_3$  gelöst, durch Kochsalz Mercurchlorid ausgefällt, welches nun getrocknet und gewogen wird. Das Gewicht des Mercurchlorids, multiplicirt mit 0,0976, giebt das Gewicht der vorhandenen Menge Ameisensäure an (LEYS, *Bl.* [3] 19, 472).

Salze. Brechungsvermögen: GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* 71, 824. — \*  $NH_4.CHO_2$ . Molekulare Verbrennungswärme 129,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). — Hydroxylaminsalz  $NH_3O.CH_2O_2$ . B. Aus ameisen-saurcm Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEW, *Ж.* 31, 377; *C.* 1899 II, 32). In Wasser leicht lösliche Nadeln. — \*  $Na.A + H_2O$ . Krystallisirt mit  $4H_2O$  in langen, orthorhombischen Nadeln (COLSON, *Bl.* [3] 17, 165). — \*  $Sr.A_2 + 2H_2O$ . Krystallisirt oberhalb  $71,9^\circ$  wasserfrei. Isomorphe mit den Formiaten des Ce, Ba und Pb: PLATHAN, *C.* 1898 II, 1009. — \*  $Ba.A_2$ . 100 g absoluten Alkohols lösen 0,0063 g wasserfreies Salz (HAERLAND, *Fr.* 38, 221). — \* Zn-Salz. Unlöslich in absolutem Alkohol; dadurch geeignet zur Trennung von den Zinksalzen der homologen Säuren. —  $Cr(CHO_2)_2 \cdot 2[Cr(CHO_2)_2OH] + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelgrüne Nadelchen (HÄUSSERMANN, *J. pr.* [2] 50, 383). —  $Cu(NH_3)_2Cl.CHO_2$ . Darst. Man leitet Ammoniak in die mit 2 g Salmiak versetzte kochende alkoholische Lösung von 3 g Kupferformiat (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* 17, 146). Blaue Prismen. —  $Cu(NH_3)_2Br.CHO_2$ . Blaue Nadeln (RICHARDS, SHAW, *Am.* 15, 648).

1. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (*S.* 395—397).

\* Methyl ester  $C_2H_4O_2 = CHO_2.CH_3$  (*S.* 395).  $K_p$ :  $31,8^\circ$ .  $D_4^0$ : 1,0031.  $D^{11,5}_4$ : 0,98597. Ausdehnung, Dampf-tension, kritische Temperatur: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1196. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 159. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 685.

\* Aethyl ester  $C_3H_6O_2 = CHO_2.C_2H_5$  (*S.* 395—396).  $D_4^0$ : 0,94801. Kritische Temperatur; spec. Gewicht und Dampf-tension bei verschiedenen Temperaturen: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1203. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 276. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 295. Wird bei  $300^\circ$  in  $CO$ ,  $CO_2$ , Aethylen, Wasserstoff und Wasser gespalten (ENGLER, GRIMM, *B.* 30, 2921). Natrium wirkt auf eine Lösung in absolutem Aether nach der Gleichung ein:  $CHO_2.C_2H_5 + Na = Na.CO_2.C_2H_5 + H = Na.OC_2H_5 + CO + H$  (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 581).

\* Propyl ester  $C_4H_8O_2 = CHO_2.C_3H_7$  (*S.* 396). 1) \* Normalpropyl ester (*S.* 396).  $D_4^0$ : 0,92868.  $D^{16,65}_4$ : 1,90950. Kritische Temperatur, Dampf-tension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1212. Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

\* Butyl ester  $C_5H_{10}O_2 = CHO_2.C_4H_9$  (*S.* 396). 2) \* Isobutyl ester (*S.* 396). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

\* Amyl ester  $C_6H_{12}O_2 = CHO_2.C_5H_{11}$  (*S.* 396). 2) \* Isoamyl ester (*S.* 396). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Zersetzt sich bei  $300^\circ$  in  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_5H_{10}$ , Wasserstoff und Wasser (ENGLER, GRIMM, *B.* 30, 2921).

3) Dimethyläthylcarbinol ester  $CHO_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$ . B. Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Ameisensäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 25, 446). — Flüssig.  $K_p$ :  $112—113^\circ$ .  $D_4^0$ : 0,9086.  $D^{15}$ : 0,8961.

4) Methyläthylcarbinol ester  $CHO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$ . Brechungs- und Drehungsvermögen s. GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 279.

2. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$  (*S.* 397).

Crotylformiat  $C_5H_8O_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.O.CO.H$ . Stechend riechende Flüssigkeit.  $K_p$ :  $108—109^\circ$ .  $D_4^0$ : 0,9301 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 248).

**2. \* Essigsäure**  $C_2H_4O_2 = CH_3COOH$  (S. 398—418). V. In kleinen Mengen in grünen Pflanzentheilen, Baumbllättern, Gras u. s. w. (LIEBEN, M. 19, 333). — B. Bildung von Essigsäure aus Kohlehydraten: CROSS, BEVAN, B. 26, 594. Entsteht in sehr geringer Menge bei Einwirkung von Glimmlichtentladung auf ein Gemisch von  $C_2H_2$  und O (MIXTER, C. 1897 II, 404). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, C. 1898 I, 440). Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, B. 30, 1863).

Essiggährung. Ueber die Essigsäurebakterien: vgl. BEIJERINCK, HOYER, C. 1899 I, 854.

D<sup>15</sup>: 1,0515. D<sup>50</sup>: 1,0064. Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Dampftension der Essigsäure: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 35. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 591. Die abnorme Gefrierpunktserniedrigung in Benzol rührt nicht von der Bildung fester Lösungen her (BECKMANN, Ph. Ch. 22, 610). Molekulare Verbrennungswärme: 209,4 Cal. (BERTHELOT, MATIONON, A. ch. [6] 27, 318). Magnetisches Drehungsvermögen: 2,53 bei 21° (PERKIN, Soc. 69, 1236). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÜLLER, Ph. Ch. 13, 392. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309.

Gefrierpunkte von Mischungen zwischen Essigsäure und Wasser bei einem Gehalt von

10,33 % Wasser	+ 2,95°
16,38 „ „	— 3,94°
24,56 „ „	— 12,80°
29,97 „ „	— 18,10°
36,57 „ „	— 23,87°
40,00 „ „	— 26,57°
44,14 „ „	— 24,32°
52,97 „ „	— 19,30°
61,73 „ „	— 14,70°
74,60 „ „	— 8,98°
90,09 „ „	— 3,20°

(DE COPPET, A. ch. [7] 16, 275; 18, 142; vgl. DAHMS, A. ch. [7] 18, 140.)

Bei Elektrolyse von essigsäurem Kalium in saurer wässriger Lösung entstehen als Nebenproducte Aethylacetat und Aethylen (PETERSEN, C. 1897 II, 518). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 682. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 292.

S. 399, Z. 5 v. u. statt: „CH<sub>4</sub>“ lies: „C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>“.

Essigsäure reducirt bei langem Kochen beträchtliche Mengen von Chromsäure zu Chromoxydacetat (BASSETT, Ch. N. 79, 157). Durch Erhitzen von essigsäurem Natrium mit Quecksilberoxyd und Alkali bildet sich Oxydimercuriessigsäure und ein Polymerisationsproduct derselben, während mit HgJ<sub>2</sub> eine Verbindung JHg(OHg<sub>2</sub>)C.COONa erhalten wird (s. Spl. zu S. 1526) (HOFMANN, B. 32, 875). — Esterificationsconstante: SUBBOROGH, LLOYD, Soc. 75, 474.

Quantitative Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure: HABERLAND, Fr. 38, 217.

Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen. Alle Acetylproducte lassen sich durch mässig verdünnte Schwefelsäure (von 66% bis 33%) verseifen, indem sie beim Erwärmen sich in derselben lösen und dabei die Essigsäure völlig abspalten. Oxydation der Substanz — kenntlich an dem Auftreten von schwefiger Säure — kann durch entsprechende Verdünnung der Schwefelsäure vermieden werden. Bei schwefelhaltigen Verbindungen füge man vor dem Zugeben der Schwefelsäure festes Cadmiumsulfat, bei halogenhaltigen Silbersulfat hinzu. Nach erfolgter Verseifung — man verwendet 0,2—0,4 g Substanz und 3 ccm 66% iger Schwefelsäure, die eventuell noch mit dem gleichen Volumen H<sub>2</sub>O verdünnt wird, — lässt man erkalten, setzt zur Bindung der Schwefelsäure 20 ccm einer Lösung von primärem Natriumphosphat hinzu, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g krystallisiertes secundäres Natriumphosphat enthält, und destillirt dann im Vacuum die gebildete Essigsäure ab, die man durch Titiren bestimmt. Um sich von der völligen Verseifung zu überzeugen, prüft man durch nochmaliges Erhitzen mit Schwefelsäure, Versetzen mit Natriumphosphat und Destillation auf Essigsäure (WENZEL, M. 18, 659).

Salze: \* Li.Ä + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 248). — Na.Ä + NaO.Ä + H<sub>2</sub>O (TAFEL, B. 27, 824). — \* Na.Ä + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 242). — \* Na.Ä + 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (BERTHELOT, A. ch. [4] 30, 528; LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 241). — Wasserfreies Natriumacetat: Grobblättrige, krystallinische Masse. Schmelzp.: 319° (SCHAFFGOTSCH, J. 1857, 18). D: 1,421 (BOEDEKER, J. 1860, 17). — \* K.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: Schmelzp.: 292° (SCH.). — \* K.Ä + 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. D: 1,47 (LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 246).

S. 401, Z. 27—26 v. u. streiche den Satz: „Wird zuweilen, in der Kälte, ...; vgl. Smit“.

\*  $Ba.(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ . Krystallisirt bei ca.  $10^\circ$  in monoklinen Krystallen mit  $3H_2O$ , bei  $15-20^\circ$  mit  $1H_2O$  (HOLZMANN, *Ar.* 236, 412). 100 g absoluten Alkohols lösen 0,0385 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* 38, 221). — \*  $Hg_2.A_3$ . Bildungswärme: VARET, *A. ch.* [7] 8, 136). —  $NH_3.A$ . Pulver, erhalten aus Ammoniumacetat und gelbem  $HgO$  (BALESTRA, *G.* 22 II, 563). Aus Quecksilberacetat und Ammoniak erhielt BALESTRA zerfließliche Prismen  $NH_3.A + 3NH_4.A + H_2O$ .

Doppelsalze der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien. B. Durch Vermischen einer etwa  $25\%$ igen Lösung von basischem Thonerdeacetat der Formel  $Al_2(CH_3COO)_4(OH)_2$  mit einer gleichwerthigen Menge eines Alkaliacetats (Natrium-, Kalium-, Ammoniumacetats):  $Al_2(CH_3COO)_4(OH)_2 + CH_3COONa = Al_2Na(CH_3COO)_2(OH)_2$ . Leicht löslich und haltbar (ATHENSTÄDT, D.R.P. 94851, *C.* 1898 I, 540). — \*  $Tl.A + C_2H_4O_2$ . Schmelzp.:  $64^\circ$  (LESCEOEUR, *A. ch.* [6] 28, 249). — Thoriumsals  $(HO)_2Th(CH_3COO)_2 + H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren (HABER, *M.* 18, 690).

\* Bleizucker  $Pb.(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ . Brechungsquotient: GHIRA, *G.* 24 I, 320. —  $Pb.A_4$ . Monokline (*Soc.* 69, 215) Krystalle, erhalten durch Eintragen von Mennige in heissen Eisessig (HUTCHINSON, POLLARD, *Soc.* 69, 212). Fängt bei  $175^\circ$  zu schmelzen an. Wird durch Wasser in  $PbO_2$  und Essigsäure zerlegt. Leicht löslich in heissem Eisessig (ohne Zersetzung). Leicht löslich in  $CHCl_3$ .  $D^{16^\circ}$ : 2,228.

\* Chromiacetat  $Cr(C_2H_3O_2)_3$  (RECOURA, *C. r.* 129, 158, 209). Existirt in vier isomeren Formen. Das normale Salz ist grün und in wässriger Lösung sehr unbeständig. Schon nach einer halben Stunde beginnt die Umwandlung in die „anormalen“ Salze, in denen das Chromhydroxyd nicht mehr durch Natron fällbar ist. Die erste Phase ist in einigen Stunden vollendet, wobei die Lösung eine violette Farbe angenommen hat. Das jetzt in Lösung befindliche Salz enthält von den drei Essigsäureresten nur noch zwei in solcher Form, dass sie hinzugefügtes Alkali neutralisieren. Die zweite Phase der Umwandlung ist von einer Aenderung des violetten Farbentones der Lösung begleitet und in etwa zehn Tagen vollendet. Das dann in Lösung befindliche Salz besitzt nur noch einen reactionsfähigen Essigsäurerest. Das Gleiche gilt vom Product der dritten Umwandlungsphase, die sich in etwa einem Jahre vollzieht, und bei der die Farbe der Lösung wieder in grün übergeht. — Normales Chromiacetat  $Cr(C_2H_3O_2)_3.5H_2O$ . Erhalten in wässriger Lösung durch Umsetzen äquivalenter Mengen des violetten Chromisulfats mit Baryumacetat oder durch Lösen frisch gefällten Chromhydroxyds in der äquivalenten Menge Essigsäure. Graulichfarbendes Pulver. Unlöslich in Essigsäure, löslich in Wasser zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. — Anormales violettes einsäuriges Chromiacetat  $Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O =$  Chrommonoessigsäure  $(Cr(C_2H_3O_2)_2)C_2H_4O_2?$  Durch freiwilliges Verdunstenlassen der violetten Lösung des Chromiacetats über  $H_2SO_4$  und Eisessig. Dünne, glänzende, durchsichtige, violette Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser zu einer violetten Flüssigkeit; verliert an der Luft langsam 1 Mol. Essigsäure.

\*  $FeA_3 + 2H_2O$ . Die Lösung von reinem Ferriacetat zersetzt sich bei mittleren Temperaturen sehr langsam nach der Gleichung:  $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2.C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$  (HERZ, *Z. a. Ch.* 20, 16).

\*  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ . Verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber allmählich bei  $100^\circ$ , wobei partielle Zersetzung stattfindet (FÖRSTER, *B.* 25, 3419). — \*  $Cu(NH_3)_2.(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ . Blaue Nadeln. Hält  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (F.). Krystallisirt aus starkem Alkohol wasserfrei in violetten Prismen oder Oktaedern. Leicht löslich in Wasser. —  $Cu(NH_3)_2Cl.A$ . Blaue Schuppen, erhalten aus  $CuCl_2$ , Essigsäure, überschüssigem  $NH_3$  und Alkohol (RICHARDS, SHAW, *Am.* 15, 645). Wird durch Wasser zersetzt. —  $Cu(NH_3)_2Cl.A + 3NH_4.A + 7H_2O$ . Glänzende, blaue Krystalle, erhalten durch Lösen von  $CuCl_2$  in starkem überschüssigem, concentrirtem  $NH_3$  und Neutralisiren mit Essigsäure (R., SH.). Löst sich unzersetzt in wenig Wasser, wird aber durch viel Wasser zersetzt. —  $CuCl_2 + 2NH_4.A$ . Grüne Würfel (R., SH.). — \*  $Cu(NH_3)_2Br.A$ . *Darst.* Man löst 5 g  $CuBr_2$ , vermischt mit 10 cem Alkohol, in concentrirtem  $NH_3$ , fügt 60—70 cem Alkohol und 16 cem concentrirte Essigsäure hinzu (R., SH.). Grosse, tiefblaue Krystalle, welche von Wasser in  $NH_4Br$ ,  $NH_4.C_2H_3O_2$  und  $Cu(OH)_2$  zersetzt werden. Sehr wenig löslich in Alkohol. —  $Cu(NH_3)_2Br.A + H_2O$ . Glänzende, blaue Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* 17, 148). —  $Cu(NH_3)_2J.A$ . *Darst.* Man versetzt die Lösung von 12 g Kupferacetat in 50 cem Ammoniak (D: 0,9) mit 30 cem Essigsäure (von  $57\%$ ), 6 g  $NH_4J$  und 50 cem Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade (RICHARDS, OENSLAOFER, *Am.* 17, 298). Tiefblaue, glänzende Prismen. —  $Cu_2(NH_3)_{16}J.A_{15}$ . Schwarze, hexagonale Krystalle (R., O.). —  $Cu_2(NH_4).A_5 + H_2O = 2Cu.A_2 + NH_4.A + H_2O$ . Bläulichgrüne Kryställchen (R., O.).

\*  $Ag.C_2H_3O_2$ . 100 g Wasser lösen bei  $20^\circ$  1,0351, bei  $25^\circ$  1,1224, bei  $30^\circ$  1,2132 g Salz. Molekulare Lösungswärme: —4613 Cal. (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 25, 93).

1) \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  (S. 407—411).

\* **Methylester**  $C_3H_6O_2 = C_2H_5O_2 \cdot CH_3$  (S. 407). Schmelzpt.:  $-101,2^\circ$ . Kp:  $+32^\circ - 33^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, B. 32, 1821). Kp:  $57,1^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,95931.  $D^{14,3}_4$ : 0,94103. Kritische Temperatur, Dampffension: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1208. Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Latente Verdampfungswärme: 113,86 Cal. (JAHN, Ph. Ch. II, 790). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 159. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 314; LÖWE, W. 66, 394; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 685. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 295.

\* **Aethylester**  $C_4H_8O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 407—408). B. Wurde in kleiner Menge bei einem Versuch erhalten, bei welchem Blut, mit Rohrzucker gesättigt,  $^{5/4}$  Jahre stehen blieb und Zersetzung durch Schimmelpilze erfolgte (SALKOWSKY, H. 27, 316). — Schmelzpt.:  $-83,8^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, B. 32, 1821).  $D^{25}$ : 0,89156 (LINERBARGER, Am. 18, 438).  $D_4^{20}$ : 0,92436.  $D^{18,15}_4$ : 0,90286. Kritische Temperatur: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1219. Spec. Gew. und Dampffension bei verschiedenen Temperaturen: (Y., Th.) Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 276. Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Latente Verdampfungswärme: 102,14 Cal. (JAHN, Ph. Ch. II, 790). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 161. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 314; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LÖWE, W. 66, 394. Beim Erhitzen mit 2 Atom-Gew. Brom auf  $150^\circ$  entsteht unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff Bromäthyl und Monobromessigsäure, aber nicht Bromessigester in merklicher Menge (EPSTEIN, C. r. 124, 689). Mit Natrium und  $CS_2$  entsteht Thiorufinsäuretriäthylester (vgl. EMMERLING, B. 28, 2882).

\* **Trichloräthylester**  $C_2H_3O_2Cl_3$ . 1) \* **2,2,2-Ester**  $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 408). Bei der Behandlung mit Zinkspähnen in Alkohol entsteht unsymmetrisches Dichloräthylen und ein Gas (wahrscheinlich Vinylchlorid) (FAWORSKY, JOCITSCH, Z. 30, 998; C. 1899 I, 777).

**Nitroäthylester**  $C_4H_7O_4N = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Nitroäthylalkohol und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HENRY, C. 1899 I, 1154). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ :  $118-119^\circ$ .  $D^{11}$ : 1,2132.

**2-Brom-2-Nitroäthylester**  $C_4H_6O_4NBr = C_2H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot NO_2$ . B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrobromäthanol (MAAS, C. 1899 I, 179). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{56}$ :  $138-142^\circ$ .  $D^{11}$ : 1,958.

\* **Propylester**  $C_5H_{10}O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_3H_7$  (S. 408—409). 1) \* **Normalpropylester** (S. 408). Kp:  $101,6^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,91016.  $D^{17,6}_4$ : 0,89082. Kritische Temperatur, Dampffension: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 314; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LÖWE, W. 66, 394.

**3-Jodpropylester**  $C_5H_9O_3J = CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . B. Aus dem Acetat des Trimethylenchlorhydrins durch Jodnatrium in Methylalkohol (HENRY, C. 1897 II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack.  $Kp_{33-40}$ :  $112-115^\circ$ .  $Kp_{57}$ :  $207-210^\circ$ .  $D^{13}$ : 2,112.

**3-Nitropropylester**  $C_5H_9O_4N = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . B. Aus dem Acetat des Trimethylenjodhydrins durch Einwirkung von  $AgNO_2$  (HENRY, C. 1897 II, 337) — Farbloses, dickliches Oel von schwachem Geruch und stechendem Geschmack.  $Kp_{35}$ :  $140^\circ$  bis  $142^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,191. Unlöslich in Wasser.

2) \* **Isopropylester** (S. 409).

**1-Nitropropanol(2)-Ester**  $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . Flüssig.  $D^{15}$ : 1,1670 (HENRY, Bl. [3] 13, 1000).

**1-Brom-1-Nitropropanol(2)-Ester**  $C_5H_9O_4NBr = CH_3 \cdot CH(C_2H_5O) \cdot CHBr \cdot NO_2$ . B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrobromisopropylalkohol (MAAS, C. 1899 I, 179). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $Kp_{43}$ :  $139-141^\circ$ .  $D^{11}$ : 1,820.

\* **Butylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_3H_7O_2 \cdot C_3H_7$  (S. 409). 1) \* **Normalbutylester** (S. 409). Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LÖWE, W. 66, 394.

**2-Nitrobutanol(1)-Ester**  $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . B. Aus Nitrobutylalkohol und Essigsäureanhydrid (PAUWELS, C. 1898 I, 193). — Flüssig.  $Kp_{35}$ :  $130^\circ$ .  $D^{21}$ : 1,0807.

2) \* **Isobutylester** (S. 409). Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 314; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LÖWE, W. 66, 394.

4) \* **Trimethylcarbinolester** (S. 409). B. Entsteht durch Zusammenbringen von (condensirtem) Methylpropylen mit Eisessig und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Z.* 25, 451).

\* **Amylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_2H_5O_2.C_5H_{11}$  (S. 409—410). 2) \* **Isoamylester** (S. 409). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 166. Dielektricitätsconstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; LÖWE, *W.* 66, 394.

3) \* **Nitro-2-Methylbutanol(4)-Ester**  $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH.CH(NO_2).CH_2.O.C_2H_5O$ . B. Aus  $\beta$ -Nitroisobutylcarbinol und Essigsäureanhydrid (SHAW, *C.* 1898 I, 439). — Flüssig.  $Kp_{35}$ : 159—168°.  $D^{13}$ : 1,0896.

3) \* **Trimethyläthylester (Dimethopropylester)**  $C_2H_5O_2.CH_2.C(CH_3)_3$  (S. 409). Flüssig. Kp: 126°.  $D^{20}$ : 0,86453 (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 366).

4) \* **Methyläthylcarbincarbinolester**  $C_2H_5O_2.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$  (aus optisch activem Amylalkohol von  $[\alpha]_D: -4,4^\circ$ ) (S. 409).  $n_D^{20}$ : 1,4012.  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,53° (GUYE, CHAVANNE, *Bt.* [3] 15, 280).

8) \* **Dimethyläthylcarbinolester**  $C_2H_5O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$  (S. 410). B. Beim Zusammenbringen von 25 g Trimethyläthylem mit 22 g Eisessig und 5 g  $ZnCl_2$  bilden sich Krystalle  $C_2H_5O_2.C_5H_{11} + 2ZnCl_2 + C_2H_4O_2$ , aus denen Wasser Essigsäure-Dimethyläthylcarbinolester abscheidet (KONDAKOW, *Z.* 25, 442).

\* **Heptylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_2H_5O_2.C_7H_{15}$  (S. 410). 3) \* **Methylpentylcarbinolester** (S. 410). B. Aus Hepten(1) und Eisessig bei 200° (BÉHAL, DESOREZ, *B.* 25 Ref., 463).

\* **Oktylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5O_2.C_8H_{17}$  (S. 410). 3) \* **Methylhexylcarbinolester** (aus Ricinusöl) (S. 410). B. Aus 1 Mol.-Gew. Caprylen und 5 Mol.-Gew. Eisessig bei 300° (BÉHAL, DESOREZ, *B.* 25 Ref., 463).

\* **Dekylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_5O_2.C_{10}H_{21}$  (S. 411). 3) **Diamylester**.  $Kp_{50}$ : 132° bis 133°. Kp: 218—220° (corr.).  $D^{20}$ : 0,8701 (GÜEBET, *C. r.* 128, 1003).

**Pentadekylester**  $C_{17}H_{34}O_2 = C_2H_5O_2.C_{15}H_{31}$ . Wachsartig. Schmelzp.: 10—11°.  $Kp_{70}$ : 230° (PANIC, *M.* 15, 13).

\* **Cetylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_2H_5O_2.C_{16}H_{33}$  (S. 411). Molekulare Verbrennungswärme: 2720,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421).

\* **Cerylester** (S. 411)  $C_{26}H_{52}O_2 = C_2H_5O_2.C_{24}H_{51}$ . B. Aus Cerylalkohol und Essigsäureanhydrid (HENRIQUES, *B.* 30, 1418). — Krystalle aus Benzin. Schmelzp.: 63,5°.

\* **Myricylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = C_2H_5O_2.C_{30}H_{61}$  (S. 411). Schmelzp.: 73° (GASCARD, Privatmittheilung).

## 2) \* Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (S. 411—412).

\* **Bromallylester**  $C_5H_9O_2Br$ . 1) \* **3-Bromderivat**  $C_2H_5O_2.CH_2.CH:CHBr$  (S. 412).  $Kp_{760}$ : 175—177° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 245).

2) **2-Bromderivat**  $C_5H_9O_2.CH_2.CBr:CH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Epidibromhydrin und Kaliumacetat (LESPIEAU). — Flüssigkeit.  $Kp_{765}$ : 157—158°.

**2,3-Dibromallylester**  $C_5H_8O_2Br_2 = C_2H_5O_2.CH_2.CBr:CHBr$ . Flüssig.  $Kp_{20}$ : 106° bis 109° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 261).

**Crotylester**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.O.COCH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp.: 128—129°.  $D^{20}$ : 0,9338. Schwer löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 249).

**Allylcarbinolester**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5O_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ .  $Kp_{750}$ : 125° (WAGNER, *B.* 27, 2437).  $D^{20}$ : 0,934.

\* **Pentenylester**  $C_7H_{12}O_2 = C_2H_5O_2.C_5H_9$  (S. 412). S. 412, Z. 22 v. o. statt: „Methylisopropylcarbinolacetat“ lies: „Methylisopropenylcarbinolacetat“.

4) **Penten(2)-ol(5)-Ester**  $C_2H_5O_2.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$  (?). Flüssig. Kp: 145—146°.  $D^{20}$ : 0,8326 (DEMJANOW, *Z.* 25, 671).

5) **Methylallylcarbinolacetat**  $C_5H_9.CH(CH_3).O.C_2H_5O$ .  $Kp_{745}$ : 133°.  $D^{20}$ : 0,911.  $D^{20}$ : 0,891 (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* 27, 2434).

\* **Hexenylester**  $C_8H_{14}O_2 = C_2H_5O_2.C_6H_{11}$  (S. 412). 6) **Aethylallylcarbinolacetat**  $CH_2:CH.CH_2.CH(C_2H_5).O.C_2H_5O$ . Flüssig. Kp: 150—152°.  $D^{15}$ : 0,891 (FOURNIER, *Bt.* [3] 11, 125).

7) **Cyclohexanolacetat**  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \end{matrix} > CH.O.C_2H_5O$ . Oel. Kp: 175—177° (corr.) (BAEYER, *A.* 278, 99).

\* Acetate  $C_9H_{16}O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_7H_{13}$  (S. 412). 2) **Methyläthylallylcarbinolacetat**  $C_9H_{16}O_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_3H_5$ . Kp: 158—160°. D<sup>20</sup>: 0,8943. D<sup>20</sup>: 0,8798 (SAYTZEW, *Ж.* 24, 470).

3) **Isopropylallylcarbinolacetat**  $(CH_3)_2CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot C_3H_5$ . Flüssig. Kp: 160° bis 162°. D<sup>15</sup>: 0,891. n<sub>D</sub>: 1,423 (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 360).

4) **1-Methylcyclohexanol(3)-Acetat**,  $C_9H_{16}O_2 \cdot CH \begin{matrix} < CH_2 \cdot CH_3 \\ > CH_2 \\ CH_3 \cdot CH(CH_3) \end{matrix}$ . Fruchttähnlich riechende Flüssigkeit. Kp<sub>754</sub>: 193—194° (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 152).

\* Acetate  $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_8H_{15}$  (S. 412). 3) **Allylisobutylcarbinolacetat**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot C_3H_5$ . Flüssig. Kp: 179—181°. D<sup>15</sup>: 0,887. n<sub>D</sub>: 1,426 (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 361). Kp<sub>760</sub>: 178,5°. D<sup>0</sup>: 0,889. D<sup>20,5</sup>: 0,871 (WAGNER, *B.* 27, 2435).

4) **1,3-Dimethylcyclohexanol(5)-Acetat**  $C_9H_{16}O_2 \cdot CH \begin{matrix} < CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ > CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{matrix}$ . Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 201—202° (corr.). D<sup>21,0</sup>: 0,9226. n<sub>D</sub>: 1,4370 (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 162).

Acetat  $C_{11}H_{20}O_2$  der beiden Dihydroisoporphole  $C_2H_5O_2 \cdot C_9H_{17}$  s. S. 86.

\* Acetate  $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_{10}H_{18}$  (S. 412). 2) **Allylhexylcarbinolacetat**  $C_6H_{13} \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot C_3H_5$ . Flüssig. Kp: 222—224°. D<sup>15</sup>: 0,879. n<sub>D</sub>: 1,432 (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 361). Kp<sub>738,7</sub>: 224—225° (WAGNER, *B.* 27, 2436).

3) **Acetat des 1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanols(5)** s. S. 86.

4) **α-Dekanaphtylacetat**. *B.* Entsteht neben zwei Dekanaphtylenen beim Erhitzen von Chlor-α-Dekanaphten mit Natriumacetat und Eisessig auf 210° (SUBKOW, *Ж.* 25, 384). — Kp: 227—229°. D<sup>0</sup>: 0,9269.

5) **β-Dekanaphtylacetat**. *B.* Aus Chlor-β-Dekanaphten mit Natriumacetat und Eisessig bei 250° (RUDEWITSCH, *Ж.* 25, 387; 30, 596; *C.* 1899 I, 176.). — Kp: 237,5—239,5° (corr.). D<sup>0</sup>: 0,9323.

3. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$  (S. 412—413).

Brompropinolacetat  $C_5H_9O_2Br = CBr : C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dibrompropin  $CBr : C \cdot CH_2Br$  und Kaliumacetat (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 270). Kp<sub>12</sub>: 80—83°.

5. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$  (S. 413—414).

\* Aethylenglykoldiacetat  $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5O \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$  (S. 413). *B.* Durch 35-stdg. Kochen von 74 g Aethylbromid mit 80 g Natriumacetat und 200 g Eisessig (SEELIG, *D.R.P.* 41507; *Fydl.* I, 577).

*S. 413, Z. 27 v. u. statt: „A. ch. [3] 69, 328<sup>4</sup> lies: „A. ch. [3] 69, 338<sup>4</sup>“.*

\* Diacetate  $C_7H_{12}O_4$ . 1) \* **Propylenglykoldiacetat**  $CH_3 \cdot CH(C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5O$  (S. 413). *B.* Entsteht aus Allylacetat und Eisessig bei 280° (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 Ref., 463).

\* Diacetate  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_8(C_2H_5O)_2$  (S. 413).

*S. 413, Z. 1 v. u. statt: Bl. 31, 362<sup>4</sup> lies: „Bl. 41, 362<sup>4</sup>“.*

Dibrombutylenglykoldiacetat, **3,4-Dibrombutandiol(1,2)-Diacetat**  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5O$ . *B.* Aus  $C_4H_8(C_2H_5O)_2$  (Kp<sub>20</sub>: 110°) und Brom (GRINER, *Bl.* [3] 9, 219). — Schmelzp.: 87°.

Isomer mit dieser Verbindung ist das Dibrombutylenglykoldiacetat, welches aus Erythritdibromhydrin durch Essigsäureanhydrid entsteht (GRINER). — Schmelzp.: 133°.

Nitrosoisobutylglykol-Diacetat (Diacetat des 2-Nitroso-2-Methylpropan-diol(1,3))  $C_8H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO)CH_3$ . *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung und Oxydation des so erhaltenen (rohen) Diacetylhydroxylaminoisobutylglykol mit  $CrO_3$  (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 225). — Farblose, derbe Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 53° (corr.). Zersetzt sich über 140°. Mit blauer Farbe in Alkohol, Aether leicht löslich, schwieriger in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser. Der Dampf riecht intensiv stechend.

Nitroisobutylglykol-Diacetat (Diacetat des 2-Nitro-2-Methylpropan-diol(1,3))  $C_8H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2(CH_3)C \cdot NO_2$ . *B.* Durch Kochen von Nitroisobutylglykol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 224). — Derbe Nadeln. Schmelzp.: 27—28°. Kp<sub>20</sub>: 158°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol, weniger in Ligroin, kaum in Wasser.

\* Acetate  $C_9H_{16}O_4 = C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$  (S. 414). 1) \* **Trimethyläthylenglykoldiacetat**  $(CH_3)_3C(O.C_2H_3O).CH(CH_3).O.C_2H_3O$  (S. 414). B. Aus dem entsprechenden Glykol und Essigsäureanhydrid unter Erhitzen (SLAWINSKI, *Ж.* 30, 195; *C.* 1898 II, 544). — Flüssig. Kp: 198—202°.

2) \* **Dimethylpropandiol(1,3)-Diacetat**  $(CH_3)_2C(CH_2.O.C_2H_3O)_2$ . Oel. Kp: 85—86° (im Vacuum) (APEL, TOLLENS, A. 289, 40). Kp<sub>740</sub>: 212°. Kp<sub>26</sub>: 108° (JUST, M. 17, 79).

3) **Ester des 2-Aethylpropandiol(1,3)**. Diacetat des 2-Nitroso-2-Aethylpropandiol(1,3)  $C_9H_{15}O_5N = (CH_3.CO.O.CH_2)_2C(NO).C_2H_5$ . B. Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung und Oxydation des so entstandenen (rohen) Diacetylhydroxylamino-Aethylpropandiol mit  $CrO_3$  (PILOTY, RUFF, B. 31, 224). — Prismatische Blättchen aus Ligroin. Schmelztp.: 71—72° (corr.). Geschmolzen blau. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester mit schöner, blauer Farbe. Schwer löslich in Ligroin, verdünntem Methylalkohol, kaum löslich in Wasser; mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig; der Dampf riecht stechend.

Diacetat des 2-Nitro-2-Aethylpropandiol(1,3)  $C_9H_{15}O_6N = (CH_3CO.O.CH_2)_2C(NO_2).C_2H_5$ . B. Durch Kochen von Nitro-Aethylpropandiol mit Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, B. 31, 224). — Farb- und geruchlose Flüssigkeit, erstarrt nicht bei -10°. Kp<sub>25</sub>: 168°. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether.

\* Diacetate  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$  (S. 414). 4) **Pinakondiacetat, 2,3-Dimethylbutandiol(2,3)-Diacetat**  $(CH_3)_2C(O.C_2H_3O).C(O.C_2H_3O)(CH_3)_2$ . B. Bei einjährigem Stehen von wasserfreiem Pinakon mit Essigsäureanhydrid (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 455). — Krystalle. Schmelztp.: 65°. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

5) **2,2-Dimethylbutandiol(3,4)-Diacetat**  $(CH_3)_3C.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$ . Flüssig. Kp: 217—218° (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 475).

S. 414, Z. 17 v. o. statt: „Griner, thèse S. 73“ lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 377“.

\* Diacetate  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$  (S. 414). 4) **Oktandiol(4,5)-Diacetat, 2,3,6,7-Tetrabromderivat**  $C_{12}H_{18}O_4Br_4 = CH_3.CHBr.CHBr.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3)CHBr.CHBr.CH_3$ . B. Durch Acetyliren von Dipropenylglykoltetrabromid (CHARON, A. ch. [7] 17, 274). — Prismen (aus Alkohol). Schmelztp.: 141°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol.

**3,7-Dimethylnonandiol(2,8)-Diacetat**  $C_{15}H_{28}O_4 = CH_2[CH_2.CH(CH_3).CH(O.C_2H_3O).CH_3]_2$ . Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt an der Luft. Kp<sub>70</sub>: 202—204°. Kp<sub>110</sub>: 217—219° (KIPPINO, Soc. 63, 121).

#### 6. \* Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ (S. 414—415).

\* **Butindiacetat**  $C_8H_{12}O_4 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$  (S. 414). B. Aus  $\alpha$ -3,4-Dibrom-Buten(1)  $CH_3Br.CHBr.CH:CH_2$  (Schmelztp.: 53°) und Silberacetat bei 120° (GRINER, Bl. [3] 9, 218). — Kp<sub>20</sub>: 110°.

**Cyclopentandiol(1,2)-Diacetat**  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(O.CO.CH_2)_2$ . Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeuch. Kp: 224—226° (MEISER, B. 32, 2051).

**Hexanon(5)-ol(1)-Acetat**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CO.C_5H_9.O.C_2H_3O$ . Flüssig. Kp<sub>713</sub>: 231—232° (i. D.) (LIPP, A. 289, 193). —  $C_5H_{14}O_3.NaHSO_3$ . Atlasglänzende Blätter. Schwer löslich in Alkohol.

\* **Chinitdiacetat (Diacetat des Cyclohexandiol(1,4))**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{10}O_2.CH<CH_2>CH_2.C_2H_3O_2$  (S. 414). a) *cis*-Form. Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelztp.: 34—36°. Kp<sub>25</sub>: 145—147°. Kp<sub>710</sub>: 245—250° (BAEYER, A. 278, 93).

b) *trans*-Form. Krystalle (aus Alkohol). Schmelztp.: 102—103°. Kp<sub>710</sub>: 245—250°. Kp<sub>25</sub>: 145—147° (BAEYER).

**2,3-Dimethylpentanon(4)-ol(2)-Acetat**  $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(O.C_2H_3O).CH(CH_3).CO.CH_3$ . B. Entsteht neben tertiärem Essigsäureamylester und Methylmesityloxyd beim Stehen im Rohr von 1 Thl. Trimethyläthylen mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und wenig  $ZnCl_2$  (KONAROW, *Ж.* 26, 229). — Flüssig. Kp<sub>26</sub>: 103—104°. Kp<sub>25</sub>: 117—118°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt mit Kalilauge in Methylmesityloxyd und Essigsäure.

**2,5-Dimethylhexanon(4)-ol(3)-Acetat**  $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH.CO.CH(O.C_2H_3O).CH(CH_3)_2$ . Kp: 230—235° (URBAIN, Bl. [3] 13, 1049).

**Menthenglykoldiacetat**  $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH.C(O.C_2H_3O)<CH_2>CH(O.C_2H_3O).CH_2>CH_3$ . Flüssig. Kp<sub>21</sub>: 165—172° (Toloczko, *Ж.* 29, 35).

7. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n-2}O_2$  (S. 415).

S. 415, Z. 9 v. o. statt: „Griner, thèse S. 67<sup>4</sup> lies: „Griner, A. ch. [6] 26, 371<sup>4</sup>.“

Dipropenylglykoldiacetat  $C_{12}H_{18}O_4 = CH_2:CH:CH.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).CH:CH.CH_3$ .  $Kp_{29}$ : 149—150°.  $Kp$ : 245° unter partieller Zersetzung.  $D^{15}$ : 1,0170 (CHARON, A. ch. [7] 17, 268).

Diacetat  $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O.C_2H_5O)_2$  siehe S. 96.

8. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n-4}O_2$  (S. 415).

Acetat  $C_{22}H_{36}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_{20}H_{35}O$  siehe S. 97, Z. 11 v. o.

8a. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n-6}O_2$ 

Hexadiindioldiacetat<sup>2</sup>  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3.CO.O.CH_2.C:C.C.C:C.CH_2.O.CO.CH_3$ , Schmelzp.: 35° (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 284).

9. \* Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$  (S. 415—416).

\* Monoacetin  $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(O.COCH_3)(OH)_2$  (S. 415). Darst. s. Triacetin. Nicht ganz rein gewonnen; enthält noch Monoacetyldiglycerin. — Farblose, dicke Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 1,2212.  $Kp_{2-3}$ : 130—132°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Gegenwart von Wasser ziemlich schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol (GEITEL, J. pr. [2] 55, 422; 57, 116). Liefert bei der Destillation unter 40 mm Druck Diacetyldiglycid (s. u.). Verseifungsgeschwindigkeit s. GEITEL, J. pr. [2] 57, 117.

\* Diacetin  $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_5O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_5O_2)?$  (S. 415). Darst. s. Triacetin. Das nach der \*Vorschrift von SEELIG dargestellte Präparat enthält Triacetin (GEITEL, J. pr. [2] 55, 421). — Farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 1,1788.  $Kp_{40}$ : 175—176° (i. D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Gegenwart von Wasser schwer löslich in Aether, sehr wenig löslich in Benzol (GEITEL, J. pr. [2] 57, 116). Verseifungsgeschwindigkeit s. GEITEL, J. pr. [2] 57, 118.

\* Triacetin  $C_9H_{14}O_6 = CH_2(O.COCH_3).CH(O.COCH_3).CH_2(O.COCH_3)$  (S. 415). B. Wird neben Diacetin und Monoacetin beim längeren Kochen von Glycerin mit Eisessig gewonnen; man nimmt das Reaktionsproduct mit etwa dem gleichen Volumen Wasser auf und schüttelt wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus; diese Fractionen nimmt man mit Benzol auf und wäscht mehrfach mit Wasser; Triacetin befindet sich im Benzol, Diacetin in den Waschwässern der Benzol-Lösung, Monoacetin in den mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeiten, die nebenher noch Monoacetyldiglycerin und Triacetyldiglycerin enthalten (GEITEL, J. pr. [2] 55, 420). — Reines Triacetin bildet eine farblose Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 1,1606.  $Kp_{40}$ : 172—172,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: BAROLI, G. 24 II, 168. Verseifungsgeschwindigkeit: GEITEL, J. pr. [2] 55, 429; 57, 118.

Monoacetyldiglycerin  $C_8H_{14}O_5 = C_3H_5(OH)_2.O.C_2H_5(O.COCH_3).OH$ . B. Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Glycerin und wird aus den Antheilen gewonnen, die aus Wasser am schwersten in Aether übergehen (GEITEL, J. pr. [2] 55, 423). — Farblose Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 1,2323. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Triacetyldiglycerin  $C_{12}H_{20}O_6 = C_3H_5(C_2H_5O_2)_2.O.C_2H_5(C_2H_5O_2).OH$ . B. Wird bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Glycerin in geringer Menge erhalten (GEITEL, J. pr. [2] 55, 428). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{40}$ : 178—179°.  $D$ : 1,1912.

\* Polymeres Glycidacetat, Diacetyldiglycid  $C_{10}H_{16}O_6 = C_3H_5 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} (C_2H_5O_2) \begin{array}{c} \diagdown O \\ \diagup \end{array} C_3H_5(C_2H_5O_2)$

(S. 415). B. Aus Monoacetin bei der Destillation unter 40 mm Druck (GEITEL, J. pr. [2] 55, 425). — Flüssig.  $Kp$ : 182—183°.  $D^{15}$ : 1,2025.

\* Triacetate  $C_{10}H_{16}O_6 = C_3H_7(O.C_2H_5O)_3$  (S. 416). 2) *Butantriol(1,2,4)-Triacetat*  $C_2H_5O_2.CH_2.CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.CH_2.O.C_2H_5O$ .  $Kp_{17}$ : 163° bis 164°.  $D^{15}$ : 1,155 (WAGNER, B. 27, 2437).

3) *Derivate des 2-Methylpropandiols(1,3)-Triacetats*  $CH(CH_2.O.C_2H_5O)_3$ .

**Nitrosoderivat**  $C_{10}H_{15}O_7N = NO.C(CH_2.O.C_2H_5O)_3$ . *B.* Durch Oxydation von Triacetoxyisobutyl- $\beta$ -Hydroxylamin mit  $CrO_3$  (PILORY, RUFF, *B.* 31, 223). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.:  $73^\circ$ . Zersetzt sich über  $110^\circ$ . In flüssiger oder gelöster Form tief blau gefärbt. Etwas löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Eisessig, Aether; etwas flüchtig mit Alkohol- und Aether-Dämpfen; der Dampf riecht äusserst stechend. Die unter Kühlung bereitete Benzollösung bleibt einige Minuten farblos und scheint dem kryoskopischen Verhalten zufolge die bimolekulare Verbindung zu enthalten (PILORY, *B.* 31, 456). Wird von siedendem Wasser kaum verändert. Beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure und Formaldehyd eine in Wasser lösliche Verbindung.

**Nitroderivat**  $C_{10}H_{15}O_8N = NO_2.C(CH_2.O.C_2H_5O)_3$ . *B.* Beim Kochen von Nitroisobutylglycerin mit Essigsäureanhydrid (PILORY, RUFF, *B.* 31, 221). — Rhombische Prismen aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.:  $74-75^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, schwer löslich in Aether, ziemlich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

\* **Triacetate**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5(C_2H_5O)_3$  (*S.* 416). 4) **2-Methyl-2-Methylolpropandiol(1,3)-Triacetat**  $CH_3.C(CH_2.O.C_2H_5O)_3$ . Syrup. Kp:  $165^\circ$  (im Vacuum) (HOSAEUS, *A.* 267, 77).

\* **Hexenylglycerintriacetate**  $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_5O)_3$  (*S.* 416). 4) **Hexantriol(1,2,4)-Triacetat**  $C_2H_5.CH(O.C_2H_5O).CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.O.C_2H_5O$ . Flüssig. Kp:  $273-276^\circ$ . Kp<sub>20</sub>:  $168-169^\circ$ . D<sup>24</sup>: 1.086 (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 122).

**Heptenylglycerintriacetate**  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_{13}(C_2H_5O)_3$ . 1) **2-Methylhexantriol(3,5,6)-Triacetat**  $(CH_3)_2CH.CH(O.C_2H_5O).CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.O.C_2H_5O$ . Flüssig. Kp:  $276-280^\circ$ . Kp<sub>20</sub>:  $176-178^\circ$ . D<sup>24</sup>: 1.071 (FOURNIER, *Bl.* [3], 13, 123).

2) **3-Methylhexantriol(3,5,6)-Triacetat**  $CH_3.CH_2.C(CH_3)(O.C_2H_5O).CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.O.C_2H_5O$ . Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser (SAITZEW, *Ж.* 24, 471).

\* **Triacetate**  $C_{11}H_{20}O_6 = C_8H_{17}(C_2H_5O)_3$  (*S.* 416). 3) **2-Methylheptantriol(4,6,7)-Triacetat**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2.O.C_2H_5O$ . Kp:  $288-290^\circ$  (nicht ganz unzersetzt). Kp<sub>20</sub>:  $179-180^\circ$ . D<sup>24</sup>: 1.049 (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 124).

**Triacetat**  $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{19}(C_2H_5O)_3$  s. S. 100 sub Nr. 8, 3.

**4-Methyldekantriol(1,2,4)-Triacetat**  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{21}(C_2H_5O)_3$ . Flüssig (BOJANUS, *Ж.* 24, 473).

#### 10a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_3$ .

Acetat des Pentandion(2,4)-ol(3)  $C_7H_{10}O_4$ , s. *Diacetylcarbinolacetat*, *Hptw.* Bd. I, S. 1018.

#### 11. \* Ester der vieratomigen Alkohole (*S.* 416).

**Erythrittriacetat**, **Butantetrol(1,2,3,4)-Tetracetat**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_8(C_2H_5O)_4$ . *B.* Aus den beiden isomeren Dibrombutylenglykoldiacetaten (*S.* 146) mit Silberacetat bei  $160^\circ$  (GRINER, *Bl.* [3] 9, 219. — Schmelzp.:  $85^\circ$ ).

**Diacetylisobutylglycerinanhydrid**  $C_8H_{12}O_5 = \frac{CH_2}{O} > C[CH_2.C_2H_5O]_2$ . *B.* Bei der Destillation im Vacuum des bei der Einwirkung von  $NaNO_2$  auf salzsaures Triacetyl-Methylolaminopropandiol entstehenden Oeles (PILORY, RUFF, *B.* 30, 2066). — Dicke, farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp<sub>20</sub>:  $174-176^\circ$ .

*S.* 416, Z. 22 v. u. statt: „Griner, thèse S. 75“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] 26, 379“.

*S.* 416, Z. 20 v. u. statt: „Griner“ lies: „Griner, *A. ch.* [6] 26, 380“.

**Dichloroktantetroltetracetat**  $C_{18}H_{24}O_8Cl_2 = C_8H_{12}Cl_2(O.CO.CH_3)_4$ . *B.* Aus dem Dichlorhydrin  $C_8H_{12}Cl_2(OH)_2$  des Oktahexols(2,3,4,5,6,7) und Essig-anhydrid in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 278). — Kleine Prismen aus Eisessig. Schmelzp.:  $217^\circ$ . Leicht flüchtig.

#### 13. \* Ester der sechsatomigen Alkohole (*S.* 417—418).

\* **Dulcidiacetat**  $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_5O)_2$  (*S.* 417). *Optisch inactiv* (CROSSLEY, *B.* 25, 2564).

\* **Dulcitiandiacetat**  $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_5O)_2O_6$  (*S.* 417). *Optisch inactiv* (CROSSLEY).

## 14. Ester der siebenatomigen Alkohole.

$\alpha$ -Glykoheptitheptacetat  $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_5O_2)_7$ . Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—115° (FISCHER, A. 220, 82).

Anhydroenneaheptitpentaacetat  $C_{19}H_{28}O_{11} = C_9H_{13}O(C_2H_5O_2)_5$ . Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 84° (APEL, TOLLENS, B. 27, 1089; A. 289, 49).

**3. \* Propionsäure**  $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$  (S. 418—420). B. Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse von Kaliumäthylmalonatlösung (am + Pol) und Kaliumacetatlösung (am - Pol) (MILLER, HOFER, MEYER, B. 28, 2438). Aus Fibrin durch Streptococci (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Oxydation von Eiweiss mit  $KMnO_4$  (BERNETT, H. 26, 290). — Erstarrungstemperatur: -24,5° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, Ph. Ch. 16, 24). Schmelzp.: -22° (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233; MASSOL, Bl. [3] 13, 759). Siedepunkt bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 36; LANDOLT, Ph. Ch. 11, 641.  $D^{20}$ : 0,9937.  $D^{21}$ : 0,9480. Magnetisches Drehungsvermögen: 3,46 bei 20,3° (PERKIN, Soc. 69, 1236).  $D^{14}$ : 0,9985.  $D^{25}$ : 0,9292. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 164; 14, 187. Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 592. Neutralisationswärme: 12,95 Cal. (durch KOH) (MASSOL, A. ch. [7] 1, 182). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, Ph. Ch. 13, 393. Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption für die reine Säure und spec. Gewicht, Brechungsindex sowie Dielektricitätsconstante für die Mischungen mit Wasser: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 294. Bei Elektrolyse des Kaliumsalzes in wässriger, angesäuert Lösung entsteht auch Aethylpropionat (PETERSEN, C. 1897 II, 518). Bei der Elektrolyse der Lösung des Natriumsalzes mit Jodkaliumlösung entstehen  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$  und jodsaures Natrium; bei der Elektrolyse mit  $NaNO_2$ -Lösung entsteht Nitroäthan(?). Eine wässrige Lösung der Säure zersetzt sich, in Gegenwart von Urannitrat, rasch an der Sonne in  $CO_2$  und Aethan (FAY, Am. 18, 286). Bei 50-stdg. Erhitzen von propionsaurem Kupfer mit Wasser auf 190° entsteht Milchsäure. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 474. S. 419, Z. 27 v. o. statt: „J. pr. [2] 32, 418“ lies: „J. pr. [2] 49, 411“.

Salze: \*Na.Ä. Löslichkeit in Amylalkohol: 0,7%, in Aceton: 0,05% beim Siedepunkt (HOLZMANN, Ar. 236, 433). — \*BaÄ. +  $H_2O$ . 100 g absoluter Alkohol lösen 0,0803 g wasserfreies Salz (HABERLAND, Fr. 38, 221). — Pb.Ä. Dünne Nadeln, erhalten aus Mennige und Propionsäure (HUTCHINSON, POLLARD, Soc. 69, 224). Schmelzp.: 132°. — Cu( $NH_3$ )<sub>2</sub>. Br. Ä. Blaue Prismen (RICHARDS, WHITRIDGE, Am. 17, 149). — \*Ag.Ä. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,8480, bei 25° 0,9059, bei 30° 0,9698 g Salz. Molekulare Lösungswärme: -3980 Cal. (GOLDSCHMIDT, Ph. Ch. 25, 93).

\*Methylester  $C_4H_8O_2 = C_3H_7O_2 \cdot CH_3$  (S. 420).  $D_4$ : 0,93871.  $D^{18}$ : 0,9170. Kritische Constanten, Dampfension: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1219. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

\*Aethylester  $C_5H_{10}O_2 = C_3H_7O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 420). Specificisches Gewicht und Dampfension bei verschiedenen Temperaturen, kritische Constanten: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1227. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 276. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LOEWE, W. 66, 394.

\*Propylester  $C_6H_{12}O_2 = C_3H_7O_2 \cdot C_3H_7$  (S. 420). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LOEWE, W. 66, 394.

\*Amylester  $C_8H_{16}O_2 = C_3H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$  (S. 420). 2) *Methyläthylcarbinol-ester*  $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$  (aus optisch activem Amylalkohol von  $[\alpha]_D - 4,4$ ).  $n_D^{20}$ : +1,4066.  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,77° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 280). Drehungsvermögen: WALDEN, Z. 30, 767; C. 1899 I, 327.

3) *Dimethyläthylcarbinol-ester*  $C_3H_5O_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Trimethyläthylen, Propionsäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, Z. 25, 447). — Kp: 142—143,5°.  $D^0$ : 0,8769.  $D^{15}$ : 0,8545.

4) *Dimethopropylester, 2,2-Dimethylpropanol(1)-Ester*  $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ . Flüssig. Kp: 147—148°.  $D^0$ : 0,87327 (TISSIER, A. ch. [6] 29, 367).

Crotylpropionat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7O$ . Flüssig. Kp: 147—148°.  $D^0$ : 0,9339 (CHARON, A. ch. [7] 17, 251).

Aethylallylcarbinol-ester  $C_9H_{16}O_2 = C_3H_7O \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_3H_7$ . Kp: 168—170°.  $D^{18}$ : 0,884 (FOURNIER, Bl. [3] 15, 885).

**Allylisopropylcarbinolester**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_3H_5O.O.CH(C_3H_5).CH(CH_3)_2$ . Kp: 178° bis 180°.  $D^{18}$ : 0,882 (FOURNIER).

**Allylisobutylcarbinolester**  $C_{11}H_{20}O_2 = C_3H_5O.O.CH(C_3H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$ . Kp: 195° bis 197°.  $D^{18}$ : 0,874 (FOURNIER).

**Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat**  $C_{12}H_{20}O_4 = C_3H_5.C(O.C_3H_5O):C(O.C_3H_5O).C_{11}$ .  
B. Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Propionsäurechlorid in absolutem Aether (ANDERLINI, G. 25 II, 48, 129). — Flüssig.  $K_{P10}$ : 108—109°.  $D^{56}$ : 1,00833. Brechungsvermögen: A. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali\* entsteht Hexanol(3)-on(4).

#### 4. \* Buttersäuren $C_4H_8O_2$ (S. 421—426).

1) **\* Normale Buttersäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 421—424). B. Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der Lösung von Kaliumäthylmalonat + Kaliumpropionat (am + Pol) und Kaliumcarbonat (am — Pol) (MILLER, HOFER, MEYER, B. 28, 2438), und neben Adipinsäureester bei der Elektrolyse von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumacetat (am + Pol) und  $K_2CO_3$ -Lösung (am — Pol) (M., H., M., B. 28, 2422). Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, B. 30, 1863). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, C. 1998 I, 440).

Ueber Buttersäuregärung vgl. BAIER, C. 1895 I, 697; SCHATTENFROH, GRASSBERGER, C. 1899 I, 1249.

S. 421, Z. 17 u. 19 v. u. statt „*Bacillus subtilis*“ lies: „*Heuinfus*“.

S. 421, Z. 16 v. u. nach („*Fits*“, B. 11, 52<sup>11</sup>) schalte ein: „vgl. Buchner, H. 9, 398“.

Schmelzp.: — 7,9° (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 37.  $D^{19,1}$ : 0,9599.  $D^{20,4}$ : 0,8983.  $n_D^{20}$ : 1,39906 (SCHEL, R. 18, 182). Molekulares Brechungsvermögen: 35,71 (EYKMAN, R. 12, 164). Verbrennungswärme: 524,4 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 111). Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 592. Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Elektrische Leitfähigkeit: KORTRIGHT, Am. 18, 369. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, Ph. Ch. 13, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309.

Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässriger angesäuierter Lösung entstehen Hexan, Propylbutyrat und Isopropylbutyrat (PETERSEN, C. 1897 II, 519). Buttersäure wird in einer aus Mineralstoffen bestehenden Nährlösung von Hefen, Spalt- und Spross-Pilzen als Kohlenstoffnahrung assimiliert und zwar sowohl in 0,2-, als 0,05%iger Lösung (BOKORNY, C. 1897 I, 327).

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. {Man bindet die Säuren . . . . . (LUCK, Fr. 10, 185)}. Buttersaures Baryum darf nur bei 80° getrocknet werden (WILLCOX, P. Ch. S., No. 156, 202).

Salze: \*  $Na.C_4H_7O_2$ . Löslichkeit in Amylalkohol = 0,19%, in Aceton = 0,04% beim Siedepunkt. (HOLZMANN, Ar. 236, 433). — \*  $Ca.A_2 + H_2O$ . Bei 0°—64° lösen 100 Thle. Wasser 20,31—0,135004.t + 0,38985.t<sup>2</sup> Thle. wasserfreies Salz; bei 118°: 18,12 Thle., bei 127°: 19,82 Thle. Löslichkeitsminimum: gegen 70° (DESZATHY, M. 14, 252). — \*  $Ba.A_2 + 4H_2O$ . Enthält kein Krystallwasser (HOLZMANN, Ar. 236, 414). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° bis 40°: 37,42—0,088903.t + 0,0012226.t<sup>2</sup>; bei 40° bis 82°: 35,86 + 0,0259649(t—40) + 0,0032707.(t—40)<sup>2</sup> Thle. wasserfreies Salz. Löslichkeitsminimum: bei 40° (DESZATHY). 100 g absoluter Alkohol lösen 0,1259 g wasserfreies Salz (HABERLAND, Fr. 38, 221).

#### 1. \* Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (S. 422—423).

\* **Methylester**  $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$  (S. 422).  $D_4$ : 0,92006.  $D^{13,4}$ : 0,90577. Kritische Constanten, Dampfension: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1231. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

\* **Aethylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$  (S. 422). Unter — 80° glasartig (SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 277. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LOEWE, W. 66, 394.

\* **Propylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$ . 1) **\* Normalpropylester** (S. 423). B. Aus 30 g buttersaurem Silber mit 20 g Jod (und Porzellanscherven) bei 100° (SIMONINI, M. 14, 84). — Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166.

\* **Butylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$ . 2) **\* Isobutylester** (S. 423). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166.

\* **Amylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ . 2) **\* Isoamylester** (S. 423). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166.

3) *Dimethyläthylcarbinolester*  $C_4H_7O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$ . B. Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Buttersäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 25, 448). — Kp:  $164^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,8766.  $D^{45}_0$ : 0,8646.

4) *Ester aus activem* ( $\alpha_D$ :  $-4,4^\circ$ ) *Amylalkohol*.  $K_{1726}$ :  $173-176^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 0,862.  $n_D$ : 1,4112 bei  $20,4^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+2,69^\circ$  bei  $20^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 281).  $K_{P705}$ :  $178^\circ$  bis  $179^\circ$  (i. D.).  $D^{20}$ : 0,869.  $[\alpha]_D$ :  $+2,81^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 573; vgl. auch *Ж.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327).

5) *Dimethoxypropylester*, 2, 2-*Dimethylpropanol(1)-Ester*  $C_4H_7O_2.CH_2.C(CH_3)_2$ . Flüssig. Kp:  $165-166^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,87193 (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 368).

### 3. \*Ester der mehratomigen Alkohole (S. 423—424).

\* *Dipropylacetylglykoldibutyrate* („Dibutyryl“)  $C_{10}H_{20}O_4 = C_3H_7.C.O.C_4H_7O$  (S. 424). *Darst.* siehe: BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1217. —  $K_{P13}$ :  $119-130^\circ$ .  $K_{P22}$ :  $155-165^\circ$  (B., K.).  $K_{P10}$ :  $160-162^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 0,94324. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 131.

\* *Tributyryl*  $C_{15}H_{30}O_6 = C_3H_7(C_4H_7O_2)_3$  (S. 424). B. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Buttersäure im Vacuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stromes trockener Luft zur Entfernung des gebildeten Wassers (SCHEIJ, *R.* 18, 189). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$ .  $K_{P10}$ :  $186^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,0324.  $n_D^{20}$ : 1,48587.

2) \* *Isobuttersäure*  $(CH_3)_2CH.CO_2H$  (S. 424—426). B. {Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von n-buttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, *A.* 181, 126)}. Diese Umwandlung kann nicht als festgestellt betrachtet werden, vgl. HUTZLER, V. MEYER, *B.* 30, 2519; vgl. ERLENMEYER *sen. B.* 30, 2956. — Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Dimethyloxalessigester, neben oxalsaurem Natrium (W. WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 198). Bei längerem Erhitzen von Dimethylmalonsäure auf  $190^\circ$  (JUST, *M.* 17, 83). — Erstarrt nicht bei  $-80^\circ$  (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 25). Schmelzp.:  $-79^\circ$  (MASSOL, *Bl.* [3] 13, 759). Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 45. —  $D^{198}_4$ : 0,9487.  $D^{80}_1$ : 0,8858. Molekulare Brechungsvermögen: 35,57 (EYKMAN, *R.* 12, 164). Gegenseitige Löslichkeit von Isobuttersäure und Wasser: ROTMUND, *Ph. Ch.* 26, 455. Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 594. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 45, 64. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. — Eine warme wässrige Lösung der Säure zersetzt sich an der Sonne, in Gegenwart von Urannitrat, in  $CO_2$  und Propan (FAY, *Am.* 18, 285). {Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation Diisopropylketon, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, eine bei  $150-152^\circ$  siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit  $C_7H_{12}O$  (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572)} und Aethylisopropylketon(?) (GLÜCKSMANN, *M.* 16, 901). Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässriger angesauerter Lösung entsteht Diisopropyl- und Isopropylisobutyrate (PETERSEN, *C.* 1897 II, 519). Esterificationsconstante: SUBBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 475. Isobuttersäure ist eine schlechtere Kohlenstoffquelle für Hefe, Spalt- und Spross-Pilze, als die normale Buttersäure, vermag aber die Ernährung der genannten Mikroben zu unterstützen (BOKORNY, *C.* 1897 I, 327).

Nachweis neben Buttersäure: Isobuttersäure lässt sich, neben viel normaler Buttersäure, nachweisen durch Behandlung des Gemisches mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung, wobei sie in Acetonsäure übergeht (vgl. R. MEYER, *A.* 219, 240), während die normale Säure verbrannt wird (HUTZLER, V. MEYER, *B.* 30, 2525; ERLENMEYER *sen. B.* 30, 2960). Salze: \*Ag.Ä. 100 g Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,9986, bei  $25^\circ$  1,0442, bei  $30^\circ$  1,1022 g Salz. Molekulare Lösungswärme:  $-2860$  Cal. (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 25, 94).

\* *Methylester*  $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$  (S. 425). B. Durch Eintragen von Natrium in auf  $110-120^\circ$  erhitzten  $\alpha$ -Dimethylacetessigester (neben  $\gamma$ -Acetyl- $\alpha$ -Dimethylacetessigesteremethylester) (CONRAD, GAST, *B.* 31, 1340). —  $D^{20}_4$ : 0,91131.  $D^{22}_4$ : 0,88613. Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1234.

\* *Aethylester*  $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$  (S. 425). Lässt sich von n-Buttersäureäthylester durch Behandlung mit etwas Oxalester und Natriumäthylat befreien (n-Buttersäureester condensirt sich mit Oxalester, Isobuttersäureester dagegen nicht) (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 197 Ann.). — Kp:  $110-111^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 162).

\* *Amylester*  $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$  (S. 425). 2) *Dimethyläthylcarbinolester*  $C_4H_7O_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$ . B. Wie das isomere Normalbutyrate (Z. 1 v. o.) (KONDAKOW, *Ж.* 25, 448). — Kp:  $153-155^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,8706.  $D^{13}$ : 0,8592.

3) *Ester aus activem* ( $\alpha_D$ :  $-4,4^\circ$ ) *Amylalkohol*.  $K_{P727}$ : 168—171°.  $D^{20}$ : 0,8569.  $[\alpha]_D$ :  $+3,05^\circ$  (GUYE, *Bl.* [3] 11, 1111).  $K_{P705}$ : 170—171° (i. D.).  $D^{20}$ : 0,8619.  $[\alpha]_D$ :  $+3,10^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 574).

4) *Dimethopropylester*  $C_4H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Flüssig.  $K_P$ : 158—159°.  $D^\circ$ : 0,86957 (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 370).

Crotylisobutyryl  $C_8H_{14}O_3 = C_4H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_P$ : 158—159°.  $D^\circ$ : 0,9067 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 252).

Okto glykolmono isobuttersäureester, 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3)-Ester(I)  $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_7O$ . B. Durch Erhitzen von 15 g Isobutyraldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumacetatlösung auf 180° im Rohr (100 Stunden) (FOSSEK, *M. Z.* 6, 222; BRAUCHBAR, KOHN, *M.* 19, 31). Durch wiederholtes abwechselndes Kochen und Entwässern mit Natriumsulfat eines Gemisches von 14,6 g Okto glykol (S. 91, Z. 13 v. u.) und 8,8 g Isobuttersäure (BR., K., *M.* 19, 46). — Farbloses Oel von würzigem Geruch und bitter kratzendem Geschmack.  $K_{P11}$ : 127°.  $K_{P760}$ : 250° bis 252°.  $D^{15,7}$ : 0,9438. Wird durch alkoholisches Kali zu Isobuttersäure und Okto glykol (S. 91) verseift, während Kochen mit Wasser keine Verseifung bewirkt. Bei Oxydation mit Permanganat entstehen die Verbindungen  $C_{12}H_{22}O_3$  und  $C_{12}H_{24}O_5$  (?) (BR., K.).

Verbindung  $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OC_4H_7O$  (?). B. Durch Oxydation von Okto glykolmono isobuttersäureester mit Kaliumpermanganat (BRAUCHBAR, KOHN, *M.* 19, 53). — Farbloses Oel von intensivem, nicht unangenehmen Geruche.  $K_{P17}$ : 135°. Daneben entsteht eine Verbindung  $C_{12}H_{24}O_5$  (?) vom  $K_{P17}$ : 156—160°.

## 5. \* Säuren $C_5H_{10}O_2$ (S. 426—431).

1) \* *Normale Valeriansäure*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 426) B. Der Aethylester entsteht neben Adipinsäureester, bei der Elektrolyse der Lösung von 25 g propionsaurem Natrium und Kaliumäthylsuccinatlösung (am + Pol) und conc.  $K_2CO_3$ -Lösung (am - Pol), oder aus Kaliumäthylmalonat und Kaliumbutyrat (am + Pol) und Kaliumcarbonat (am - Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2434). — Schmelzp.:  $-58,5^\circ$  (MASSOL, *Bl.* [3] 13, 759).  $K_P$  bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 39. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 593. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig) = 681,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 111. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 393. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. 0,01% der Säure verhindert Wachstum und Gährthätigkeit der Hefe nicht; in einer 0,05%igen Lösung gedeihen manche Spaltpilze (in der Kälte), eine 0,2%ige Lösung verlangsamt das Wachstum derselben (BOKORNY, *C.* 1897 I, 327).

Salze: \*  $Zn \cdot \dot{A}_2$ . *Darst.* 100 g valeriansaures Natrium und 117 g Zinksulfat, beide in möglichst wenig Wasser vereinigt, werden zur Trockne gebracht und der pulverisirte Rückstand mit siedendem Alkohol erschöpft (VITALI, *C.* 1898 II, 373).

\* Aethylester  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_6$  (S. 426). Dielektricitätsconstante: LOEWE, *W.* 66, 394.

\* Amylester  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_5H_{11}$  (S. 426). 2) *Ester aus activem Amylalkohol*.  $K_{P733}$ : 195—197°.  $D^{20}$ : 0,860.  $n_D$ : 1,4162 bei 19,8°.  $[\alpha]_D$ :  $+2,52^\circ$  bei 20° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 282).  $K_{P727}$ : 196—199°.  $D^{15-20}$ : 0,8629 (GUYE, GUERCHORINE, *C. r.* 124, 231).

2) \* *Isovaleriansäure*  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 426—429). V. Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* 73, 226). In Form von Estern im Liebstocköl (aus trockenen Wurzeln von Levisticum officinale) (BRAUN, *Ar.* 235, 10). — B. Bei längerem Kochen von Amylalkohol mit Natriumamylat (GUERBET, *C. r.* 128, 512). — Schmelzp.:  $-51^\circ$  (MASSOL, *Bl.* [3] 13, 759).  $K_P$  bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 47. Dampfension: LANDOLT, *Ph. Ch.* 11, 642. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Wird durch Chlor bei 90° im Sonnenlicht in  $\beta$ -Stellung substituiert (MONTMARTINI, *G.* 27 II, 368). Verhält sich gegen Hefen wie die normale Säure, vermag in 0,2- und 0,05-%iger Lösung Bacterien als Kohlenstoffnahrung zu dienen (BOKORNY, *C.* 1897 I, 327).

Quantitative Trennung von Essigsäure: CHAPMAN, *C.* 1899 I, 1298.

Salze: Löslichkeit des Natriumsalzes in Aceton: 1,8% beim  $K_P$  (HOLZMANN, *Ar.* 236, 433).

## 1. \* Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (S. 428).

\* Methyl ester  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_3$  (S. 428). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 160.

\*Aethylester  $C_7H_{14}O_2 = C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 428). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308.

\*Propylester  $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_7$  (S. 428). 1) \*Normalpropylester. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

\*Isobutylester  $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_4H_9$  (S. 428). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI,

\*Amylester  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_5H_{11}$  (S. 428). 2) Dimethyläthylcarbinolester  $C_5H_9O_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_5H_5$ . B. Wie bei dem entsprechenden Acetat (S. 145) (KONDAKOW, Z. 25, 450). — Kp: 173—174°. D<sup>20</sup>: 0,8729. D<sup>14</sup>: 0,8608.

3) Ester des activen Amylalkohols. Kp<sub>77</sub>: 190—190,5°. D<sup>15—20</sup>: 0,8553 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 231).

Diamylester  $C_{15}H_{30}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_{10}H_{21}$ . B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von inactivem Amylalkohol (Isoamylalkohol) mit seinem Natriumderivat auf 150° bis 160° (GUERBET, C. r. 128, 512, 1003). — Kp<sub>80</sub>: 173—175°. Kp: 258—259°.

## 2. \* Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ (S. 428).

Crotylester  $C_9H_{16}O_2 = C_5H_9O \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ . Kp: 178—179°. D<sup>0</sup>: 0,9012 (CHARON, A. ch. [7] 17, 255).

Aethylallylcarbinolester  $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9O \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . Kp: 196° bis 198°. D<sup>18</sup>: 0,873 (FOURNIER, Bl. [3] 15, 885).

Allylisopropylcarbinolester  $C_{12}H_{22}O_2 = C_5H_9O \cdot O \cdot CH(C_3H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 205° bis 207°. D<sup>18</sup>: 0,870 (FOURNIER).

Allylisobutylcarbinolester  $C_{13}H_{24}O_2 = C_5H_9O \cdot O \cdot CH(C_3H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 220° bis 222°. D<sup>18</sup>: 0,867 (FOURNIER).

## 3. \* Ester der mehratomigen Alkohole (S. 428—429).

\*Diisobutylacetylen glykol-Diisovalerat („Diisovaleryl“)  $C_{20}H_{36}O_4 = C_4H_9 \cdot C \cdot O \cdot C_5H_9O$  (S. 429). B. { . . . (KLINGER, SCHMITZ . . . ) }; vgl. auch: BASSE, KLINGER, B. 31, 1222. Kp<sub>13</sub>: 145—155° (B., KL.). Kp<sub>8</sub>: 146—147°. D<sup>24,5</sup>: 0,91878. Brechungsvermögen: ANDERLINI, G. 25 II, 132.

S. 429, Z. 23 v. o. statt: „A. 166, 266“ lies: „A. 160, 266“.

3) \*Methyläthyllessigsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 429—430). a) \*inactive Säure. V. In kleiner Menge, an Alkohol gebunden, im Oel der Wurzel von Angelica Archangelica (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 1815). — B. Bei der Reduction von 2-Methylbutanolid (1,4) mit HJ und rothem Phosphor (FICHTER, HERBRAND, B. 29, 1194). — Darst. vgl.: AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 166. — Erstarnt nicht bei —80°. Kp: 173—174°. D<sup>20</sup>: 0,938 (SCHÜTZ, MARCKWALD, B. 29, 56). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 646. Lässt sich durch Umkrystallisiren des Brucinsalzes in d- und l-Methyläthyllessigsäure zerlegen. — \*CaÄ<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Lange Nadeln, fettglänzende Schuppen. Krystallisirt auch mit 1 und 3H<sub>2</sub>O (MILOJKOVIC, M. 14, 705). In kaltem Wasser löslicher, als in heissem (C., S.). — \*AgÄ (dl-Salz, nicht rac. Salz). 100 ccm der wässrigen Lösung enthalten bei 20° 0,94 g Salz (MARCKWALD, B. 32, 1091).

Ester aus activem Amylalkohol  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Kp: 185° bis 187°. D<sup>20</sup>: 0,862. [α]<sub>D</sub>: +2,83° (GUYE, GAUTIER, Bl. [3] 13, 462).

b) d-Säure. B. Entsteht neben anderen Producten, wenn eine Lösung von Convolvulin in Barytwasser mit etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht wird (TAVERNE, R. 13, 197; HÖHNEL, C. 1897 I, 419). Beim Erwärmen von Oxypentadecansäure mit rauchender HNO<sub>3</sub> (T.). Durch Spaltung der inactiven Säure mittels des Brucinsalzes, vgl. die l-Säure. Das Ag-Salz der d-Säure krystallisirt aus der Lösung eines Gemenges von d- und dl-Salz aus, wenn dieselbe nur so viel Wasser enthält, dass alles dl-Salz in Lösung bleiben kann (MARCKWALD, B. 32, 1093). — Flüssig. Kp: 177° (T.); 174° (M.). [α]<sub>D</sub>: +17,30° (T.); +18° (H.). — CaÄ<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O. — AgÄ. 100 ccm wässriger Lösung enthalten bei 20° 0,73 g Salz (M.).

d-Säure aus käuflichem, activem Amylalkohol (Alkohol von CLAUDON, s. S. 76). Kp: 173—174°. D<sup>22</sup>: 0,938. [α]<sub>D</sub>: +13,64° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 294). [α]<sub>D</sub> bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, C. r. 124, 196.

Die folgenden Ester sind aus der d-Säure, welche durch Oxydation des activen Amylalkohols dargestellt ist, bereitet worden.

Methylester  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{713}$ : 113—115°.  $D^{22}_4$ : 0,882.  $n_D$ : 1,3936 bei 20,7°.  $[\alpha]_D$ : +16,83° bei 22° (GUYE, CHAVANNE).

Aethylester  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{730}$ : 131—133°.  $D^{22}_4$ : 0,864.  $n_D$ : 1,3964 bei 20,4°.  $[\alpha]_D$ : +13,44° bei 22° (G., Ch.).

Propylester  $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_7$ . 1) *Normalpropylester*.  $Kp_{730}$ : 154—157°.  $D^{22}_4$ : 0,860.  $n_D$ : 1,4033 bei 20,4°.  $[\alpha]_D$ : 11,68° bei 22° (G., Ch.).  $D^{15-20}$ : 0,8653 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 232).

2) *Isopropylester*.  $Kp_{727}$ : 140—144°.  $D^{15-20}$ : 0,8510 (G., G.).

Butylester  $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_4H_9$ . 1) *Normalbutylester*.  $Kp_{730}$ : 173—176°.  $D^{22}_4$ : 0,856.  $[\alpha]_D$ : +10,6° bei 22°.  $n_D$ : 1,4090 bei 20,2° (G., Ch.).  $D^{15-20}$ : 0,8643 (G., G.).

2) *Secundärer Butylester*.  $Kp_{727}$ : 164—167°.  $D^{15-20}$ : 0,8534 (GUYE, GUERCHGORINE).

3) *Isobutylester*.  $D^{15-20}$ : 0,8565 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 232).  $Kp_{715}$ : 165° bei 167°.  $D^{22}_4$ : 0,855.  $[\alpha]_D$ : +10,48° bei 22°.  $n_D$ : 1,4059 bei 20° (G., Ch.).

Amylester  $C_{10}H_{20}O_2$ . 1) *Isoamyler*  $C_5H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{720}$ : 185° bei 187°.  $D^{17}$ : 0,857.  $[\alpha]_D$ : +9,96° (GUYE, GAUTIER, Bl. [3] 13, 461).

2) *Methyläthylcarbinolcarbinolester*  $C_5H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $\alpha$ ) Ester aus dem inactiven Alkohol:  $Kp_{734}$ : 186—187°.  $D^{17}$ : 0,870.  $[\alpha]_D$ : +10,11° (G., G.).

$\beta$ ) Ester aus dem activen Alkohol:  $Kp_{733,5}$ : 186—188°.  $D^{18}$ : 0,863.  $[\alpha]_D$ : +12,32° (G., G.).

c) l-Säure: *Darst.* Beim Umkrystallisiren des Brucinsalzes der inactiven Säure scheidet sich das Salz der l-Säure zuerst (SCHÜTZ, MARCKWALD, B. 29, 53). — Erstarrt nicht bei  $-80^\circ$ .  $Kp$ : 173—174°.  $D^{20}_4$ : 0,934.  $[\alpha]_D$ :  $-16,3^\circ$ . Rotationspectrum: SCH., L. B. 29, 57. Mit Brom entsteht i-2-Brom-2-Methylbutansäure. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$ . Krystalle. Schwerer löslich in heissem Wasser als in kaltem. — Ag.  $\bar{A}$ . Glänzende Nadeln. 100 ccm der Lösung in Wasser halten bei 16° 0,684 g (MARCKWALD, B. 32, 1094).

4) \* *Trimethyllessigsäure*  $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$  (S. 430—431). Schmelzp.: 34—35°.  $Kp$ : 63°.  $K$ : 0,000978. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 475. — \*  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$ . Krystallisiert mit 4 Mol. Wasser (POMERANZ, M. 18, 580). 100 Thele. Wasser lösen bei 1—37,3° 7,2424—0,0517276. (t—1) + 0,00077773. (t—1)<sup>2</sup> Thele. Salz (LANDAU, M. 4, 717). — \*  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$ . 100 Thele. Wasser lösen bei t° 34,2546—0,0356536. (t—2) — 0,00251518. (t—2)<sup>2</sup>. — Salz (LANDAU).

\* *Trimethyläthylester*  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$  (S. 431).  $Kp$ : 162—164°.  $n_D$ : 0,86078 (TISSIER, A. ch. [6] 29, 371).

### 5. \* Säuren $C_6H_{12}O_2$ (S. 431—434).

1) \* *Normale Capronsäure*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 431—432). V. Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, Soc. 73, 226). — B. Entsteht neben Heptansäure beim Eintragen von 1 L. Ricinusöl in ein abgekühltes Gemisch aus 2 L. Salpetersäure, 500 ccm Vitriolöl und 2 L. Wasser (TRIPPIER, Bl. [3] 11, 99). Man erhitzt, destillirt schliesslich und trennt die Säuren durch Fractioniren. — Der Aethylester entsteht neben wenig Adipinsäureester bei der Elektrolyse von Kaliumäthylsuccinatlösung mit buttersaurem Kalium (am + Pol) und  $K_2CO_3$ -Lösung (am — Pol) (MILLER, HOFER, EINDEL, B. 28, 2434). Aus Fibrin durch Streptococcen: EMMERLING, B. 30, 1863. — Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 40.  $n_D^{20}$ : 1,41635 (SCHEIJ, Z. 18, 183). Mol. Verbrennungswärme: 837,6 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 111).

Salze der Säure aus Normalamyloxyanid: \*  $Ca \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Löslichkeit in Wasser von 0—47° 2,713—0,01627.t + 0,0001257.t<sup>2</sup>; von 47—70,5° 2,226 + 0,02335 (t—47) — 0,0001517 (t—47)<sup>2</sup> (ALTSCHUL, M. 17, 571). — Ag.  $\bar{A}$ . Löslichkeit in Wasser 0,07802 + 0,0003335. (t—5) + 0,0440136 (t—5)<sup>2</sup> (ALTSCHUL, M. 17, 569).

Salze der Gährungsäure: Natriumsalz. Löslichkeit in Aceton in der Wärme ca. 0,06% (HOLZMANN, Ar. 236, 435). — \*  $Ca \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . 100 Thele. der wässrigen Lösung halten bei 19,5° 2,28 Thele. wasserfreies Salz (SCHULZE, LIKIERNIK, H. 17, 27). — \*  $Ba \cdot \bar{A}_2$  vgl. auch HOLZMANN, Ar. 236, 415.

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D$ :  $-4,4^\circ$ ) Amylalkohol (der Capronsäure aus Normalamyloxyanid).  $Kp_{727}$ : 212—214°.  $D^{20}_4$ : 0,859.  $n_D^{20}$ : 1,4201.  $[\alpha]_D$ : +2,40° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 282).

S. 432, Z. 14 v. o. statt: „Simoni, M. 14, 323<sup>4</sup>“ lies: „Simonini, M. 13, 323<sup>4</sup>“.

Tricaproin  $C_{21}H_{38}O_6 = C_3H_5 \cdot (O \cdot C_6H_{11}O)_3$ . B. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Capronsäure im Vacuum beim gleichzeitigen Durchleiten eines schwachen Stromes trockener Luft (SCHEIJ, R. 18, 193). — Farblose, geruch- und geschmacklose Flüssig-

keit. Erstarrt langsam bei  $-60^{\circ}$ . Mischt sich mit 85%igem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol.  $D_{20}^{24}$ : 0,9867.  $n_D^{20}$ : 1,42265.

2) \***Isobutylessigsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$  (S. 432). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der Lösung von 50 g Kaliumäthylsuccinat, 25 g Kaliumisobutyrat (am + Pol) und concentrirter  $K_2CO_3$ -Lösung (am - Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2435). — *Darst.* Durch Destillation von Isobutyralonsäure (KÖNIG, *M.* 15, 20; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 48). — Farbloses, unangenehm riechendes Oel. Kp:  $200-201^{\circ}$  (B.). Kp:  $207,7^{\circ}$  (corr.). Siedepunkt unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 48. Mol. Verbrennungswärme (flüssig) 837,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 108). Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 594. Wird durch Chlor bei  $100^{\circ}$  im Sonnenlicht in Monochlorisobutylessigsäure  $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO_2H$  neben di- und polychlorirten Säuren verwandelt (MONTMARTINI, *G.* 28 II, 291). — Salze: \*Ca.Ä. Hält  $5H_2O$  (KÖNIG, *M.* 15, 21). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $7,38 + 0,12402.(t - 0,8) + 0,00182.(t - 0,8)^2$  wasserfreies Salz (KÖNIG). — \*Ba.Ä.  $+ 4H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $14,28 - 0,11648.(t - 0,5) + 0,001176.(t - 0,5)^2$  Thle. wasserfreies Salz (KÖNIG). — Ag.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $0,1674 + 0,000849(t - 1) + 0,04322(t - 1)^2$  Thle. Salz (KÖNIG).

4) \***Diäthyllessigsäure**  $(C_2H_5)_2CH.CO_2H$  (S. 433). *B.* Durch Erhitzen von Diäthylcyanessigsäure mit concentrirtem HCl auf  $160^{\circ}$  (HESSE, *Ann.* 18, 749). — Mol. Verbrennungswärme (flüssig) 837,6 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 49, 108). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 646.

6) \***Methylisopropyllessigsäure, 2,3-Dimethylbutansäure**  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 434). *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 16). — Kp<sub>766</sub>:  $189-191^{\circ}$ . — \*Ag.Ä. Weiss, amorph, unlöslich.

7) *Inactive* \* **$\beta$ -Methyläthylpropionsäure**  $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$  (S. 434). *Darst.* Aus secundärem Butyljodid, Malonsäurediäthylester und alkoholischem Natriumäthylat (KULISCH, *M.* 14, 561; BENTLEY, *Soc.* 67, 267). — Ca.Ä.  $+ 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $12,642 + 0,31185(t - 1) - 0,00381(t - 1)^2$  Thle. Salz (K.). — Ba.Ä.  $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. 100 g Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $11,711 - 0,33372.t + 0,00464.t^2$  g Salz (K.). — Ag.Ä. 100 g Wasser lösen bei  $t^{\circ}$   $0,8803 - 0,00287.t + 0,000060t^2$  g Salz (K.).

Aethylester  $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Kp:  $157-158^{\circ}$  (BENTLEY).

## 7. \*Säuren $C_7H_{14}O_2$ (S. 434—437).

1) \***Normale Heptylsäure**  $CH_3.(CH_2)_5.CO_2H$  (S. 434—435). *B.* Entsteht neben n-Camphersäure (s. d.) beim Erhitzen von Ricinusöl mit verdünnter Salpeter-Schwefelsäure (TRIPIER, *Bl.* [3] 11, 99). Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). — Kp unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 41.  $D_{17,2}^{17,2}$ : 0,9186.  $D_{20,1}^{20,1}$ : 0,8669. Mol. Brechungsvermögen: 58,45 (EYKMAN, *R.* 12, 164).  $D^{15}$ : 0,9224.  $D^{14}$ : 0,8893. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,55 bei  $14,5^{\circ}$  (PERKIN, *Soc.* 69, 1236). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 994,7 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 49, 111). Dampfspannungcurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 593.

Salze: \*Ca.Ä.  $+ H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $15,8-41^{\circ}$ :  $0,7849 - 0,034732(t - 15,8) + 0,017719.(t - 15,8)^2$  Thle. Salz (LANDAU, *M.* 14, 713). Löslichkeit in Wasser bei  $0,5-17,5^{\circ}$ :  $0,9015 - 0,00199007(t - 0,5) + 0,01702(t - 47,5)^2$ ; von  $47,5-77,5^{\circ}$ :  $0,7923 + 0,0020102(t - 47,5) + 0,02056(t - 47,5)^2$  (ALTSCHUL, *M.* 17, 576). — \*Ba.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei  $1,6-30,7^{\circ}$ :  $1,7602 + 0,00340552(t - 1,6) - 0,0540143(t - 1,6)^2$  Thle. Salz (LANDAU). — \*Ag.Ä. Löslichkeit in Wasser:  $0,04492 + 0,06416(t - 2) - 0,05957(t - 2)^2 + 0,052905(t - 2)^3$  (ALTSCHUL, *M.* 17, 575; vgl. LANDAU, *M.* 14, 713).

\*Aethylester  $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$  (S. 435).  $D^{15}$ : 0,8720.  $D^{21}$ : 0,8313. Magnetisches Drehungsvermögen: 9,54 bei  $15^{\circ}$  (PERKIN, *Soc.* 69, 1236).

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D$ :  $-4,4^{\circ}$ ) Amylalkohol  $C_{12}H_{24}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_5H_{11}$ . Kp<sub>720</sub>:  $232-235^{\circ}$ .  $D_{20}^{20}$ : 0,861.  $n_D^{20,4}$ : 1,4238.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $2,21^{\circ}$  (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 282).

7) \***Aethylpropyllessigsäure, 3-Methylsäure-Hexan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$  (S. 436). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 994,7 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 49, 108).

10) *Act.* **Amylessigsäure, 3-Methylhexansäure(6)**  $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von act. Amylmalonsäure, bereitet mittels des Alkohols von Claudon (s. S. 76) (WELT, *A. ch.* [7] 6, 132). — Kp:  $221^{\circ}$ .  $D^{20}$ :  $0,9149$ .  $D^{54}$ :  $0,8902$ .  $[\alpha]_D$ :  $8,44^{\circ}$  bei  $20^{\circ}$ .

Methylester  $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$ . Flüssig. Kp<sub>727</sub>:  $158-164^{\circ}$ .  $D^{25}$ : 0,8764.  $D^{61}$ : 0,8449.  $[\alpha]_D$ :  $6,71$  bei  $25^{\circ}$  (WELT, *A. ch.* [7] 6, 133).

Aethylester  $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{14}O_2 \cdot C_2H_5$   $D^{21}$ : 0,8644.  $D^{72}$ : 0,8250.  $[\alpha]_D^{20}$ : 6,66° bei 21°  
WELT, A. ch. [7] 6, 133).

11) **2,4-Dimethylpentansäure, Methylisobutyllessigsäure**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot COOH$ . B. Beim Erhitzen von Methylisobutylmalonsäure auf 200° (BURROWS, BENTLEY, Soc. 67, 511). — Flüssig. Kp: 204—205°.

Aethylester  $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{14}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 165—166° (B., B.).

12) **Säure**  $C_8H_{16} \cdot COOH$ , vielleicht **Dimethyläthylpropionsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali oder mit Aetzatron (CROSSLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 18). — Oel, Kp: 209—210°. —  $C_8H_{16} \cdot COOAg$ . Weiss käsig, unlöslich. — Das Anilid schmilzt bei 105—105,5°.

### B. \*Säuren $C_8H_{16}O_2$ (S. 437—438).

1) **\*Normale Caprylsäure**  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$  (S. 437).  $Kp_{10}$ : 123,5—124,3° (SCHEL, R. 18, 184). Kp: 237,5° (corr.). Kp unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 42.  $D^{20}$ : 0,9100.  $n_D^{20}$ : 1,4285 (SCH.).

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D^{20}$ : -4,4°) Amylalkohol  $C_{13}H_{26}O_2 = C_8H_{16}O_2 \cdot C_5H_{11}$ .  $Kp_{727}$ : 250—253°.  $D^{20}$ : 0,860.  $n_D^{20}$ : 1,4273.  $[\alpha]_D^{20}$ : 2,10° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 283).

Tricaprylin  $C_{27}H_{50}O_6 = C_8H_{16}(O \cdot C_8H_{15}O)_3$ . B. Analog Tricaprin (s. S. 155) (SCHEL, R. 18, 193). — Farlos, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, mischbar mit 85% igem Alkohol. Schmelzp.: +8° bis 8,3°.  $D^{20}$ : 0,9540.  $n_D^{20}$ : 1,44817.

3) **\*Dipropyllessigsäure**  $(C_3H_7)_2CH \cdot CO_2H$  (S. 438). B. Der Aethylester entsteht neben  $\alpha$ -Propylvalerolacton bei mehrstündigem Kochen des, durch wiederholtes Sättigen unter Kühlung) mit HBr von 1 Thl. Diallylessigester (gelöst in 3 Thln. absolutem Alkohol), erhaltenen Productes mit Zinkstaub und absolutem Alkohol (OBERREIT, B. 29, 2000). — Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 1151,5 Cal. (STORMANN u. A., J. pr. [2] 49, 108).

7) **Aethylisobutyllessigsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexan**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_2H_5$ . B. Bei 5-stdg. Kochen von 80 g Aethylisobutylacetessigsäureester mit 160 g KOH, 24 g  $H_2O$  und 24 g Alkohol (GUYE, JEANPRÉTRE, Bl. [3] 13, 183). — Flüssig.  $Kp_{729}$ : 219—220°.  $D^{15}$ : 0,906.

8) **Säure**  $C_7H_{14} \cdot COOH$ , vielleicht **Methylisopropylbuttersäure**  $CH(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali oder (?) Aetzatron (CROSSLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 19). — Oel, Kp: 230—232°. — Durch Permanganat entstehen Bernsteinsäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure. —  $Ag \cdot C_8H_{16}O_2$ .

### C. \*Säuren $C_9H_{18}O_2$ (S. 438—439).

1) **\*Pelargonsäure**  $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$  (S. 438). B. Bei der Oxydation von Behenolensäure (GROSSMANN, B. 26, 641) oder Erucasäure (FILETI, PONZIO, G. 23 II, 383). Bei 5-stdg. Erhitzen auf 200° von Undekanon(2)-Oxim(3) mit  $H_2SO_4$  (von 20%) (F., P., G. 24 II, 296). Entsteht neben Brassylsäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Pelargylbrassylaminsäure mit 10 Thln. HCl (D: 1,19) (SPIEKERMANN, B. 29, 810). Entsteht neben Azelainsäure beim Erhitzen von Pelargylazelainsäure mit HCl (D: 1,19) im Rohr auf 100° (Sp.). — Kp bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 43.  $D^{15,5}$ : 0,9100.  $D^{35,4}$ : 0,8559. Mol. Brechungsvermögen: 73,58 (EYKMAN, R. 12, 165).

Salze:  $Mg \cdot A_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Weingeist (F., P.). —  $Ca \cdot A_2$ . Hält  $1H_2O$  (F., P.). Schwer löslich in kochendem Wasser. —  $Ba \cdot A_2$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,14 Thle., bei 100° 0,4 Thle. (Gr.).

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D^{20}$ : -4,4°) Amylalkohol  $C_{14}H_{28}O_2 = C_9H_{17}O_2 \cdot C_5H_{11}$ .  $Kp_{727}$ : 262—265°.  $D^{20}$ : 0,861.  $n_D^{20}$ : 1,4298.  $[\alpha]_D^{20}$ : 1,95° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 283).

\*Stickoxydipelargonsäure (S. 438) ist Dinitrononan  $C_9H_{18}O_4N_2 = C_9H_{17} \cdot CH(NO_2)_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge beim Erwärmen von Erucasäure mit conc.  $HNO_3$  (FILETI, PONZIO, G. 23 II, 387). Beim Kochen von Nonan mit  $HNO_3$  (D: 1,080) neben Nitrononan (WORSTALL, Am. 21, 235). — Giebt bei der Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure  $NH_3$  und Pelargonsäure. —  $*Na \cdot C_9H_{17}O_4N_2$ . Gelblichroth. —  $*K \cdot A$ . Schmelzp.: 164° (unter Zersetzung) (F., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3) **\*Heptylessigsäure**  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 439). Mol. Verbrennungswärme (flüssig): 1309,5 Cal. (STORMANN u. A., J. pr. [2] 49, 108).

4) **Säure**  $C_8H_{17} \cdot CO_2H$ , vielleicht  $CH(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali und in Spuren beim Schmelzen mit Aetzatron (CROSSLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 21). — Kp: 240—242°. —  $Ag \cdot C_9H_{17}O_2$ .

**10. \* Säuren**  $C_{16}H_{20}O_2$  (S. 439).

1. \* **Caprinsäure**  $CH_3(CH_2)_8CO_2H$  (S. 439). B. Entsteht neben anderen Verbindungen bei 3-stäg. Erhitzen der Aminosäure  $C_9H_{16}CO.NH.CH_2.C_6H_{12}.COOH$  mit rauchender  $HCl$  auf  $180^\circ$  (BEHREND, B. 29, 808). —  $Kp_{13}$ :  $153-154^\circ$  (SCHEIJ, R. 18, 185).  $Kp$ :  $268,4$  (corr.).  $Kp$  unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 44.  $D^{40}_4$ :  $0,8858$ .  $n_D^{40}$ :  $1,42855$  (SCH.). Mol. Verbrennungswärme:  $1458,3$  Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 107).

**Tricaprin**  $C_{33}H_{52}O_6 = C_3H_5(O.C_{10}H_{19}O)_3$ . B. Aus Glycerin und Caprinsäure (SCHEIJ, R. 18, 194). — Kristalle, leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol. Schmelzpt.:  $31,1^\circ$ .  $D^{40}_4$ :  $0,9205$ .  $n_D^{40}$ :  $1,44461$ .

¶ [2] **Diisobutylessigsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptan**  $[CH(CH_3)_2.CH_2]._2.CH.COOH$ . B. Durch Erhitzen von Diisobutylmalonsäure (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 62). — Zähes Oel von schwachem Geruch.  $Kp_{730}$ :  $225-230^\circ$ .

3) **Säure aus Menthonoxim**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ ? Darst.  $10$  g Menthonoxim werden mit  $10$  g  $KOH$  und  $2$  ccm  $H_2O$  auf  $220-230^\circ$  erhitzt (daneben bildet sich Oxydekylsäure  $C_{10}H_{20}O_3$ ) (WALLACH, A. 296, 126). —  $Kp$ :  $249-251^\circ$ .  $D$ :  $0,905$ .  $n_D$ :  $1,4373$ . —  $C_{10}H_{16}O_2$ . Ag.

4) **Diacetarsäure**  $C_{10}H_{20}O_2$ . B. Durch Oxydation von Diamylalkohol (s. S. 77) mit schmelzendem  $KOH$  oder Chromsäuregemisch (GUERBET, C. r. 128, 512, 1003). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{50}$ :  $162-163^\circ$ .  $Kp$ :  $248-250^\circ$  (corr.).

**11. \* Säuren**  $C_{11}H_{22}O_2$  (S. 439—440).

1) \* **Undekansäure** (S. 439). Mol. Verbrennungswärme:  $1615,9$  Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 107).

Ester aus optisch activem Amylalkohol  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_5H_{11}$ .  $Kp_{720}$ :  $293-296^\circ$ .  $D^{20}_4$ :  $0,871$ .  $n_D$ :  $1,4431$  bei  $20,4^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $1,88^\circ$  bei  $20^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 284).

**12. \* Säuren**  $C_{12}H_{24}O_2$  (S. 440—441).

1) \* **Laurinsäure** (S. 440). V. Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, Soc. 73, 226). —  $Kp_0$ :  $102-103^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $176^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324).  $Kp_{16}$ :  $180^\circ$  (SCHEIJ, R. 18, 186).  $D^{60}_4$ :  $0,8642$ .  $D^{78,5}_4$ :  $0,8495$ .  $n_D^{60}$ :  $1,42665$  (SCH.). Mol. Brechungsvermögen:  $96,21$  (EYKMAN, R. 12, 165). — \*  $Ba\bar{A}_2$ . Vgl. auch HOLZMANN, Ar. 236, 418. S. 440, Z. 18 v. o. statt: „A. 92, 394<sup>4</sup> lies: „A. 92, 294<sup>4</sup>“.

\* **Aethylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_2H_5$  (S. 441). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 277; R. 14, 187.

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D$ :  $-4,4^\circ$ ) Amylalkohol  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_5H_{11}$ .  $Kp_{720}$ :  $305-306^\circ$ .  $D^{20}_4$ :  $0,859$ .  $n_D^{20}$ :  $1,4368$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $1,56^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 284).

\* **Trilaurin**  $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$  (S. 441). B. Aus Glycerin und Laurinsäure (SCHEIJ, R. 18, 195). — Schmelzpt.:  $46,4^\circ$ .  $D^{60}_4$ :  $0,8944$ .  $n_D^{60}$ :  $1,44039$ .

4) **Diisoamyllessigsäure**  $(C_5H_{11})_2CH.CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Diisoamylmalonsäure auf  $175^\circ$  (FOURNIER, C. r. 128, 1289). — Nadeln. Schmelzpt.:  $46-47^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol,  $CS_2$ , Benzol.

**14. \* Säuren**  $C_{14}H_{28}O_2$  (S. 441).

1) \* **Myristinsäure** (S. 441). V. Im Fette von Dermoidcysten als Ester (v. ZEYNEK, H. 23, 46). Im fetten Oel des Quittensamens, meist als Glycerid gebunden (HERRMANN, Ar. 237, 367). Im Weichfett des Wollfettes (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, B. 31, 97). An Alkohole gebunden im australischen Wollfett (D. L., B. 29, 620). In der Cochenille (LIEBERMANN, B. 18, 1982). Frei und als Methyl ester in der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2676). —  $Kp_0$ :  $121-122^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und  $CHCl_3$ .  $n_D^{60}$ :  $1,43075$  (SCHEIJ, R. 18, 187). —  $Ca\bar{A}_2$ . Unlöslich in Aceton (D., L.).

Methylester  $C_{15}H_{30}O_2 = C_4H_9O_2.CH_3$ . V. In der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2677). — Kristalle (aus Holzgeist). Schmelzpt. unterhalb  $10^\circ$ .  $Kp_{751}$ :  $295^\circ$ .

\* **Trimyristin**  $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$  (S. 441). V. In der Cochenille (LIEBERMANN, B. 18, 1892). — B. Aus Glycerin und Myristinsäure (SCHEIJ, R. 18, 197). — Schmelzpt.:  $56,6^\circ$ .  $D^{60}_4$ :  $0,8848$ .  $n_D^{60}$ :  $1,44285$ .

3) **Isomere Myristinsäure**. V. Im indischen Geraniumöl als Ester (FLATAU, LABBÉ, C. r. 126, 1876). Kommt in reinem indischen Geraniumöl nicht vor (SCHIMMEL & Co.,

C. 1898 II, 985). — Schmelzp.: 28,2°. — Salze: FLATAU, LABBÉ. ( $C_{14}H_{27}O_2$ )<sub>2</sub>Ca. Weisses Pulver. — Ba.Ä<sub>2</sub>. Weisses Pulver. — Cu.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Grünblaues Pulver. Schmelzp.: 74—75°. Verliert beim Erhitzen Wasser und wird violett. — Ag.Ä. Weissgelber Niederschlag. Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in heissem Wasser.

### 15. \* Säuren $C_{15}H_{30}O_2$ (S. 442).

2) \* *Pentadekansäure, Quindekylsäure* (S. 442). B. Beim Erhitzen von Pentadekylalkohol mit Kalikalk auf 250° (PANIC, M. 15, 14).

5) *Säure*  $C_{15}H_{30}O_2$ . B. Beim Erhitzen von Oxyptadekansäure (Schmelzp.: 50°) mit HJ (D: 1,7) und rothem Phosphor auf 200° (TAVERNE, R. 13, 209). — Schmilzt gegen 48°.  $Kp_{14}$ : 206°. — Ag.Ä.

### 16. \* Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ (S. 442—444).

1) \* *Palmitinsäure* (S. 442—444). V. Im Sellaricöl in geringer Menge (CIAMICIAN, SILBER, B. 30, 494). — Schmelzp.: 62,6° (SCHEIJ, R. 18, 187). Schmelzp. sehr sorgfältig gereinigter Säure: 62,618° (DE VISSER, R. 17, 185). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: HEYDWEILLER, W. 64, 728.  $Kp_0$ : 138—139° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324).  $D_{75}^{25}$ : 0,8465.  $n_D^{30}$ : 1,42693 (SCH.). Molekulares Brechungsvermögen: 126,48 (EYKMAN, R. 12, 165). Schmelzwärme: BRUNER, B. 27, 2106. 100 ccm der Lösung in Alkohol (D: 0,8183) halten bei 0° 1,13 g (HEHNER, MITCHELL, Am. 19, 40). Molekulare Verbrennungswärme: 2398,4 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2], 49, 107). — \* Pb.Ä<sub>2</sub>. 50 ccm der Lösung in Aether halten 0,0092 g Salz (LIDOW, Z. 24, 525). — \* Cu.Ä<sub>2</sub>. In Aether und Chloroform etwas löslich (TAVERNE, C. 1897 II, 48).

\* *Aethylester*  $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$  (S. 443). B. Aus der Säure durch Erhitzen in 3% iger alkoholischer Salzsäure (HOLZMANN, Ar. 236, 440). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 24,0°.  $Kp_{10}$ : 184,5—185,5° ohne Zersetzung.

*Ester aus optisch activem* ( $[\alpha]_D$ : -4,4°) *Amylalkohol*  $C_{21}H_{42}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_5H_{11}$ . Schmelzp.: 12—13°.  $D_{20}^{25}$ : 0,854.  $n_D^{20}$ : 1,4487.  $[\alpha]_D^{20}$ : 1,28° (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 285).

*Pentadekylester*  $C_{31}H_{62}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{15}H_{31}$ . B. Beim Erhitzen auf 100—110° von 5,4 g palmitinsäurem Silber mit 1,8 g Jod (und Porzellanscherben) (SIMONIN, M. 14, 85). — Schmelzp.: 57°.

\* *Tripalmitin*  $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$  (S. 444). B. Aus Glycerin und Palmitinsäure (SCHEIJ, R. 18, 199). — Schmelzp.: 65,1°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt es schon bei 45—46°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 65,1°.  $D_{80}^{90}$ : 0,8657.  $n_D^{80}$ : 1,43807.

3) \* *Methylpentadekansäure (15)*  $C_{16}H_{32}O_2 = (C_2H_5)(CH_3)CH.(CH_2)_{11}.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der Jalapinolsäure mit HJ (KROMER, J. pr. [2] 57, 454). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 65—66°. Erstarrungspunkt: 63—62°. — Ag.Ä. Niederschlag.

### 17. \* Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ (S. 444).

2) \* *Daturinsäure* (S. 444). V. An Glycerin gebunden neben Palmitinsäure im Oel aus dem Samen von Datura Stramonium (GÉRARD, A. ch. [6] 27, 555). — Schmelzp.: 54,5° (GÉRARD, Bl. [3] 13, 663). — Salze: GÉRARD. Na.A. — Na.Ä +  $C_{17}H_{34}O_2$ . Blättchen. — K.Ä. — K.Ä +  $C_{17}H_{34}O_2$ . Tafeln, unlöslich in Wasser. — Mg.Ä<sub>2</sub>. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—140°. — Zn.Ä<sub>2</sub>. Nadeln (aus Alkohol). — Pb.Ä<sub>2</sub>. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 104—105°. — Cu.Ä<sub>2</sub>. Blaugrüne, sehr feine Nadeln (aus Alkohol).

*Methylester*  $C_{18}H_{36}O_2 = C_{17}H_{33}O_2.CH_3$ . Schmelzp.: 30° (GÉRARD).

\* *Aethylester*  $C_{19}H_{38}O_2 = C_{17}H_{33}O_2.C_2H_5$  (S. 444). Schmelzp.: 26,7° (GÉRARD).

### 18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ (S. 444—447).

1) \* *Stearinsäure* (S. 444—447). B. Beim Erhitzen von Oelsäure oder Elaüdsäure mit HJ ( $Kp$ : 127°) und rothem Phosphor auf 200—210° (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579). Bei 3-stgd. Erhitzen von Chlor-9-Ketostearinsäure mit HJ auf 180° (BEHREND, B. 29, 806). — Schmelzp. sehr sorgfältig gereinigter Säure: 69,320° C. (DE VISSER, R. 17, 184). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: HEYDWEILLER, W. 64, 728; HULETT, Ph. Ch. 23, 664.  $Kp_0$ : 154,5—155,5° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324).  $D_{75}^{25}$ : 0,8428.  $D_{105}^{25}$ : 0,8250.  $n_D^{80}$ : 1,43003 (SCHEIJ, R. 18, 188). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 165. 100 ccm der Lösung in Alkohol (D: 0,8183) halten bei 0° 0,15 g (HEHNER, MITCHELL, Am. Soc. [2] 19, 40). Schmelzwärme: BRUNER, B. 27, 2106. Molekulare Verbrennungswärme: 2711,8 Cal. (STON-

MANN u. A., *J. pr.* [2] 49, 107). — Bei längerem Erhitzen mit alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entstehen Pentansäure, Buttersäure, wenig Essigsäure u. s. w. (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 183).

Quantitative Bestimmung der freien Stearinsäure in Fettgemischen. Man löst 0,5—1 g festes Fettsäuregemisch (oder 5 g flüssiges) in 100 ccm einer bei 0° hergestellten, gesättigten Lösung reiner Stearinsäure in Alkohol (D: 0,8183), lässt über Nacht im Eisschrank stehen, filtrirt bei 0° und wäscht mit der Stearinsäurelösung bei 0° und wägt das Ungelöste (HEHNER, MITCHELL, *Am. Soc.* 19, 50).

Stearinsäure-Palmitinsäure-Gemische. Tiefster Schmelzpt.: 54,8175° (bei 29,76% Stearinsäure) (DE VISSER, *R.* 17, 186). Ein Gemisch von 47,5% Stearinsäure und 52,5% Palmitinsäure enthält im festen Zustande nur eine einzige Art von krystallinischen Individuen („feste Lösung“) und wird durch Behandlung mit Alkohol nicht verändert (DE VISSER, *R.* 17, 347).

Salze: \*Ba.Ä<sub>2</sub>. Vgl. auch: HOLZMANN, *Ar.* 236, 421. — \*Pb.Ä<sub>2</sub>. 50 ccm der Lösung in Aether halten 0,0074 g Salz (LIDOW, *Z.* 24, 525).

\*Aethylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 445). B. Aus der Säure durch Erhitzen in 3%iger alkoholischer HCl (HOLZMANN, *Ar.* 236, 440). — Nadeln. Schmelzpt.: 33,5°.  $\text{Kp}_{10}$ : 199—201°.

Ester aus optisch activem ( $[\alpha]_D: -4,4^\circ$ ) Amylalkohol  $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$  Schmelzpt.: 20—21°.  $\text{D}^{20}_4$ : 0,855.  $\text{n}_D^{24}$ : 1,4451.  $[\alpha]_D^{20}$ : 1,27° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 286).

S. 445, Z. 16 v. u. statt: „ $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{ClO}_4$ “ lies: „ $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{ClO}_3$ “.

\*Tristearin  $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$  (S. 446). B. Aus Glycerin und Stearinsäure (SCHEIL, *R.* 13, 200). — Schmelzpt.: 71,6°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt es schon bei 55°, wird gleich wieder fest und schmilzt dann bei 71,6°.  $\text{D}^{80}_4$ : 0,8621.  $\text{n}_D^{60}$ : 1,43987. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 168.

2) \*Neurostearinsäure (S. 447). {B. Beim Erhitzen von Phrenosin} (s. Hptw. Bd. III, S. 574) {... (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 25; } 53, 87).

S. 447, Z. 24 v. o. statt: „ $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ “ lies: „ $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ “.

20. \*Arachinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (S. 447). V. Im Fette von Dermoidcysten als Ester (v. ZEYNEK, *H.* 23, 45). B. Entsteht neben anderen Säuren bei Behandlung von Behenolsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$  mit rauchender  $\text{HNO}_3$  (GROSSMANN, *B.* 26, 644). — Schmelzpt.: 77° (BACZEWSKI, *M.* 17, 530). Leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin, Benzol und heissem, absolutem Alkohol. Mol. Verbrennungswärme: 3025,8 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 49, 107).

21. \*Behenensäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (S. 447). Darst. Man reducirt Jodbehensäure [dargestellt aus 1 Thl. Erucasäure, 1½ Thl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und etwas Wasser (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 392; 27 [2] 298)] in alkoholischer Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff und erwärmt zur Verseifung etwa entstandenen Esters mit Kalilauge (TALANZEW, *J. pr.* [2] 50, 72). — Schmelzpt.: 84° (TALANZEW, *Z.* 24, 503). Mol. Verbrennungswärme: 3338,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 107). 100 Thle. Alkohol von 90° Tr. lösen bei 17° 0,102 g Säure; 100 Thle. Aether lösen bei 16° 1,922 g Säure (T.).

Salze: Zn.Ä<sub>2</sub> (bei 100°). Niederschlag. — Ag.Ä.

22. \*Säuren  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$  (S. 448).

4) \*Carnaubasäure (S. 448). V. An Alkohole gebunden im australischen Wollfett (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 29, 619). Im Weichfett des Wollfettes (D., L., *B.* 31, 97). — B. Bei der Oxydation von Carnaubylalkohol mit  $\text{CrO}_3$ -Lösung und Eisessig (D., L., *B.* 29, 2899). — Krystalle (aus Alkohol). Das Ammoniumsalz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ca}(\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2)_2$ . Unlöslich in Aceton.

24. \*Cerotinsäure (S. 448—449). Ist  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$  (HENRIQUES, *B.* 30, 1418). V. Als Glycerid im fetten Oel des Filixextractes (KATH, *Ar.* 236, 660). Unter den Säuren des Wollfettwaxes (DARMSTAEDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 31, 102), ohne jedoch einen wesentlichen Bestandtheil des Wollfettes zu bilden. — Darst. Man kocht Bienenwachs (5 kg) dreimal und anhaltend (das letzte Mal 12 Stunden lang) mit Alkohol (70 L.) aus, destillirt den Alkohol ab und presst den abgekühlten Rückstand ab. Derselbe wird dann wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, entwässert und mit (10%) Thierkohle erwärmt. Je 200 g des Rückstandes werden mit 100 g KOH und 500 g Kalikalk 10—12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Man vertheilt nun die Masse in heissem Wasser und neutralisirt mit verdünntem HCl (1 Thl. HCl, 2 Thle. Wasser) zuletzt in der Kälte. Die gefällten Calciumsalze werden nach dem Waschen mit einem Gemisch aus 1 Thl.

Benzol und 1 Thl. Alkohol extrahirt und dann durch heisse Salzsäure zerlegt. Die freien, gewaschenen und gepulverten Säuren erwärmt man zunächst mit 30 Thln. Holzgeist auf 70° und filtrirt bei 70°. Ungelöst bleibt Melissinsäure. Die aus dem Filtrate auskrystallisirende Cerotinsäure wird noch zweimal (zuletzt mit nur 10 Thln.) Holzgeist in gleicher Weise behandelt, um alle Melissinsäure abzuscheiden (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 160). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (M.). Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79° (D., L.). Schmelzp.: 82,5° (H.).  $D_4^{20}$ : 0,8359. Mol. Brechungsvermögen: 209,48 (EYKMAN, *R.* 12, 165). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Benzol,  $CHCl_3$ , Aether,  $CS_2$ , aliphatischen Kohlenwasserstoffen; löslich in 5—6 Thln. siedendem Aether (MARIE). Leicht löslich in siedendem Holzgeist. — Bei 48-stdg. Kochen von 25 g Cerotinsäure mit 1 L.  $HNO_3$  (D: 1,15) entstehen Capronsäure, Isovaleriansäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Pentandisäure u. s. w. (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 181). Mit  $CrO_3$  + Eisessig entsteht viel Laurinsäure, neben anderen Säuren. Mit  $KMnO_4$ , in neutraler Lösung, entstehen viel Bernsteinsäure und Glutarsäure, neben wenig Sebacinsäure und Korksäure. Mit  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung, entstehen dieselben Säuren, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Stearinsäure, Sebacinsäure, Laurinsäure u. s. w. — \* Mg. Ä. Sinter zwischen 165—173°; schmilzt bei 174—176° (D., L.). — Baryumsalz. Wasserfreie, beinahe glasig aussehende, kaum mehr mikroskopisch krystallinische Masse. Wird durch Wasser zersetzt (HOLZMANN, *Ar.* 236, 425).

\* Methyl ester  $C_{27}H_{54}O_2 = C_{26}H_{51}O_2 \cdot CH_3$  (S. 449). Schmelzp.: 62° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 195).

\* Aethyl ester  $C_{29}H_{58}O_2 = C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 449). Schmelzp.: 60,5° (MARIE).

\* Ceryl ester  $C_{52}H_{104}O_2 = C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$  (S. 449). {Bildet . . . chinesisches Waxes . . . gewonnen werden} (HENRIQUES, *B.* 30, 1415). — Schmelzp.: 81,5°.

Monocerotin  $C_{30}H_{60}O_4 = (OH)_2C_3H_5 \cdot O \cdot C_{26}H_{51}O$ . B. Aus Monochlorhydrin und cerotinsäurem Silber bei 180° (M., *A. ch.* [7] 7, 202). Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 78,8°.

Dicerotin  $C_{55}H_{108}O_6 = OH \cdot C_3H_5 \cdot (O \cdot C_{26}H_{51}O)_2$ . B. Bei 6-stdg. Erhitzen auf 220° von 8 g Cerotinsäure mit 8 g Glycerin (MARIE). — Nadeln. Schmelzp.: 79,5°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Tricerotin  $C_{81}H_{165}O_8 = C_3H_5(O \cdot C_{26}H_{51}O)_3$ . Feine Nadeln. Schmelzp.: 76,5—77° (M.).

25. \* Melissinsäure  $C_{30}H_{60}O_2$  (S. 449). V. Im Bienenwachs (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 145). — Schmelzp.: 91° (MARIE). Fast unlöslich in Methylalkohol und in Aether.

Methyl ester  $C_{31}H_{62}O_2 = C_{30}H_{59}O_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.: 74,5° (MARIE).

Myricylester  $C_{60}H_{120}O_3 = C_{30}H_{59}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . V. Im Gummilack (GASCARD, Privatmittheilung). — Schmelzp.: 92°.

Monomelissin  $C_{33}H_{66}O_4 = (OH)_2C_3H_5 \cdot O \cdot C_{30}H_{59}O$ . Schmelzp.: 91,5—92° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 204).

Dimelissin  $C_{63}H_{124}O_5 = OH \cdot C_3H_5 \cdot (O \cdot C_{30}H_{59}O)_2$ . Schmelzp.: 93° (M.).

Trimelissin  $C_{93}H_{182}O_6 = C_3H_5 \cdot (O \cdot C_{30}H_{59}O)_3$ . Schmelzp.: 89° (M.).

### \* Fette und fette Oele (S. 450—456).

*Theorie der Verseifung durch Alkalien:* Nach GEITEL (*J. pr.* [2] 55, 429; vgl. auch LEWKOWITSCH, *C.* 1899 I, 469; *Jahrbuch der Chemie* 1898, 390) verläuft die Verseifung der Triglyceride so, dass sich zunächst Diglyceride und Monoglyceride, die schliesslich vollkommen in Glycerin und Fettsäuren zerfallen, neben Glycerin bilden. Nach HENRIQUES (*Z. Ang.* 1898, 696) scheint dagegen eine Bildung von Diglyceriden oder Monoglyceriden bei der partiellen Verseifung nicht stattzufinden.

Bei der Verseifung der Fette in petrolätherischer Lösung genügt eine relativ geringe Menge von Alkali zur Abspaltung des gesammten Glycerins (HENRIQUES, *Z. Ang.* 1898, 338). Kalte alkoholische Alkalien verseifen auch ohne Gegenwart eines Lösungsmittels (wie Petroläther) die Fette unter Abspaltung des gesammten Glycerins und Bildung von Fettsäureäthylestern (H., *Z. Ang.* 1898, 696).

*Theorie der Spaltung durch verdünnte Säuren:* s. GEITEL, *J. pr.* [2] 57, 113.

Zur Aetiologie des Ranzigwerdens der Fette: vgl. MJOEN, *C.* 1897 II, 526; GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 429.

*Beständigkeit der Fette.* In fettigen Substanzen aus ägyptischen Gräbern, deren Alter mehrere Jahrtausende beträgt, konnte noch Palmitinsäure und Stearinsäure nachgewiesen werden (FRIEDEL, *C. r.* 124, 648).

*Analyse der Fette und fetten Oele.* Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Bestimmung von Säurezahl, Verseifungszahl und Jodzahl: HENRIQUES, *C.* 1897 I, 887; 1897 II, 436; HEFELMANN, *C.* 1897 II, 436; ULZER, *C.* 1898 I, 150; HERBIO, *C.* 1898 I, 1038.

*Jodzahlbestimmung (S. 451).* Zur Theorie vgl. WIJS, *Fr.* 37, 277; *Z. Ang.* 1898, 291; *C.* 1898 II, 563. WIJS (*B.* 31, 750; *C.* 1899 I, 391) wendet eine Lösung von Chlorjod in 95%iger Essigsäure an, welche man herstellt, indem man 13 g Jod in 1 L. Eisessig löst, den Titer bestimmt und Chlor bis zur Verdoppelung des Titers einleitet. Verwendung einer wässrigen Chlorjodlösung: ASCHMAN, *Ch. Z.* 22, 59, 71. Zur Bestimmung der Jodzahl vgl. ferner: FELGRY, *C.* 1897 I, 722, 887; HOLDE, *C.* 1898 I, 1003; HENRIQUES, *C.* 1898 I, 1003.

*Temperaturerhöhung beim Bromiren als Hilfsmittel bei der Untersuchung von Fetten und Oelen:* GILL, HATCH, *Am. Soc.* 21, 27.

Untersuchung von *Olivenöl* und einer grösseren Zahl von *Samenölen:* NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 547.

1. \* *Pflanzenfette (S. 451—455).*

a) *Nicht trocknende Oele (S. 451—454).*

\* *Oel der Baumwollensamen (Cottonöl) (S. 452).* Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 560.

*Capsicumsamenöl.* Aus dem Paprica-Samen durch Aether-Extraction. Enthält im Mittel 2,75% freie Fettsäuren (auf Palmitinsäure berechnet) und 95,23% Olein. Ist gelblich braun gefärbt und enthält das wirksame Princip der Paprica-Frucht (v. BITTÖ, *L. V. St.* 46, 309).

\* *Chinesischer Pflanzentalg (S. 454).* In den Früchten verschiedener ostasiatischer Bäume. In China vorwiegend gewonnen aus *Croton sebiferum*, einer Euphorbiacee. Hauptsächlich zur Kerzenfabrikation verwandt. — Weiss, zuweilen mit schwach grünlichem Stich. Schmelzp.: 36—44°. Löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, CS<sub>2</sub>. D<sup>15</sup>: 0,9182—0,9217 (NEGRI, SIBURATI, *Ch. Z.* 21, 5).

\* *Crotonöl (S. 452).* Ueber die Natur des wirksamen Bestandtheils vgl.: ELFSTRAND, *C.* 1897 I, 936.

*Curcass-Oel.* Aus dem Samen von *Jatropha Curcass*. Enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Linolsäure (KLEIN, *Z. Ang.* 1898, 1012).

*Elaeococcaöl (Holzöl)* aus dem Samen von *Elaeococca vernicia*, vgl.: KITTE, *Ch. Z.* 23, 23, 38.

\* *Erdnussöl (S. 452).* Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 552. 10 Tropfen Oel mit einem Tropfen einer Lösung von 0,25 g Natrium-Molybdat in 20 cc conc. Schwefelsäure geben eine gelbgrüne, beim Umschütteln purpurviolette Färbung (VAN EMGELEN, *C.* 1897 II, 225).

\* *Mandelöl (S. 453).* Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 556.

*Mocaya-Oel.* Aus den Früchten der Palme *Acroconna sclerorospa* Mart. Schmelzp.: 24—29°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther (NEGRI, FABRICE, *C.* 1897 II, 1054).

\* *Olivenöl (S. 453).* Eigenschaften und Verhalten: NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 547. Nachweis von Baumwollensamen-, Sesam- und Arachis-Oel im Olivenöl, vgl.: TORTELLI, RUGGERI, *Z. Ang.* 1898, 850.

\* *Palmöl (S. 453).* Es enthält auch 1% Stearinsäure und 1% einer festen Säure C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (NÖRDLINGER, *B.* 25 Ref., 578).

*Quittensamenöl.* Gelbes, angenehm, schwach mandelölartig riechendes, dünnflüssiges Oel. Erstarrungspunkt: —13,5°. D<sup>15</sup>: 0,922. Enthält (zumeist in Form von Glyceriden) eine flüssige Säure C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>(OH).COOH und mindestens zwei verschiedene, gesättigte Fettsäuren, die Myristinsäure C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> und eine Säure vom Schmelzp.: 42° (vielleicht ein Isomeres der Pentadekylsäure) (HERRMANN, *Ar.* 237, 359).

\* *Rapsöl (S. 453).* Das Rübel enthält die Glyceride der Erucasäure, Rapinsäure und wenig Arachinsäure (REIMER, WILL, *B.* 20, 2387; PONZIO, *J. pr.* [2] 48, 487). Giebt beim Schütteln mit Rosanilindisulfid-Lösung Rosafärbung (PALAS, *C.* 1897 II, 225).

\* *Ricinusöl (S. 453).* Es enthält eine sehr kleine Menge Stearinsäure und Dioxystearinsäure, aber keine Palmitinsäure (KRAFFT, *B.* 21, 2733).

\* *Sesamöl (S. 454).* Reactionen: NEGRI, FABRIS, *Fr.* 33, 559; BELLIER, *C.* 1899 II, 453. Giebt eine intensive Rothfärbung mit einer 1%igen Lösung von Furfurol in 95%igem Alkohol und HCl (VILLAVECCHIA, FABRIS, *C.* 1897 II, 772).

Alkohol  $C_{25}H_{44}O + H_2O$ . B. Aus Sesamöl; in den Mutterlangen des Sesamins (s. u.) VILLAVECCHIA, FABRIS, C. 1897 II, 773). — Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.:  $137,5^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-24,23^\circ$ . Giebt die Reaction mit Furfuröl und HCl nicht, absorbiert Halogene. Liefert eine Acetylverbindung. Schmelzp.:  $130-131^\circ$ .

Sesamin  $(C_{11}H_{12}O_3)_2$ . B. Aus Sesamöl durch Verseifung mit alkoholischem KOH, Fällung mit Chlorbaryum und Extraction des Niederschlages mit Alkohol (VILLAVECCHIA, FABRIS, C. 1897 II, 773). — Nadeln aus Alkohol, prismatische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.:  $123^\circ$ .  $[\alpha]_D^{22}$ :  $68,36^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Aether, Petroleumäther, Alkalien und Mineralsäuren, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. Giebt die Reaction mit Furfuröl und HCl nicht, absorbiert kein Jod, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Liefert mit  $HNO_3$  zwei Verbindungen (Schmelzp.:  $235^\circ$  und  $145^\circ$ ).

b) \* Trocknende Oele (S. 454—455).

\* Leinöl (S. 454). Analytische Constanten amerikanischer Leinöle: GILL, LAMB, Am. Soc. 21, 29).

Cedernussöl (aus sibirischen Cedernüssen), ähnlich dem Leinöl und Hanföl: s. KRYLOFF, Z. 30, 924; C. 1899 I, 592).

2) \* Thierische Fette (S. 455—456). Spec. Gewicht, Schmelzpunkt, Verseifungszahl, Jodzahl, Acetylzahl von 25 verschiedenen thierischen Fetten: AMTHOR, ZINK, Fr. 36, 3.

\* Eieröl (S. 455). Wird durch Extraction des hartgekochten und getrockneten Eigelbs mit Aether gewonnen, Ausbeute  $19\%$ .  $D^{15}$ : 0,9144. Zusammensetzung: Olein  $80-85\%$ , feste Glyceride  $16,4\%$ , Cholesterin  $1,5\%$ , Lecithin  $0,2\%$  und geringe Mengen orange-gelber Farbstoffe. Die Fettsäuren bestehen aus: Oelsäure  $81,8\%$ , Palmitinsäure  $9,6\%$ , Oxyssäure  $6,4\%$ , Stearinsäure  $0,6\%$  (KITZ, Ch. Z. 21, 304).

Fett der Dermoidcysten des Ovariums: LUDWIG, H. 23, 38; v. ZEYNEK, H. 23, 40.

Kolostrumfett. Tief goldgelb; Geschmack und Geruch widerlich. Schmelzp.:  $37,6^\circ$ .  $D$ : 0,8656. Durch fractionirte Krystallisation zerlegbar in ein den grösseren Theil bildendes, in Aether schwer lösliches, weisses, krystallinisches Fett, und eine in Aether sehr leicht lösliche, ölige Flüssigkeit von grosser Viscosität (EICHLOFF, C. 1897 I, 480).

Pferdefett. Zusammensetzung: AMTHOR, ZINK, Fr. 31, 381.

Robbenfett. Enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und einer Säure  $C_{16}H_{30}O_2$  (LUBARSKY, Z. 30, 45; C. 1898 II, 273).

Seehundsfett. Enthält bis zu  $17\%$  gesättigte, ca.  $83\%$  ungesättigte Säuren (Oelsäure und Hypogacasäure) (LUBARSKY, J. pr. [2] 57, 19).

\* Thrane (S. 456). Jodzahl, Säurezahl u. s. w. für verschiedene Thrane: FAHION, Ch. Z. 23, 161.

\* Wacharten (S. 456—457).

\* Bienenwachs (S. 456). Gehalt an Kohlenwasserstoffen:  $12,7-17,5\%$  (AHRENS, HELL, C. 1899 I, 952). Bienenwachs italienischer Herkunft: FUNARO, C. 1899 II, 404. Zur Untersuchung des Bienenwachses vgl. auch: HENRIQUES, C. 1897 II, 647; WEINWURM, Ch. Z. 21, 519.

Wachs der Hummeln (*Bombus muscarum* und *Bombus lapidarius*). Der Hauptsache nach wahrscheinlich ein Alkohol von der Zersetzung  $C_{34}H_{70}O$  (Schmelzp.:  $75^\circ$ ) (SUNDWIK, H. 26, 56).

S. 457, Z. 7 v. u. statt: „ $64,5^{04}$ “ lies: „ $51^{04}$ “.

\* Derivate der Fettsäuren (S. 457—498).

I. \* Säurefluoride  $C_nH_{2n-1}O.Fl$  (S. 457).

I. \* Acetylfluorid  $C_2H_3OFI = CH_3.CO.FI$  (S. 457). B. Aus 15 Thln. Acetylchlorid und 10 Thln.  $ZnFl_2$  (bei  $250^\circ$  getrocknet) (MESLANS, A. ch. [7] 1, 411). Man leitet trockenes  $HFl$  in stark abgekühltes Essigsäureanhydrid, lässt über Nacht stehen, fügt wenig  $NaFl$  hinzu und destillirt (COLSON, Bl. [3] 17, 59; A. ch. [7] 12, 255). — Wird bei  $20^\circ$  flüssig.  $Kp_{760}$ :  $20,8^\circ$ .  $D$ : 1,0369. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol, Eisessig. Mit  $CaO$  entstehen  $CaFl_2$  und Essigsäureanhydrid.

**2. Propionylfluorid**  $C_3H_5OF_2 = C_2H_5.CO.Fl.$  *B.* Aus 125 g  $ZnF_2$  und 150 g Propionylchlorid (MESLANS, GIRARDET, *Bl.* [3] 15, 877). Aus  $NaF$ ,  $HFl$ , Propionsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  (COLSON, *Bl.* [3] 17, 59). Durch Einwirkung von wasserfreier Flusssäure auf Propionsäureanhydrid (COLSON, *A. ch.* [7] 12, 256). — Flüssigkeit. Kp: 44°.  $D^{15}$ : 0,972 (M., G.).  $Kp_{760}$ : 43,5°.  $D^{10}$ : 0,974 (C.).

## 2. \* Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ (*S.* 458—460).

*Darst.* Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf entwässerte, fettsaure Salze (2 Mol. Salz eines einwertigen Metalles) (Verein f. chem. Ind. Frankfurt, D.R.P. 63593; *Frdl.* III, 8). — Durch Einwirkung von etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphorylchlorid auf die entsprechende Säure (eventuell unter gelindem Erwärmen), bis die Menge der sich als wasserhelle Schicht abscheidenden phosphorigen Säure nicht mehr zunimmt (ASCHAN, *B.* 31, 2346).

Ueber die wechselnde Veränderlichkeit der *Flüchtigkeit* vgl.: HENRY, *C.* 1899 I, 968; *R.* 18, 247.

*Natrium* wirkt auf die ätherische Lösung von Säurechloriden unter Bildung von Verbindungen der Form  $\begin{matrix} R.C.O.CO.R \\ | \\ R.C.O.CO.R' \end{matrix}$ , welche durch Verseifung mit Alkalien  $\alpha$ -Ketole  $R.CO.CH(OH).R$  neben Säuren  $OH.CO.R$  liefern; vgl. BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1217.

**1. \* Acetylchlorid**  $C_2H_3O.Cl = CH_3.CO.Cl$  (*S.* 459). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309.

**2. \* Propionsäurechlorid**  $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$  (*S.* 459). Beim Behandeln mit Natrium (in ätherischer Lösung) entsteht Hexen(3)-diol(3,4)-Dipropionat  $C_{12}H_{20}O_4$  (s. *S.* 151).

**3. Buttersäurechloride**  $C_4H_7OCl$  (*S.* 459). 1) \**Normalbutyrylchlorid*  $CH_3.(CH_2)_3.CO.Cl$  (*S.* 459). Liefert mit  $AlCl_3$  das Triketon  $C_{12}H_{18}O_3$ . Leitet man aber  $AlCl_3$  in ein Gemisch aus Butyrylchlorid und viel  $CHCl_3$  ein, so entstehen Butyron und Buttersäure (COMBES, *Bl.* [3] 11, 710).

**4. \* Valeriansäurechloride**  $C_5H_9OCl$  (*S.* 459).

3) *Normalvalerylchlorid*  $CH_3.[CH_2]_3.COCl$ . Flüssig. Kp: 127—128°.  $D^{15}$ : 1,0155 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 312; 13, 833).

**5. \* Capronsäurechloride**  $C_6H_{11}OCl$  (*S.* 459—460).

1) \**Normalcapronylchlorid*  $CH_3.(CH_2)_4.CO.Cl$  (*S.* 459). Kp: 151—153° (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637). Kp: 145—146° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 833).

4) *2-Methylpentansäure(5)-Chlorid*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COCl$ . Kp: 141—142°.  $D^{20}$ : 0,9697 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 833).

**6. \* Chloride**  $C_7H_{13}OCl$  (*S.* 460).

1) \**Oenanthylchlorid*  $CH_3.(CH_2)_5.COCl$  (*S.* 460).  $D^{17}$ : 0,9667 (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637). Kp: 174—175°.  $D^{20}$ : 0,959 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 833).

2) *Isoamylessigsäurechlorid*, *2-Methylhexansäure(6)-Chlorid*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$ . *B.* Aus Isoamylessigsäure und  $PCl_3$  auf dem Wasserbade (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 277). —  $Kp_{739}$ : 168—169°.

3) *Methylisobutylacetylchlorid*, *2,4-Dimethylpentansäurechlorid*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).COCl$ . Flüssig.  $Kp_{745}$ : 152—153° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* 67, 511).

**7. \* Chloride**  $C_8H_{15}OCl$  (*S.* 460).

1) \**Caprylsäurechlorid*  $C_7H_{15}.COCl$  (*S.* 460).  $Kp_{766}$ : 194—196°.  $D^8$ : 0,973 (HENRY, *C.* 1899 I, 968; *R.* 18, 252).

2) *Aethylisobutylacetylchlorid*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).COCl$ . Flüssig. Kp: 165—172° (GUYE, JEANPRETRE, *Bl.* [3] 13, 184).

5. \* **Pelargonsäurechlorid**  $C_9H_{17}OCl = C_8H_{17} \cdot COCl$ .  $K_{1749}$ : 220°.  $D_4$ : 0,998 (HENRY, Z. 1899 I, 968; R. 18, 253).

6. \* **Chloride**  $C_{10}H_{19}OCl$  (S. 460).

2) **Diisobutylacetylchlorid**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot Cl) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)$ . Farblose, stechend riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{20}}$ : 950° (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 62).

3) **Divateransäurechlorid**.  $K_{P_{60}}$ : 115° (GUERBET, C. r. 128, 1003).

6. **Cerotinsäurechlorid**  $C_{28}H_{51}OCl$ . Schmelzpt.: 47° (MARIE, A. ch. [7] 7, 207).

7. **Melissinsäurechlorid**  $C_{30}H_{59}OCl$ . Schmelzpt.: 60° (MARIE, A. ch. [7] 7, 211).  
S. 460, Z. 12 v. u. statt: „B. 23, 1688“ lies: „B. 13, 1688“.

### 5. \* Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ (S. 461—464).

B. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf entwässerte fettsäure Salze 3 Mol. bei Salzen mit einwerthigem, 2 Mol. bei Salzen mit zweiwerthigem Metall) (Verein chem. Ind. Frankfurt, D.R.P. 63 593; *Frdl.* III, 8). — {Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  über erhitzte Salze der Säuren (HENTSCHEL, B. 17, 1285}; vgl. D.R.P. 29 669, *Frdl.* I, 74). — Die Anhydride der gechlorten und gebromten Säuren lassen sich darstellen durch Destillation jener Säuren mit  $P_2O_5$  im Vacuum:  $2CH_3Cl \cdot COOH + P_2O_5 = (CH_2ClCO)_2O - 2HPO_3$  (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2948).

Aus Säurechloriden und Salzen einer anderen Säure (*Hptic.* S. 461, Z. 17 v. u.) entstehen eine gemischte Anhydride (ROUSSET, Bl. [3] 13, 330), sondern Gemische einfacher Anhydride, die sich durch Destillation trennen lassen:  $2C_2H_5O_2 \cdot Na + 2C_2H_5COCl = (C_2H_5O)_2O - (C_2H_5O)_2O + 2NaCl$ . Vgl. indessen S. 166 „Gemischtes Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure“.

Säureanhydride wirken auf die Fettsäuren und deren Natriumsalze unter Bildung von Ketonensäuren ein, welche den Bedingungen der Reaction entsprechende, weitere Umagerungen in Ketone, Ketodilactone u. s. w. erleiden. Die Na-Salze ungesättigter zweibasischer Säuren (z. B. itaconsaures Na) werden schon bei gewöhnlicher Temperatur von Essigsäureanhydrid verkohlt (FRITTO, B. 30, 2145).

7. \* **Essigsäureanhydrid**  $C_4H_8O_3 = (CH_3 \cdot CO)_2O$  (S. 462—463). Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch HCl in Acetylchlorid und Essigsäure gespalten (COLSON, *Bl.* [3] 17, 58). Die acetylirende Wirkung des Essigsäureanhydrids wird durch einen Zusatz von conc. Schwefelsäure sehr begünstigt (FRANCHIMONT; vgl. SKRAUP, M. 19, 458; REYSS, C. 1899 I, 835).

#### \* Gemischte Anhydride (S. 462—463).

**Acetodiphosphorige Säure**  $C_2H_8O_7P_2 = CH_3 \cdot C(OH) \cdot [OP(OH)_2]_2$ . B. Durch Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid und schliessliches Erhitzen auf 120° (H. v. BAEYER, K. A. HOFMANN, B. 30, 1974). — *Darst.* Man lässt ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eisessig und 80 g  $PCl_3$  24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde am Rückflusskühler und schliesslich nach dem Abdestilliren des Chlorids noch einige Minuten auf 120—130°. Alsdann sättigt man mit 7%igem Ammoniakwasser, fügt Salmiak und so viel Chlorcalcium hinzu, dass der anfangs entstandene Niederschlag eben noch verschwindet, und fällt durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 60—70° die Säure als  $C_2H_4O_7P_2Ca(NH_4)_2$  aus (v. B., K. A. H., B. 30, 1973). — Die Säure reducirt Ag-Salzlösung weder in neutraler noch in ammoniakalischer Lösung, wohl aber beim Erwärmen in Gegenwart von NaOH.  $KMnO_4$  wird erst beim Kochen reducirt, wobei 2 Atom-Gew. O verbraucht werden. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter  $H_2SO_4$  wird die Säure nur unvollkommen in Essigsäure und phosphorige Säure gespalten; nebenher entstehen Wasserstoff, Aldehyd und Phosphorsäure.

Salze:  $C_2H_4O_7P_2Na_5 + 3H_2O$ . Kugelig vereinigte Nadeln; leicht löslich in Wasser. —  $C_2H_4O_7P_2Na(NH_4)$ . B. Beim Umkrystallisiren des Dinatriumdiammoniumsalzes oder des Dinatriumtriammoniumsalzes aus deutlich saurer Lösung. —  $C_2H_4O_7P_2Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$ . B. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die heiss gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes. Nadeln. —  $C_2H_4O_7P_2Na_3(NH_4)_3 + H_2O$ . B. Die Säure wird halbseitig mit Soda neutralisirt, dann etwas mehr als die dem Alkali äquivalente Menge Salmiak zugefügt und eingeeengt. Nadeln; ziemlich löslich in Wasser, leichter in erwärmtem ver-

dünntem  $\text{NH}_3$ , weniger in conc.  $\text{NH}_3$ . —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7\text{P}_2\text{Ca}(\text{NH}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Ca}(\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Siehe S. 165 unter Darstellung. Nadeln. Das lufttrockene Salz giebt im Vacuum über Schwefelsäure 52,7% Wasser ab; geht bei 80° in  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{Ca}(\text{NH}_3)$  über. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{P}_2\text{Ca}(\text{NH}_3 \cdot \text{OH})$  bildet sich in Gegenwart von stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin aus dem Calciumdiammoniumsalze. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Ca}(\text{NH}_3 \cdot \text{OH})_2$ . *B.* Beim Erwärmen des analogen  $\text{NH}_4$ -Salzes mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkali. Radial vereinte Prismen; in Wasser leichter löslich als das  $\text{NH}_4$ -Salz. Reducirt FEHLING'sche Lösung stark. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Mn}(\text{NH}_3)_2$ . Röhliche Nadeln. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{Ag}_3$ . *B.* Man erhitzt das Dinatriumtriammoniumsalz auf 110° und fällt mit  $\text{AgNO}_3$ . Stäbchen; in Wasser sehr wenig löslich. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{Ca} \cdot \text{Ag}$ . *B.* Beim Digestiren des Calciumdiammoniumsalzes mit überschüssiger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Doppelbrechende, farblose oder schwach gelbliche Stäbchen.

Gemischtes Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CHO}$ . *B.* Ameisensäure- und Essigsäure-Anhydrid werden gemischt. Das Reaktionsproduct wird fractionirt und das gemischte Anhydrid durch Schütteln mit Petroleumäther, in welchem es fast unlöslich ist, abgetrennt (BÉHAL, *C. r.* 128, 1460). — Stark riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{17}$ : 29°.  $\text{Kp}$ : 105—120° (unter Zersetzung). Wird in der Kälte durch Natriumacetat, Chinolin oder Pyridin unter Bildung von CO und Essigsäure zersetzt. Reagirt mit Alkoholen unter Bildung der betreffenden Ameisenester, ohne dass eine Spur Essigester entsteht. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht Formamid.

3. \*Propionsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$  (S. 463).  $\text{Kp}$ : 168,6°.  $\text{D}_4^{20}$ : 1,0336. Ausdehnung:  $1 + 0,00109109 \cdot t + 0,0038295 \cdot t^2 + 0,00651461 \cdot t^3$  (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 286). Spezifisches Gewicht und Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 132).

5. \*Valeriansäureanhydride  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{O}$  (S. 463).

1) \*Säure aus Fuselöl.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,92897. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 133.

\*Acetylisovaleriansäureanhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}$  (S. 463). *Ist ein Gemisch*: ROUSSET, *Bl.* [3] 13, 331.

6. \*Anhydride  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (S. 463).

1) \*Capronsäureanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{O}$  (S. 463). Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig.  $\text{Kp}$ : 241—243° (nicht unzersetzt).  $\text{D}^{17}$ : 0,9279; NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637.

*S. 463, Z. 3 v. u. statt: „A. 96, 259“ lies: „A. 86, 259“.*

\*Acetylcapronsäureanhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$  (S. 463). *Gemisch*.

7. \*Oenanthsäureanhydrid  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3 = (\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{O}$  (S. 464).  $\text{Kp}$ : 255—258°.  $\text{D}^{17}$ : 0,9123 (FORSSELLES, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637).

10. \*Palmitinsäureanhydrid  $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_3$  (S. 464). *B.* Durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Z.* 31, 103; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 55—66°.

10a. Stearinsäureanhydrid  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_3 = (\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{O}$ . *B.* Durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Na-Stearinat, welches in Benzol suspendirt ist (BECKMANN, *J. pr.* [2] 55, 17). Durch Erhitzen von Stearinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Z.* 31, 103; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 71—77° (A.).

II. \*Gemischte Arachinsäureanhydride (S. 464). *Gemische* (vgl. S. 165).

6. \*Superoxyde der Säuren  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O})_2\text{O}_2$  (S. 464).

I. \*Acetylsuperoxyd  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}_2$  (S. 464). *B.* Entsteht in geringer Menge aus Acetylchlorid, Natriumsuperoxydhydrat und Natriumacetatlösung unter Kühlung (VANINO, THELE, *B.* 29, 1726). — *Darst.* Man mischt 19,2 g Wasserstoffsuperoxyd ( $\text{Kp}_{20}$ : 65°) langsam mit 116 g Essigsäureanhydrid bei  $-10^\circ$ , lässt dann 6 Stunden unterhalb  $+30^\circ$  stehen, nimmt mit der 4—5fachen Menge Aether auf, behandelt mit kalter 10%iger Sodaaflösung, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$ , destillirt den Aether sehr vorsichtig ab und fractionirt dann im Vacuum. (Vorsicht wegen Explosionsgefahr!) (NEF, *A.* 298, 288). — Fläche, durchsichtige Krystalle von scharfem, stechendem Ozongeruch. Schmelzp.: 30°.  $\text{Kp}_{21}$ : 63°

(N.). Schmelzpt.:  $27^\circ$  (COLSON, *Bl.* [3] 17, 165). Enorm explosiv; etwas löslich in kaltem Wasser; langsam löslich in Sodalösung. Wird durch Natronlauge schnell in Essigsäure und Natriumhydroperoxyd gespalten.

## 7. \*Substitutionsproducte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (S. 464—498).

Vor a. Fluorderivate.

**Fluoressigsäure**  $C_2H_3O_2F = CH_2F.CO_2H$ . *B.* Siehe den Methylester (SWARTS, *Bl.* [3] 15, 1134). Man verseift den Ester durch die theoretische (allmählich zugesetzte) Menge Baryt. — Schmelzpt.:  $33^\circ$ . Kp:  $165^\circ$ . Die Salze sind beständiger, als jene der Chlor-essigsäure.

**Methylester**  $C_3H_5O_2F = C_2H_5F.O_2.CH_3$ . *B.* Aus Jodessigsäuremethylester und AgF oder HgF (SWARTS). — Kp:  $104,5^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,16126 (Sw.).

**Amid.** Schmelzpt.:  $104^\circ$  (Sw.).

a. \*Chlorderivate (S. 464—477).

Einbasische Säuren, welche die Gruppe  $(CH_3)_2CH$  enthalten, werden von Chlor stets in der  $\text{:CH}$ -Gruppe substituiert, gleichviel wie weit diese Gruppe vom Carboxyl entfernt ist, vorausgesetzt, dass bei  $100^\circ$  im directen Sonnenlicht chlorirt wird (MONTMARTINI, *G.* 28 II, 295). — Chlorirung durch Sulfurylchlorid: vgl. Verein f. chem. Ind. D.R.P. 63 593; *Frdl.* III, 8.

## I. \*Chlorameisensäure, Chlorkohlensäure $CHO_2Cl = Cl.CO_2H$ (S. 465—467).

S. 465, Z. 25 v. u. statt: „Phosphat“ lies: „Phosgen“.

S. 465, Z. 23 v. u. statt: „A. 70, 260“ lies: „A. 60, 260“.

\* **Aethylester**  $C_3H_5O_2Cl = CClO_2.C_2H_5$  (S. 466). Spaltung durch Säuren: THIELE, *DENT*, A. 302, 256.

\* **Perchloräthylester**  $C_5O_2Cl_6 = CClO_2.C_2Cl_5$  (S. 467). Krystalle. Schmelzpt.:  $26^\circ$  —  $27^\circ$ . Kp:  $209$ — $210^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $83$ — $84^\circ$ .  $D^{35}$ : 1,73702 (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 273, 62).

S. 467, Z. 22 v. o. statt: „Müller, 258, 61“ lies: „Müller, A. 258, 61“.

\* **Propylester**  $C_4H_7O_2Cl = CClO_2.C_3H_7$  (S. 467). 2) \* **Isopropylester**.  $Kp_{71}$ :  $103^\circ$  (THIELE, *DENT*, A. 302, 269).

**Allylester**  $C_4H_5O_2Cl = CClO_2.C_3H_5$ . Flüssig.  $Kp_{71}$ :  $180^\circ$  (TH., D., A. 302, 262).

## 2. \*Chloressigsäuren (S. 467—472).

\* **Chloressigsäure**  $C_2H_3O_2Cl = CH_2Cl.CO_2H$  (S. 467—469). Nach PICKERING und PERKIN (*Soc.* 67, 665, 670) giebt es ausser den schon bekannten zwei Modificationen ( $\alpha$ ) Prismen, erstarrend bei  $61,18^\circ$ .  $\beta$ ) Tafeln, erstarrend bei  $56,01^\circ$  noch zwei weitere Modificationen (erstarrend bei  $50,5^\circ$  bzw.  $43,75^\circ$ ). Die geschmolzene Chloressigsäure erstarrt zur  $\beta$ -Form; letztere entsteht auch beim Verdunsten der Lösung an der Luft. Bringt man in die geschmolzene Säure einen Krystall der  $\alpha$ -Form, so erstarrt die Säure zur  $\alpha$ -Form.

Änderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* 28, 668.  $Kp_{20}$ :  $104^\circ$  —  $105^\circ$  (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476).  $D^{64,5}$ : 1,3978. Schmelzwärme, Lösungswärme: PICKERING. Lösungs- und Neutralisations-Wärme: LUGININ, *A. ch.* [5] 17, 251; TANATAR, *Z.* 24, 695. Mol. Verbrennungswärme: 171,0 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 567). Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, *Am.* 18, 368. Magnetisches Drehungsvermögen: 3,88 bei  $14,4^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 69, 1236).

Zerfällt bei der Destillation durch ein glühendes Rohr unter Bildung von HCl, CO, Formaldehyd und symmetrischem Dichlormethyläther (GRASSI-CRISTALDI, *G.* 27 II, 502). Mit Hydroxylamin entstehen Oximidoessigsäure und Oximidoessigacetatsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 293). Bei der Destillation im Vacuum mit  $P_2O_5$  entsteht das Anhydrid  $(C_2H_3ClO)_2O$ . Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476. Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser und HgO eine Verbindung  $ClHg.CHCl.COOK + KCl$  (s. Spl. zu Bd. I, S. 1526) (HOFMANN, *B.* 32, 871, 880).

Salze:  $C_2H_3O_2Cl.NH_4$ . Unbeständiges Salz, welches durch siedendes Wasser in Glykolsäure verwandelt wird; addirt  $NH_3$  unter Bildung leicht zerfliesslicher Producte. Lösungswärme: —2,7 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12,504). —  $2(C_2H_3O_2Cl).NH_3 + H_2O$ . Lösungs-

wärme:  $-8,9$  Cal. (R.). —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ . Geschwindigkeit der Zerlegung des Salzes durch Wasser: KASTLE, KEISER, *Am.* 15, 476. — Kaliumsalz: Zerlegung durch Wasser bei  $100^\circ$ : K., K. —  $\text{Mg}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Außerst löslich in Wasser und Alkohol (K., K.) —  $\text{Ca}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Außerst löslich in Wasser und Alkohol (K., K.) —  $\text{Sr}_2\text{A}_2$  (K., K.) — \*  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . Geschwindigkeit der Zerlegung durch Wasser: KASTLE, *Am.* 14, 586.

\* Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 468). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Volumen: 493,6 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 531). — Zersetzung durch langes Kochen: VANDEVELDE, *C.* 1898 I, 438.

Isopropylester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{760}$ :  $149^\circ$ .  $\text{D}_{15}^{14}$ : 1,0944. Riecht ätherisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN, *C.* 1897 II, 659).

Isobutylester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{760}$ :  $170^\circ$ .  $\text{D}_{15}^{14}$ : 1,0675. Riecht ätherisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN).

1-Amylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ .  $\text{Kp}_{721,7}$ :  $188-191^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,055.  $n_D$ : 1,4329 bei  $21,8^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $3,44^\circ$  bei  $22^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 288).  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196.

\* Chloracetylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl}$  (S. 468). *Darst.* Man leitet trockenen Chlorwasserstoff über ein Gemisch von 100 g Chloressigsäure und 150 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei ca.  $200^\circ$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 190). — Zersetzungswärme durch Wasser: RIVALS, *Bl.* [3] 13, 660; *A. ch.* [7] 12, 543.

Chloressigsäureanhydrid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 = (\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO})_2\text{O}$ . *B.* Bei der Destillation im Vacuum von 40 g Chloressigsäure mit wenig überschüssigem  $\text{P}_2\text{O}_5$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2949). — Prismen. Schmelzp.:  $46^\circ$ .  $\text{Kp}_{10}$ :  $109-111^\circ$ . Leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , sehr wenig in kaltem Ligroin. Mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsteht Polyglykolid.

\* Dichloressigsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 469—470). *B.* Der Aethylester entsteht in geringer Menge beim Chloriren von Alkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* 26, 5757). — Erstarrt bei  $-10,8^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 67, 667).  $\text{D}_{15}^{15}$ : 1,5724.  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,5163. Schmelzwärme und Lösungswärme: PICKERING. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,3 bei  $13,5^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 69, 1236). Hydroxylamin erzeugt Oximidoessigsäure. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476. Das Natriumsalz giebt bei der Elektrolyse in wässriger Lösung an der Kathode: Wasserstoff; an der Anode: Kohlensäure, Kohlenoxyd, wenig Sauerstoff (aus der Zersetzung des Wassers) und ein chlorhaltiges, zersetzliches Oel (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] 58, 125).

\* Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 469). Mol. Verbrennungswärme: 463,3 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 532).

1-Amylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ .  $\text{Kp}_{720,9}$ :  $198-200^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,149.  $n_D$ : 1,4456 bei  $20,8^\circ$ .  $[\alpha]_D$ : 2,77 bei  $22^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 289).

\* Dichloracetylchlorid  $\text{C}_2\text{HOCl}_3 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{COCl}$  (S. 470). *Darst.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über ein erwärmtes Gemisch von 100 g Dichloroessigsäure und 150 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 187).

*S. 470, Z. 20 v. o. statt: „C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>“.*

\* Trichloressigsäure  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 470—472). Schmelzp.:  $57^\circ$  (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476).  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,6298. Schmelz- und Lösungswärme: PICKERING, *Soc.* 67, 675. Abhängigkeit der Lösungswärme von der Verdünnung: RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 510. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 92,8 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 569). Neutralisationswärme mit KOH: + 14,25 bis 14,75 Cal. (RIVALS, *C. r.* 125, 574). Elektrische Leitfähigkeit: RIVALS, *C. r.* 125, 574. Leitfähigkeit der Lösung in Aceton: CARRARA, *G.* 27 I, 207. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1236. Zerfällt bei  $300^\circ$  im Rohr in Trichloracetylchlorid,  $\text{CO}_2$ , CO und HCl (ENGLER, STEUDE, *B.* 26, 1444). Liefert bei der Elektrolyse Trichloressigsäuretrichlormethylester,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$  (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] 55, 502). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476. — Salze:  $(\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Lösungswärme:  $-13,7$  Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 508). —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{HO}_3\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Lösungswärme:  $-2,08$  Cal. (R.). —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Zerfliessliche Nadeln (LESCEUR, *A. ch.* [6] 28, 251). —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Tafeln (LESCEUR).

Trichlormethylester  $\text{C}_3\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . *B.* Man leitet an der Sonne Chlor in Trichloressigsäuremethylester ein (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 273, 59; vgl. CLÖEZ, *A.* 60, 259). Wird durch Elektrolyse der Trichloressigsäure (am besten aus der concentrirten Lösung ihres gemischten Natrium- und Zinksalzes) erhalten (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] 55,

502). — Krystalle. Schmelzp.: 34°. Kp: 191—192°. Kp<sub>10</sub>: 73—74°. D<sup>25</sup>: 1,67331 (A., E.). Löslich ohne Zersetzung in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol. Durch Wasser entsteht Trichloressigsäure, Phosgen und Chlorwasserstoff. Durch wenig Alkohol erhält man Trichloressigester und Chlorameisensäureester, durch viel Alkohol in der Wärme statt des letzteren Kohlensäureester. Durch Anilin entsteht Diphenylharnstoff neben Anilinsalzen (E., K.).

\* Amylester C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (S. 471). 2) *Ester des Dimethyläthylcarbinols* oder des *Methylisopropylcarbinols*. B. Aus Amylen und Trichloressigsäure (NERNST, HOHMANN, *Ph. Ch.* II, 360). — Kp: 217°.

3) *l-Amylester*. Kp<sub>730,5</sub>: 210—212°. D<sup>22</sup>: 1,233. n<sub>D</sub>: 1,4517 bei 21,4°. [α]<sub>D</sub>: 2,71 bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 289).

\* Trichloracetylchlorid C<sub>2</sub>OCl<sub>3</sub> = CCl<sub>3</sub>.COCl (S. 471). B. Durch Oxydation von Perchloräthylen mit Ozon (SWARTS, *C.* 1899 I, 588). Zersetzungswärme durch Wasser: RIVALS, *Bl.* [3] 13, 660; A. *ch.* [7] 12, 545, 574.

\* Anhydrid C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>O (S. 472). *Darst.* Man erhitzt 10 Stunden lang auf 200—215° Trichloressigsäure (300 g) mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (130 g) (SWARTS, *Bl.* [3] 13, 992). — Bei 8-stdg. Erhitzen mit SbFl<sub>3</sub> + Brom entstehen CCl<sub>2</sub>Fl.COFl, CCl<sub>2</sub>Fl.COCl und CCl<sub>3</sub>.COCl (SWARTS).

Fluordichloressigsäure C<sub>2</sub>HO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Fl = CCl<sub>2</sub>Fl.COOH. B. Aus dem Chlorid oder Fluorid (s. u.) dieser Säure (SWARTS, *Bl.* [3] 13, 993). — Schmelzp. gegen -20°. Kp: 162,5°.

Aethylester C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Fl = CCl<sub>2</sub>Fl.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 130° (Sw.).

Fluorid C<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> = CCl<sub>2</sub>Fl.COFl. B. Entsteht neben CCl<sub>2</sub>Fl.COCl und CCl<sub>3</sub>.COCl bei 8-stdg. Erhitzen auf 95° von 150 g Trichloressigsäureanhydrid mit 60 g SbFl<sub>3</sub> und 50 g Brom (SWARTS, *Bl.* [3] 13, 992). — Kp: 25—40°. Riecht erstickend. Reagirt heftig mit Wasser.

Chlorid C<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Fl = CCl<sub>2</sub>Fl.COCl. B. Siehe das Fluorid (SWARTS). — Siedepunkt gegen 70—75°.

### 3. \* Chlorpropionsäuren (S. 472—474).

\* Monochlorpropionsäuren C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl (S. 472).

1) \* *α-Säure* CH<sub>3</sub>.CHCl.CO<sub>2</sub>H (S. 472). a) \* *Inactive Säure* (S. 472).

\* Aethylester C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 472). Beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat entstehen *cis*- und *trans*-Tetramethylen-1,3-Dicarbonsäureester (MARKOWNIKOW, *A.* 208, 334; HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 336).

*l*-Amylester C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Kp<sub>721,7</sub>: 192—195°. D<sup>24</sup>: 1,032. n<sub>D</sub>: 1,4366 bei 21,2°. [α]<sub>D</sub>: 3,03' bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 290).

b) *d*-Säure. B. Aus *d*-Milchsäure und PCl<sub>5</sub> (WALKER, *Soc.* 67, 918).

Methylester C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Aus *d*-Chlorpropionsäurechlorid und Holzgeist (WALDEN, *B.* 28, 1293). — Kp: 132—134° (i. D.). D<sup>20</sup>: 1,1520. [α]<sub>D</sub>: +19,01°. Zeigt schwache Autoracemisirung: [α]<sub>D</sub> sank in 4 Jahren von +19,01° auf +18,84° (WALDEN, *B.* 31, 1419).

Aethylester C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus *d*-Chlorpropionsäurechlorid und Alkohol (WALDEN). — Kp<sub>787</sub>: 146—149°. D<sup>20</sup>: 1,0888. [α]<sub>D</sub>: +12,86° (W.). Kp<sub>17—20</sub>: 46,5—47°. [α]<sub>D</sub>: +19,88° (WALKER, *Soc.* 67, 919; PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 829).

Propylester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Kp<sub>12</sub>: 57°. [α]<sub>D</sub>: +11° (WALKER).

Isobutylester C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>780</sub>: 175—177°. D<sup>20</sup>: 1,0312. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4247. [α]<sub>D</sub>: +5,21° (WALDEN, *Z.* 30, 541; *C.* 1898 II, 918).

Chlorid C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>.CHCl.COCl. B. Aus 10 g des Calciumsalzes der Fleischmilchsäure und 20 g PCl<sub>5</sub> (WALDEN, *B.* 28, 1293). — Kp: 103—105°.

c) *l*-Säure. B. Aus *l*-Milchsäure und PCl<sub>5</sub> (WALKER, *Soc.* 67, 919).

Methylester C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Flüssigkeit. Kp<sub>120</sub>: 78,5—80°. [α]<sub>D</sub>: -26,83° (WALKER).

2) \* *β-Säure* CH<sub>2</sub>Cl.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 472). B. Bei der Oxydation von 50 g salzsaurem Acrolein durch 90 g HNO<sub>3</sub> (D: 1,47) (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 157).

\* Methylester C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 472). B. Aus der Säure mit CH<sub>3</sub>.OH und HCl oder aus Acrylsäurechlorid und Holzgeist (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 170). — Kp: 148°. D<sub>4</sub><sup>0</sup>: 1,198 (M.; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127).

Propylester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Kp: 179—181°. D<sup>0</sup>: 1,092 (MOUREU).

Isobutylester C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Kp: 191—193°. D<sup>0</sup>: 1,066 (MOUREU).

\*Dichlorpropionsäuren  $C_3H_4O_2Cl_2$  (S. 472—473).

1) \* $\alpha\alpha$ -Säure  $CH_2.CCl_2.CO_2H$  (S. 472). Das Natriumsalz  $Na.C_3H_3Cl_2O_2$  giebt bei der Elektrolyse in wässriger Lösung und unter guter Kühlung an der Kathode: Wasserstoff; an der Anode: Kohlensäure, Sauerstoff, ein sehr inertes, nicht aufgeklärtes Gas und ein öliges, leicht erstarrendes Product, das wahrscheinlich  $\alpha$ -Dichloräthyl- $\alpha$ -Dichlorpropionsäureester  $CH_3.CCl_2.COO.CCl_2.CH_3$  ist (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] 58, 122).

#### 4. \*Chlorbuttersäuren (S. 474—476).

\*Derivate der normalen Buttersäure (S. 474—475).

\*Chlorbuttersäuren  $C_4H_7O_2Cl$  (S. 474).

1) \* $\alpha$ -Säure  $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$  (S. 474). a) \*Inactives Säure. B. Die Ester entstehen aus  $\alpha$ -Chlorbutyronitril, Alkoholen und Salzsäure (HENRY, *C.* 1898 II, 273).

Methylester  $C_5H_9O_2Cl = C_4H_8ClO_2.CH_3$ .  $K_{p756}$ : 145—146°.  $D^{14}$ : 1,0979. Refraktionsindex: 1,42526 (HENRY).

\*Aethylester  $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_2H_5$  (S. 474).  $K_{p760}$ : 163—164°.  $D^{15}$ : 1,056. Refraktionsindex: 1,4243 (HENRY).

Propylester  $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_3H_7$ .  $K_{p754}$ : 182—184°.  $D^{15}$ : 1,036. Refraktionsindex: 1,42925 (HENRY).

b) 1-Säure. Isobutylester  $C_5H_{10}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus 1- $\alpha$ -Oxybuttersäureisobutylester und  $PCl_5$  (GÜVE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 495). —  $K_p$ : 182°.  $D^{15}$ : 0,984.  $n_D$ : 1,4231.  $[a]_D$ : -10,5°

2) \* $\beta$ -Säure  $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$  (S. 474).

Methylester  $C_5H_9O_2Cl = C_4H_8ClO_2.CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril, Methylalkohol und Salzsäure (HENRY, *C.* 1898 II, 273). Aus Crotonsäureester und  $HCl$  (H.). —  $K_{p750}$ : 155—156°.  $D^{14}$ : 1,0916. Refraktionsindex: 1,42729.

\*Aethylester  $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_2H_5$  (S. 474). B. Aus dem Nitril, Alkohol und Salzsäure oder aus Crotonester und  $HCl$  (HENRY, *C.* 1898 II, 273). Bei Einwirkung von Crotonylchlorid auf Alkohol (HENRY, *C.* 1898 II, 663). —  $K_p$ : 169,5° (WEIDEL, ROTHNER, *M.* 17, 188).  $K_p$ : 165—170°.  $D^{13}$ : 1,060. Refraktionsindex: 1,42925 (H.).

Propylester  $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_3H_7$ . B. Aus dem Nitril, Propylalkohol und Salzsäure (HENRY, *C.* 1898 II, 273). —  $K_{p754}$ : 182—183°.  $D^{15}$ : 0,989. Refraktionsindex: 1,42727.

3) \* $\gamma$ -Säure  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 474). B. Die Ester entstehen aus  $\gamma$ -Chlorbutyronitril, Alkoholen und Salzsäure (HENRY, *C.* 1898 II, 273).

\*Methylester  $C_5H_9O_2Cl = C_4H_8ClO_2.CH_3$  (S. 474).  $K_{p764}$ : 175—176°.  $D^{14}$ : 1,1268. Refraktionsindex: 1,43729 (HENRY).

\*Aethylester  $C_6H_{11}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_2H_5$  (S. 474).  $K_{p760}$ : 186°.  $D^{13}$ : 1,114. Refraktionsindex: 1,43731 (HENRY).

Propylester  $C_7H_{13}O_2Cl = C_4H_8ClO_2.C_3H_7$  (S. 474).  $K_{p754}$ : 197—198°.  $D^{15}$ : 1,088. Refraktionsindex: 1,44929 (HENRY).

\*Dichlorbuttersäuren  $C_4H_6O_2Cl_2$  (S. 474—475). 1) \* $Allo\alpha,\beta$ -Säure  $CH_3.CHCl.CHCl.CO_2H$  (S. 474). Schmelzp.: 78°.  $K_{p20}$ : 131,5° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 260). Wird von alkoholischem Kali in  $HCl$ ,  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure und wenig  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure zerlegt.

2) \* $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid) (S. 475).  $K_{p26}$ : 124,5° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 256). Wird durch überschüssiges Natron in Chlorwasserstoff, wenig  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure und viel  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure zerlegt.

3) \* $Iso\alpha,\beta$ -Dichlorbuttersäure (Isocrotonsäurechlorid) (S. 475) ist zu streichen, vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 261.

5)  $\beta\gamma$ -Dichlorbuttersäure  $CH_2Cl.CHCl.CH_2COOH$ . B. Durch Verseifung des 3,4-Dichlorbutannitrils (LESPIEAU, *C. r.* 129, 225). — Schmelzp.: 49—50°.

Aethylester  $C_6H_{10}O_2Cl_2 = C_4H_5O_2Cl_2.C_2H_5$ .  $K_{p750}$ : 206—209°.  $K_{p14}$ : 92° (L.).

\*Trichlorbuttersäuren  $C_4H_5O_2Cl_3$  (S. 475). 1) \* $\alpha\alpha\beta$ -Säure  $CH_3.CHCl.CCl_2.CO_2H$  (S. 475). B. Beim Sättigen mit Chlor unter Kühlung von (mit 5 Thln.  $CS_2$  übergossener)  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure oder  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure (Schmelzp.: 66,5°) (VALENTIN, *B.* 28, 2661). — Zerfließliche Täfelchen (aus Ligroin). Elektrolyse: TROEGER, EWERS *J. pr.* [2] 59, 464. Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen in  $CO_2$  und 1,1-Dichlorpropen. —  $Pb(C_4H_4O_2Cl_3)_2 + 2H_2O$ . Krystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

3)  $\alpha\beta$ -**Trichlorbuttersäure**  $CH_3.CCl_2.CHCl.CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten (unter Kühlung) von Chlor in, mit 5 Thln.  $CS_2$  übergossene,  $\beta$ -Chlorcrotonsäure oder  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure (SZENIC, TAGGSELL, *B.* 28, 2665). Man lässt 24 Stunden im Dunkeln stehen. — Rhombische Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 51,5—52°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Bei der Reduktion mit Zink entstehen  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure und wenig  $\beta$ -Chlorcrotonsäure. Das Natriumsalz zerfällt beim Erhitzen in  $HCl$ ,  $CO_2$  und 1,2-Dichlorpropen. Liefert mit alkoholischem  $KOH$  2,3-Dichlorcrotonsäure neben wenig 2,3-Dichlorisocrotonsäure.

Derivate der Isobuttersäure (*S.* 475—476).

\*  $\alpha$ -**Chlorisobuttersäure**  $C_4H_7O_2Cl = (CH_3)_2CCl.CO_2H$  (*S.* 475). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 349,5 g  $KOH$  in 10%iger, wässriger Lösung in 277 g Trichlortrimethylcarbinol (OSTROPJATOW, *Ж.* 28, 50). — Schmelzp.: 31°.  $Kp_{50}$ : 118°. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_4H_6O_2Cl)_2$ .

**Isobutylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = C_4H_9ClO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor (an der Sonne) in ein Gemisch aus 1 Thl. Isobutylalkohol und 10 Thln. Wasser (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 373). — Flüssig.  $Kp$ : 183°.  $D^{15}_4$ : 0,998.  $n_D$ : 1,435 bei 17°.

$\alpha\beta$ -**Dichlorisobuttersäure**  $C_4H_6O_2Cl_2 = CH_2Cl.CCl(CH_3).CO_2H$ . **Isobutylester**  $C_8H_{14}O_2Cl_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_4H_9$ . *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf heißen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 375). —  $Kp$ : 229°.  $D^{15}_4$ : 1,155.

## 5. \* Chlorvaleriansäuren (*S.* 476).

\* Chlorvaleriansäuren  $C_5H_9O_2Cl$  (*S.* 476). 1) \*  $\alpha$ -**Chlorisovaleriansäure**  $(CH_3)_2CH.CHCl.CO_2H$  (*S.* 476). *B.* Aus Trichlormethylisopropylcarbinol durch Einwirkung von 10%iger Kalilauge (JOCICZ, *Ж.* 29, 111; *C.* 1897 I, 1015). — Schmelzp.: 35—35,5°. Giebt durch Erhitzen mit Wasser auf 180°  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure.

2)  $\alpha$ -**Chlorvaleriansäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CO_2H$ . *B.* Aus ihrem Nitril mittels concentrirter Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C.* 1899 I, 194).

**Methylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = C_5H_9ClO_2.CH_3$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Chlorvaleronitril mittels  $CH_3OH$  und  $H_2SO_4$  (HENRY, *C.* 1899 I, 194). —  $Kp_{76}$ : 160°.

3)  $\delta$ -**Chlorvaleriansäure**  $CH_2Cl.[CH_2]_3.CO_2H$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 15 g  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure mit 60 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure (FUNK, *B.* 26, 2574). Zur Reinigung stellt man den Aethylester dar. — Schmelzp.: gegen 4°. Zerfällt beim Erhitzen zum Sieden in Pentanolid(1,5) und Chlorwasserstoff. Beim Kochen mit Baryt entsteht Pentanolsäure.

**Aethylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = C_5H_9ClO_2.C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ : 205—206° (FUNK).

4)  $\beta$ -**Chlorisovaleriansäure**  $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure bei 90° im directen Sonnenlicht (MONTEMARTINI, *G.* 27 II, 368). — Zersetzt sich bei der Destillation. Bildet mit Phenylhydrazin Phenylidimethylpyrazolidon. Wird durch Umsetzung mit  $KCN$  und darauf folgende Verseifung in Dimethylbernsteinsäure übergeführt (MONTEMARTINI, *G.* 28 II, 305).

**Aethylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = C_5H_9ClO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (MONTEMARTINI, *G.* 27 II, 368). —  $Kp_{80}$ : 101—103°.  $Kp$ : 184—190°.

## 6. \* Chlorcapronsäuren (*S.* 476).

\* Säuren  $C_6H_{11}O_2Cl$  (*S.* 476). 2) \* **Chlorisocapronsäure**, **2-Chlor-2-Methylpentansäure**(5)  $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO_2H$  (*S.* 476). \* **Aethylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$  (*S.* 476). *B.* Aus Isobutylessigsäure durch Chlorirung bei 100° im Sonnenlicht und darauf folgende Esterificirung (MONTEMARTINI, *G.* 28 II, 293). —  $Kp_{30}$ : 115—125°. Kann durch Cyankalium in  $\alpha\alpha$ -Dinethylglutarsäure übergeführt werden.

3)  $\delta$ -**Chlorcapronsäure**, **5-Chlorhexansäure**(1)  $CH_3.CHCl.[CH_2]_3.CO_2H$ . *B.* Das Chlorid entsteht bei 2 stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Thl.  $\delta$ -Oxycapronsäureanhydrid mit 10 Thln.  $POCl_3$  und 2 Thln.  $PCl_5$  (ZELLNER, *M.* 15, 31).

**Aethylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ : 217—220° (nicht völlig unzersetzt).  $D^{20}$ : 1,04 (*Z.*).

*S.* 476, *Z.* 8 v. u. statt: „*B.* 23, 253“ lies: „*B.* 23, 2531“.

## 8. \* Derivate der Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ (*S.* 476).

\* **Monochlorstearinsäure**  $C_{17}H_{34}O_2Cl = C_{17}H_{34}Cl.CO_2H$  (*S.* 476). *B.* Zur Bildung aus Chlorwasserstoff und Oel- oder Elaidinsäure {PIOTROWSKI} ist 7-stdg. Erhitzen auf 150°

nöthig. Das Reactionsproduct wird mit Wasser zerlegt und die gewonnene Säure aus Alkohol umkrystallisirt (ALBITZKY, *Ж.* 31, 100; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 38—41°. Die geschmolzene Säure geht beim Abkühlen in eine andere Modification vom Schmelzp. 22° über, welche sich nur allmählich zurückverwandelt. Durch Einwirkung von KOH erhält man dieselbe Oxystearinsäure (Schmelzp.: 83—87°), gleichgültig, ob von Elaïdinsäure oder Oelsäure ausgegangen wird.

### 9. \* Derivate der Säuren $C_{22}H_{44}O_2$ (*S.* 476).

Behenolsäuretetrachlorid  $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$ . *B.* Bei 10-stdg. Kochen von Behenolsäure-tetrabromid mit  $HgCl_2$  und Alkohol (HOLT, *B.* 25, 2668). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Wird von Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt.

#### b. \* Bromderivate (*S.* 477—489).

*B.* Durch Eintröpfeln von Brom auf ein erhitztes Gemisch aus der Säure und 5% Schwefel (GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 365).

$\beta$  bromirte Säuren entstehen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren.  $R.CH:CH.CO_2H + HBr = R.CHBr.CH_2.CO_2H$ . Aus  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren und Bromwasserstoff entstehen  $\gamma$ -bromirte Säuren (vgl. FITTIG, *A.* 283, 57).

Ueber Volum-Zunahme und -Abnahme bei Gemischen von  $\alpha$ -Bromfettsäureestern und Alkoholen s. BISCHOFF, *B.* 32, 1957.

Die  $\alpha$ -Bromfettsäureester setzen sich mit primär-normalen Natriumalkylaten ziemlich glatt um, wenn die Kette nicht zu lang ist (wie z. B. bei Oktyl). Von Alkoholen mit einer Seitenkette ist Na-Isopropylat am ungünstigsten, dann folgt Isobutylat und Isoamylat. Die gebildeten  $\alpha$ -Alkoxyfettsäureester sind z. Th. beständig, z. Th. zerfallen sie in Alkohole und ungesättigte Ester, die sich dann polymerisiren (z. B. Methacrylsäureester und Dimethacrylsäureester) (BISCHOFF, *B.* 32, 1956).

### I. \* Bromessigsäuren (*S.* 477—479).

\* Monobromessigsäure  $C_2H_3O_2Br = CH_2Br.CO_2H$  (*S.* 477—478). *Darst.*: GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 365. — Schmelzp.: 49—50°.  $K_{p_{15}}$ : 117—118° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477). Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIANT, *Am.* 18, 368. — Bei der Destillation von bromessigsäurem Natrium im Vacuum entsteht Glykolid. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD. Zersetzung der Ester durch langes Kochen: VANDELDE, *C.* 1898 I, 438. —  $Na.C_2H_3O_2Br$ . *Darst.* Beim Eintragen unter Kühlung von 16,5 g Natrium, gelöst in 165 g Alkohol und 250 ccm Aether, in die Lösung von 40 g Bromessigsäure in 750 ccm Aether (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 46). Gang der Zersetzung durch Wasser: KASTLE, KEISER, *Am.* 15, 484.

\* 2-Bromäthylester  $C_4H_6O_2Br_2 = C_2H_5BrO_2.CH_2.CH_2Br$  (*S.* 478). *B.* Entsteht neben Bromessigsäureäthylenester (s. u.) aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetylbromid bei 50—60° (VORLÄNDER, *A.* 280, 198). —  $K_{p_{30}}$ : 147—148°.

Propylester  $C_5H_8O_2Br = C_3H_7BrO_2.C_2H_5$ . 1) *Normalpropylester*. Flüssig.  $K_{p_{75}}$ : 178°.  $D_{15}^{15}$ : 1,4166.  $D_{20}^{20}$ : 1,4099. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich am Licht gelb (STEINLEN, *C.* 1897 II, 659).

2) *Isopropylester*. Gelbliche Flüssigkeit.  $K_{p_{65}}$ : 165,5°.  $D_{15}^{15}$ : 1,3989. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (STEINLEN, *C.* 1897 II, 659).

Isobutylester  $C_5H_{11}O_2Br = C_4H_9BrO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Gelbe Flüssigkeit.  $K_{p_{75}}$ : 188°.  $D_{15}^{15}$ : 1,3327.  $D_{20}^{20}$ : 1,3269 (STEINLEN, *C.* 1897 II, 659).

1-Amylester  $C_7H_{13}O_2Br = C_5H_{11}BrO_2.C_2H_5$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

Aethylenester  $C_6H_8O_4Br_2 = (C_2H_5BrO_2)_2.C_2H_4$ . *B.* Entsteht neben Bromessigsäure-2-Bromäthylester (s. o.) aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetylbromid bei 50—60° (VORLÄNDER, *A.* 280, 198). — Oel.  $K_{p_{30}}$ : 205—206°. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

\* Dibromessigsäure  $C_2H_2O_2Br_2 = CHBr_2.CO_2H$  (*S.* 478). *Darst.*: GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 478. — Schmelzp.: 48°. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477.

\* Aethylester  $C_4H_6O_2Br_2 = C_2H_5BrO_2.C_2H_5$  (*S.* 479). *B.* {Entsteht leicht ... 1 Thl. K(CN) (REMI, *Ж.* 7, 263; } vgl. KLEBS, *H.* 19, 303).

\* Tribromessigsäure  $C_2HO_2Br_3 = CBr_3.CO_2H$  (*S.* 479). Schmelzp.: 131° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477). Leitfähigkeit der Säure:  $\mu_{\infty} = 357,9$  (SWARTS, *C.* 1898 II, 703). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD.

\* **Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 479). *Darst.* Man leitet HCl-Gas unter Kühlung in eine Lösung von 50 g Tribromessigsäure in 250 g absoluten Alkohol und destillirt (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 98).

S. 479, Z. 32 v. o. statt: „Gal, B.“ lies: „Gal, A.“

**Fluorbromessigsäure** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BrFl = CHFBr.CO<sub>2</sub>H. **Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>FBr = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BrFl.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus dem Bromid der Säure mit absolutem Alkohol (SWARTS, *C.* 1899 I, 588). — Flüssig. Kp: 150°.

**Bromid** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BrFl = CHBrFl.COBr. *B.* Bei der Oxydation von Dibromfluoräthylen neben etwas Dibromessigsäurefluorid (SWARTS, *C.* 1899 I, 588). — Flüssig. Kp: 116°.

**Fluordibromessigsäure** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Fl = CFBr<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Aus dem Fluorid (s. u.) durch Behandlung mit Eiswasser und fractionirte Destillation bei 50—60 mm (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099; 1898 II, 702). — Farblose, hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 26,5°. Kp<sub>760</sub>: 130°. Kp<sub>760</sub>: 198°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und Chloroform. Leitfähigkeit:  $\mu\sigma = 360,1$ . Beim Kochen der Lösung entsteht Dibromfluormethan. — Die Salze sind sehr leicht löslich, hinterlassen beim Erhitzen das Bromid des Metalls, zerfallen in heisser wässriger Lösung unter Abscheidung von Dibromfluormethan und Entwicklung von CO<sub>2</sub>. — Na.C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Fl. Sehr hygroskopisch. — K.Ä. Blättchen (aus Alkohol). Nicht hygroskopisch. — Ca.Ä<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.Ä<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O. — Das Amid bildet weisse Nadeln.

**Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Fl = C<sub>2</sub>FBr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Durch allmählichen Zusatz des Fluorids zu Alkohol in der Kälte und Versetzen der Lösung mit Salzwasser (SWARTS, *C.* 1898 II, 703). — Farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp<sub>760</sub>: 173°. D<sup>12</sup>: 1,7851.

**Fluorid** C<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> = CFBr<sub>2</sub>.COFl. *B.* Aus s-Difluordibromäthylen durch Oxydation an der Luft (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099; 1898 II, 702). — *Darst.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Tribromacetylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Antimonfluorid und  $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Brom am Rückflusskühler auf 130° (neben Tribromacetylfluorid und Fluorchlorbromacetylfluorid). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 74,5°. Reagirt heftig mit Wasser und Alkohol. Giebt mit Wasser Fluordibromessigsäure.

**Fluorchlorbromessigsäure** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClBrFl = CFClBr.CO<sub>2</sub>H. *B.* Der Aethylester entsteht aus Chlorbromessigsäureester und AgFl bei 200° (SWARTS, *Bl.* [3] 15, 1135). Man verseift den Ester durch 1 Mol.-Gew. KOH. — Schmelzp. gegen -5°. Kp: 181°.

**Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ClBrFl = CFClBr.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 151° (Sw).

**Fluorid** C<sub>2</sub>OClBrFl<sub>2</sub> = CFClBr.COFl. *B.* Entsteht neben anderen Producten aus CClBr<sub>2</sub>.COCl mit SbFl<sub>3</sub> und Brom bei 100° (Sw). — Kp: 51°.

\* **Chlordibromessigsäure** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub> = CClBr<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 479). **Fluorid** C<sub>2</sub>OClBr<sub>2</sub>Fl = CClBr<sub>2</sub>.COFl. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen des Chlorids CClBr<sub>2</sub>.CO.Cl (Kp: 167°) mit SbFl<sub>3</sub> und Brom auf 100° (SWARTS, *Bl.* [3] 15, 1135).

## 2. \* Brompropionsäuren (S. 479—482).

\* **Brompropionsäuren** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br (S. 479—480). 1) \*  **$\alpha$ -Säure** CH<sub>3</sub>.CHBr.CO<sub>2</sub>H. a) \* **inactive Säure** (S. 479). *B.* Aus  $\alpha$ -Brompropionylbromid mit wenig überschüssigem Wasser (WEINIG, *A.* 280, 247). — *Darst.*: GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 366. — Kp: 203,5° (unter geringer Zersetzung). Kp<sub>18-19</sub>: 124° (W.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 650. — Bei der Destillation im Vacuum mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht das Anhydrid (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BrO)<sub>2</sub>O. Hydroxylamin erzeugt  $\alpha$ -Oximidopropionsäure. Beim Erhitzen des Methyl-esters mit NaNO<sub>2</sub> (+ Holzgeist) entsteht der Nitrosodilaktylsäureester C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und wenig  $\alpha$ -Nitrosopropionsäuremethylester. Mit Natriumalkoholaten setzt sich der Aethylester hauptsächlich zu  $\alpha$ -Alkyloxypropionsäureester um (BISCHOFF, *B.* 32, 1748, 1755, 1761).

*Salze*: Na.Ä. Krystallinisch (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 263). — Mg.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Nadeln (WEINIG, *A.* 280, 248). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca.Ä<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser u. Alkohol. — Pb.Ä<sub>2</sub>. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Cu.Ä<sub>2</sub>. Dunkelgrüne, glänzende Rhomboëder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Methylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Flüssig. D<sup>21</sup>: 1,4966 (WEINIG).

\* **Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 480). D<sup>21,5</sup>: 1,4412 (WEINIG). D<sup>20</sup>: 1,3935. D<sub>D</sub>: 1,4469 (WALDEN, *B.* 28, 1294). Giebt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180—200° unter Entwicklung von HBr Bromäthyl, Dibrompropionsäureäthylester (CH<sub>3</sub>.CBr<sub>2</sub>.COO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und Dibrompropionsäure (EPSTEIN, *C. r.* 124, 688).

1-Amylester  $C_8H_{15}O_2Br = C_3H_4BrO_2.C_5H_{11}$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *J.* 30, 767; C. 1899 I, 327.

Chlorid  $C_3H_4OClBr = C_3H_4BrO.Cl$ . Flüssig. Kp: 131—133°.  $D^{11}$ : 1,697 (COLLET, *Bl.* [3] 15, 717).

\* Bromid  $C_3H_4OBr_2 = C_3H_4BrO.Br$  (S. 480).  $D^{16}$ : 2,0612 (WEINIG, *A.* 280, 247).

Anhydrid  $C_6H_8O_3Br_2 = (C_3H_4BrO)_2O$ . B. Bei der Destillation im Vacuum von  $\alpha$ -Brompropionsäure mit  $P_2O_5$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2949). — Kp.: 120°. Mit  $K_2CO_3$  entsteht das Anhydrid der Milchsäure.

b) d-Säure. Methyl ester  $C_4H_7O_2Br = C_3H_4BrO_2.CH_3$ .  $Kp_{135-120}$ : 96—93°.  $[\alpha]_D$ : +42,65° (WALKER, *Soc.* 67, 921).

Aethyl ester  $C_5H_8O_3Br.C_2H_5$ . B. Entsteht aus 1 Mol.-Gew.  $PBr_5$  und 1 Mol.-Gew. Fleischmilchsäureäthylester, gelöst in Benzol (WALDEN, *B.* 28, 1294). —  $Kp_{775}$ : 158—165° (i. D.). Brechungsexponent: 1,4475.  $[\alpha]_D$ : +7,18°.

Isobutylester  $C_5H_{10}O_3Br.CH_2.CH(CH_3)_2$  zeigt Autoracemisirung.  $[\alpha]_D$  sank in 3 Jahren von +3,55° auf +0,08° (WALDEN, *B.* 31, 1419).

c) l-Säure. B. Die Ester entstehen aus l-Milchsäureestern, gelöst in  $CHCl_3$ , und  $PBr_5$  (WALKER, *Soc.* 67, 921).

Aethyl ester  $C_5H_8O_3Br = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$ .  $Kp_{56-59}$ : 87°.  $[\alpha]_D$ : -31,45° (W.).

Propylester  $C_6H_{11}O_3Br = C_3H_4BrO_2.C_3H_7$ .  $Kp_{32-38}$ : 86—84°.  $[\alpha]_D$ : -21,98° (W.).

2) \*  $\beta$ -Säure  $CH_2Br.CH_2.CO_2H$  (S. 480). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 650).

\* Dibrompropionsäuren  $C_3H_4O_3Br_2$  (S. 480—481). 1) \*  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CBr_2.CO_2H$  (S. 480). B. Beim Erhitzen von Monobrompropionsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180—200° (EPSTEIN, *C. r.* 124, 688). —  $Kp_{20}$ : 126° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 479). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 651. Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD.

2) \*  $\alpha$ -Säure  $CH_2Br.CHBr.CO_2H$  (S. 480). Umwandlungswärme der bei 51° schmelzenden Form in die bei 63° schmelzende Form: 0,466—0,775 Cal. Molekulare Lösungswärme in Wasser: -3,967 Cal. Neutralisationswärme durch Kali: 15,43 Cal. (TANATAR, *J.* 24, 618). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 651. Einwirkung von Natriumäthylat: LEIGHTON, *Am.* 20, 145.

Chlorid  $C_3H_3OClBr_2 = CH_2Br.CHBr.COCl$ . B. Aus Acrylsäurechlorid (gelöst in  $CS_2$ ) und Brom (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 165). — Flüssig.  $Kp_{37}$ : 97—99°. Kp: 191—193° (nicht ganz unzersetzt).  $D^0$ : 2,181.

4)  $\beta$ -Säure  $CHBr_2.CH_2.CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Bromacrylsäure mit HBr im Rohr auf 100° (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 11, 734). — Orthorhombische Prismen. Schmelzpunkt: 71°. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Bromacrylsäure zerlegt.

### 3. \* Brombuttersäuren (S. 483—484).

\* Derivate der Normalbuttersäure (S. 483—484).

\* Monobrombuttersäuren  $C_4H_7O_2Br$  (S. 483). 1) \*  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$ . a) \* inactive Säure (S. 483). *Darst.*: GENVESSE, *Bl.* [3] 7, 366. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 655. Bei der Destillation im Vacuum mit  $P_2O_5$  entsteht das Anhydrid  $(C_4H_6BrO)_2O$ . Hydroxylamin erzeugt  $\alpha$ -Oximidobuttersäure. Der Aethyl ester setzt sich mit Natriumalkoholaten hauptsächlich zu  $\alpha$ -Alkyloxy-n-Buttersäureestern um (BISCHOFF, *B.* 32, 1743, 1755, 1761). —  $Na.C_4H_6O_2Br + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 264; *A.* 279, 100). Liefert bei der Destillation Crotonsäure und  $\alpha$ -Oxybuttersäureanhydrid.

Chlorid  $C_4H_6OClBr = C_2H_5.CHBr.COCl$ . Flüssig. Kp: 150—152°.  $D^{11}$ : 1,57 (COLLET, *Bl.* [3] 15, 1102).

Anhydrid  $C_8H_{12}O_3Br_2 = (C_4H_6BrO)_2O$ . B. Bei der Destillation im Vacuum von 58 g  $\alpha$ -Brombuttersäure mit 25 g  $P_2O_5$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2950). —  $Kp_{10}$ : 148—152°.

b) l-Säure. Isobutylester  $C_5H_{11}O_3Br = C_4H_6BrO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isobutyl-l-Oxybutyrat und  $PBr_5$  in Chloroform (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 495). — Kp: 205°.  $D^{15}$ : 1,216.  $n_D$ : 1,4483.  $[\alpha]_D$ : +6,7°.

\* Dibrombuttersäuren  $C_4H_6O_3Br_2$  (S. 483). 2) \*  $\alpha$ -Säure, Crotonsäurebromid  $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$  (S. 483). B. Entsteht neben Iso- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrombuttersäure aus  $\alpha$ -Bromcrotonsäure oder  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure und HBr (bei 0° gesättigt) bei 100° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 262). — Mässig concentrirte Natronlauge bewirkt

beim Erwärmen glatte Spaltung in HBr, viel  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure und wenig  $\alpha$ -Bromcrotonsäure. Geht beim Erhitzen mit concentrirter HBr theilweise in Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure über.

3) \* **Iso- $\alpha\beta$ -Säure (Isocrotonsäurebromid)** (S. 483). B. Entsteht neben  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure aus 3 g Isocrotonsäure, gelöst in 30 g  $CS_2$  und 5,6 g Brom bei  $-20^\circ$  (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 241; vgl. auch MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 371). Aus  $\alpha$ -Bromcrotonsäure oder  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure oder  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (M.; SCH.). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $58-59^\circ$ . Viel löslicher als  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure in Ligroïn etc. Liefert mit Natronlauge  $\alpha$ -Bromcrotonsäure und  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure.

\* **Tribrombuttersäure**  $C_4H_5O_2Br_3 = CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$  (S. 483). B. {Aus  $\alpha$ -Bromcrotonsäure  $CH_3.CH:CBr.CO_2H$  (Schmelzp.  $92^\circ$  oder  $106,5^\circ$ ) und Brom (beide in  $CS_2$  gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 16; VALENTIN, *B.* 28, 2663). — Glänzende Prismen (aus Aether). Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen in  $CO_2$  und 1,1-Dibrompropen.

\* **Derivate der Isobuttersäure** (S. 484).

\* **Bromisobuttersäuren**  $C_4H_7O_2Br$ . 1) \*  **$\alpha$ -Säure**  $(CH_3)_2CBr.CO_2H$  (S. 484).  $Kp_{24}$ :  $115^\circ$  (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 479). Bei der Destillation im Vacuum mit  $P_2O_5$  entsteht das Anhydrid  $(C_4H_6BrO)_2O$ . Der Aethylester setzt sich mit Natriumalkoholaten in siedender Ligroïn-Suspension normal zur  $\alpha$ -Aethyloxyverbindung um; in alkoholischer Lösung entsteht unter Alkohol-Abspaltung Methacrylsäureester, der sich polymerisirt. (BISCHOFF, *B.* 32, 1748, 1755, 1761). Beim Behandeln des Aethylesters mit Isobutyraldehyd und Zink entsteht  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Isopropyläthylmilchsäureester und Isobuttersäureester. Bei halbjährigem Stehen des Aethylesters mit Zink entsteht die Verbindung  $Zn.C_6H_{11}BrO_2$  (DAIN, *Z.* 28, 595). Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD (*Soc.* 75, 479). — Na.  $C_4H_6O_2Br + \frac{1}{2}H_2O$ . Mikroskopische Stäbchen (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 264; *A.* 279, 109). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol und Ligroïn. Bei der Destillation entstehen Methacrylsäure, Polymethacrylsäure und  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure.

Anhydrid  $C_8H_{12}O_4Br_2 = (C_4H_6BrO)_2O$ . B. Bei der Destillation im Vacuum von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit  $P_2O_5$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2951). — Blättchen. Schmelzp.:  $33-65^\circ$ .  $Kp_{35}$ :  $135-140^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol. Geht mit  $K_2CO_3$  in Methakrylsäure über.

\* **Dibromisobuttersäuren**  $C_4H_6O_2Br_2 = CH_2Br.CBr(CH_3).CO_2H$  (S. 484). B. {Durch Versetzen einer Lösung von Methacrylsäure in  $CS_2$  mit Brom,} gelöst in  $CS_2$ , am Sonnenlicht {(C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 373;} FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 553).

#### 4. \* **Bromvaleriansäuren** (S. 484—486).

\* **Bromvaleriansäuren**  $C_5H_9O_2Br$  (S. 484—485). 3) \*  **$\alpha$ -Bromisovaleriansäure**  $(CH_3)_2CH.CHBr.CO_2H$  (S. 485). Bei 1-monatlichem Stehen des Aethylesters mit Zink entsteht die sehr unbeständige Verbindung  $(CH_3)_2CH.CH(ZnBr).CO_2C_2H_5$  (DAIN, *Z.* 28, 599). Der Aethylester liefert mit Natriumalkoholaten in Ligroïn Suspension  $\alpha$ -Alkyloxyester. Die Reaction ist weniger glatt als bei den niederen Homologen, besonders bei Verwendung von Isopropylalkohol; es erfolgt dann Bildung von Dimethylacrylsäureester unter Abspaltung von Alkohol (BISCHOFF, *B.* 32, 1748, 1755, 1761).

S. 485, Z. 26 v. u. statt: „ $C_5H_9Br_2O_2C_2H_5$ “ lies: „ $C_5H_8BrO_2C_2H_5$ “.

5)  **$\beta$ -Bromvaleriansäure**  $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$ . B. Bei 8-tägigem Stehen unter Umschütteln von 1 Vol. Penten(2)-Säure(1) mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. bei  $0^\circ$  gesättigter HBr (FITTIQ, SPENZER, *A.* 283, 73; FITTIQ, MACKENZIE, *A.* 283, 91). — Glänzende monokline (SPENZER, *A.* 283, 101) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $59-60^\circ$ . Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ ; wenig löslich in Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entstehen Butylen,  $\beta$ -Oxyvaleriansäure, Penten(2)-Säure(1) und Penten(2)-Säure(5).

6)  **$\beta$ -Bromisovaleriansäure**  $(CH_3)_2CBr.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Sättigen bei  $0^\circ$  mit HBr-Gas von Dimethylacrylsäure, gelöst in conc. HBr (AUWERS, *B.* 28, 1133). Man lässt einige Tage stehen. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $73,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

7) **2-Brom-2-Methylbutansäure(1),  $\alpha$ -Brom-Methyläthyllessigsäure**  $CH_3.CH_2.CBr(CH_3).CO_2H$ . Vgl. *Hptc.* S. 485, Z. 31 ff. v. u., die Angaben von BÜCKING; vgl. ferner: SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 58.

**Methylester**  $C_6H_{11}O_2Br = C_5H_8BrO_2.CH_3$ . *Darst.* Aus Methyläthyllessigsäure durch Bromirung nach dem HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Verfahren und Zersetzung des ent-

standenen bromirten Säurebromids mit Methylalkohol (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 167). — Flüssigkeit.  $K_{p15}$ : 65—66°.  $K_p$ : 168—170° (ohne Zersetzung).

3) **4-Brom-2-Methylbutansäure**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ . B. Bei 24-stdg. Stehen von  $\alpha$ -Methylbutyrolacton mit gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, Soc. 69, 174). — Braunes, unbeständiges Oel.

\* **Dibromvaleriansäuren**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  (S. 485—486). 1) \* $\beta\gamma$ -**Dibromvaleriansäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 485, s. auch Nr. 5 auf S. 486). B. Aus Aethylenpropionsäure und Brom (FRÄNKEL, A. 255, 31; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 97). — Glänzende, monokline (MACKENZIE, A. 283, 102) Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—65,5° (F., M.).

2) \* $\gamma\delta$ -**Dibromvaleriansäure**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 485). B. {Durch Versetzen . . . von Brom in  $\text{CS}_2$  (MESSERSCHMIDT, A. 208, 100; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 104). — Dünne, monokline (STRÖBER, A. 283, 104) Blättchen (aus  $\text{CS}_2$ ).

3) \* **2,3-Dibrombutan-2-Carbonsäure, 2,3-Dibrom-2-Methylbutansäure (1)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 485).

a) \* **Tiglin säuredibromid** (S. 485). B. Aus Tiglinsäure, in  $\text{CS}_2$  gelöst, mit Brom (JAFFE, A. 135, 293; PAGENSTECHER, . . . PÜCKER, A. 250, 244). Man löst . . . die flüssigen Antheile. Man krystallisirt aus Ligroïn ( $K_p$ : 35°) um (J. WISLIZENUS, A. 272, 29). Aus überschüssiger Angelicasäure und Brom entsteht in der Wärme und besonders an der Sonne wesentlich Tiglinsäuredibromid (WISLIZENUS, A. 272, 55, 61). — Schmelzp.: 87,5—88°. 1 Thl. löst sich bei 3° in 2,21 Thln. und bei 15,5° in 1,43 Thln.  $\text{CS}_2$ , bei 14,5° in 1,37 Thln. und bei 21,5° in 1,15 Thln. Benzol; bei 8° in 16,50 Thln. und bei 20° in 8,33 Thln. Pentan; bei 16,5° in 104,7 Thln. und bei 22,5° in 94,8 Thln. Wasser (WISLIZENUS).

b) **Angelicasäuredibromid**. B. Man tröpfelt bei Lichtabschluss und unter Eiskühlung eine Lösung von 1 Thle. Angelicasäure in 5 Thln.  $\text{CS}_2$  in 1½ Mol.-Gew. Brom, gelöst in dem 3-fachen Gewicht  $\text{CS}_2$  (J. WISLIZENUS, A. 272, 23). Man lässt 1 Tag stehen, verdunstet dann im trockenen Luftstrom und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn ( $K_p$ : 35—40°) um. — Versetzt man überschüssige Tiglinsäure, in  $\text{CS}_2$  gelöst, an der Sonne (oder in der Wärme) mit Brom, so entsteht neben Tiglinsäuredibromid eine kleine Menge Angelicasäuredibromid (W., A. 272, 64). — Triklone (FOCK, A. 272, 47) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86,5—87°. Liefert mit 1 Mol.-Gew. Wasser ein Oel (Unterschied von Tiglinsäuredibromid). 1 Thl. löst sich bei 3° in 0,32 Thln. und bei 15,5° in 0,21 Thln.  $\text{CS}_2$ , bei 14,5° in 0,23 Thln. und bei 21,5° in 0,18 Thln. Benzol, bei 8° in 2,84 Thln. und bei 20° in 0,72 Thln. Pentan, bei 17° in 40,3 Thln. und bei 22,5° in 36,6 Thln. Wasser.

4) \*  $\alpha\beta$ -**Dibromisovaleriansäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 486). B. Aus Dimethylacrylsäure und Brom im Dunkeln (USTINOW, J. pr. [2] 34, 483; MARCKWALD, B. 27, 1226). Beim Eintröpfeln von 1 At.-Gew. Brom, gelöst in 3 Thln.  $\text{CS}_2$ , in die Lösung von Dimethylacrylsäure in 3—4 Thln.  $\text{CS}_2$  (ARIEFF, A. 280, 259). Beim Stehen von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure mit HBr (bei 0° gesättigt) (M.). — Kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107,6—108°. Beim Kochen der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes entsteht 1-Brom-2-Methylpropen (s. S. 51).

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8$ . B. Bei langsamem Eintröpfeln unter Kühlung der Lösung von 38 g Brom in 30 cem  $\text{CS}_2$  in die Lösung von 30 g Dimethylacrylsäureester in 30 cem trockenem  $\text{CS}_2$  (PRENTICE, A. 292, 273). Man lässt das Product am Sonnenlicht stehen und verjagt den  $\text{CS}_2$  im Vacuum. — Flüssig.  $K_{p30}$ : 127—128°.  $D_{17}^{20}$ : 1,1652°. Aether leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ .

6)  $\alpha\beta$ -**Dibromvaleriansäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei allmählichem Eintragen bei 0° am Licht von 2 Atom.-Gew. Brom, gelöst in 9 Thln.  $\text{CS}_2$ , in die Lösung von  $\alpha\beta$ -Pentensäure in wenig  $\text{CS}_2$  (FITTIG, SPENZER, A. 283, 72; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 89). Man lässt 24 Stdn. stehen und verdunstet den  $\text{CS}_2$  im Vacuum. — Monokline (STRÖBER, A. 283, 102) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Sehr leicht löslich in Benzol und  $\text{CS}_2$ .

7) **2-Brom-2-Bromomethylbutansäure (1)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\alpha$ -Aethylacrylsäure und Brom (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 541). — Syrup.

8) **Dibromvaleriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ . B. Bei kurzem Stehen von 1 Thl. Butir-carbonsäure mit 8—10 Thln. rauchender HBr (ZINCKE, B. 28, 1647). — Glänzende, trimetrische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52°. Leicht löslich in Alkohol etc.

## 5. \* Bromcapronsäuren (S. 486—487).

\* **Bromcapronsäuren**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (S. 486). 5)  $\beta$ -**Bromcapronsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von Hexen(2)-Säure(1) mit überschüssiger,

bei 0° gesättigter HBr (FITTIG, BAKER, A. 283, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 34,5—35°. Leicht löslich in CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, Benzol und Ligroin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\beta$ -Oxycapronsäure, Säuren C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, wenig Hydrosorbinsäure und Pentylen.

6)  **$\alpha$ -Bromisocaprinsäure, 4-Brom-2-Methylpentansäure(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHBr.CO<sub>2</sub>H. Aethylester C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>BrO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Bromiren von Isobutyllessigester (AUWERS, A. 292, 238; vgl. BENTLEY, PERKIN, Soc. 73, 49). Durch Bromiren von Isobutyllessigsäure und Eingiessen des Productes in absoluten Alkohol (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. 75, 168). — Oel. Kp<sub>43</sub>: 115° (C., L. S.). Kp: 202—204° (unter geringer HBr-Abspaltung). Kp<sub>2</sub>: 101° (A.). Kp<sub>17</sub>: 100—103° (B., P.).

7)  **$\beta$ -Bromisocaprinsäure, 3-Brom-2-Methylpentansäure(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHBr.CO<sub>2</sub>H. B. Bei 7-tägigem Stehen von 1 Thl.  $\alpha\beta$ -Isohexensäure mit 1½ Thl. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (BRAUN, M. 17, 218). — Flüssig. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in CO<sub>2</sub>, HBr und Isopropyläthylen.

8) **2-Brom-2,3-Dimethylbutansäure(1)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CBr(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. Aethylester C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Man vermischt 50 g  $\alpha\beta$ -Trimethylpropionsäure mit 75 g PBr<sub>5</sub>, fügt nach 1 Stunde allmählich 85 g Brom unter Abkühlen hinzu, erwärmt hierauf allmählich auf 50—100° und giesst schliesslich in das 3-fache Volumen absoluten Alkohols (PERKIN, Soc. 69, 1478). — Sehr stechend riechendes, schweres Oel. Kp<sub>100</sub>: 130°. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht Trimethylacryl-äure.

9) **3-Brom-2,3-Dimethylbutansäure(1)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Aus 1 g Trimethylacrylsäure und 5 ccm Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) (PERKIN, Soc. 69, 1481). Aus 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1) und Bromwasserstoff (P., Soc. 69, 1484). — Schmelzp.: gegen 87—88°.

Aethylester C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (P., Soc. 69, 1484). — Flüssig. Nicht destillierbar.

\* Dibromcapronsäuren C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (S. 486). 7) **2,3-Dibromcapronsäure** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Eintropfen, unter Kühlung und am Licht, von 2,61 g Brom, gelöst in 18 g CS<sub>2</sub>, in die Lösung von 1,86 g Hexen(2)-Säure(1) in 10 g CS<sub>2</sub> (FITTIG, BAKER, A. 283, 121). — Blättchen (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 70,5—71,5°. Leicht löslich in CHCl<sub>3</sub>, Benzol und CS<sub>2</sub>, schwerer in Ligroin.

8)  **$\alpha\beta$ -Dibromisocaprinsäure** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHBr.CHBr.CO<sub>2</sub>H. B. Aus  $\alpha\beta$ -Isohexensäure, gelöst in CS<sub>2</sub>, und Brom bei 0° (BRAUN, M. 17, 215). — Krystalle (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 127°.

9)  **$\alpha$ -Methylbutylencarbonsäuredibromid, 2,3-Dibrom-2-Methylpentansäure(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CHBr.CO<sub>2</sub>H. B. Aus  $\alpha$ -Methylbutylencarbonsäure und Brom (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 175). — Vierseitige Säulen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 104—105°.

10) **Dibromtrimethylpropionsäure, 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutansäure(1)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CBr(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Aus Trimethylacrylsäure, gelöst in CHCl<sub>3</sub>, und Brom (PERKIN, Soc. 69, 1480). — Krystallpulver (aus Ligroin). Schmelzp.: 190—191° (unter Gasentwicklung).

## 6. \* Bromönanthsäuren (S. 487).

\* Monobromönanthsäuren C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br (S. 487). 4)  **$\alpha$ -Bromisoamyllessigsäure, 2-Methyl-5-Bromhexansäure(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CO<sub>2</sub>H. Aethylester C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Man behandelt Isoamyllessigsäure mit Brom und PBr<sub>5</sub> und führt das entstandene Bromisoamyllessigsäurebromid in den Aethylester über (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). — Kp<sub>65</sub>: 146°.

5)  **$\beta$ -Bromisoheptylsäure** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Bei 9-tägigem Stehen von  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, FEURER, A. 283, 140). — Nadelchen. Schmelzp.: 26—27°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entstehen  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure,  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure und Hexylen.

6) **6-Brom-3-Methylsäure-Hexan** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>Br. B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Thl. der Aethersäure (CH<sub>3</sub>O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit 2 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 993). — Dickflüssig.

Dibromönanthsäuren C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. 1)  **$\alpha\beta$ -Dibromisoheptylsäure, 4,5-Dibrom-2-Methylheptansäure(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in CS<sub>2</sub>, in 1 Mol.-Gew.  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure (FITTIG, FEURER, A. 283, 138). — Monokline Tafeln (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 116—117°.

2)  $\beta\gamma$ -Dibromisoheptylsäure, 3,4-Dibrom-2-Methylheptansäure(6)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CHBr.CHBr.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH.CH.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , gelöst in  $\text{CS}_2$ , und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (FITTIG, WOLFF, A. 288, 180). — Monokline (FEURER, A. 288, 180) Tafeln (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzpt.: 102—103°. Bei längerem Kochen mit Wasser entstehen Isoheptenlacton, Oxyisoheptolacton und  $\delta$ -Dimethylävalinsäure.

3) 2,3-Dibrom-2,4-Dimethylpentansäure(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CHBr.CBr}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Isobutylidenmethyllessigsäure und Brom in  $\text{CS}_2$  (VIETREIBER, M. 19, 733). — Gelblich weisse Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzpt.: 73°.

## 7. \*Derivate der Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (S. 487).

\* Monobromderivate  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$  (S. 487). 3)  $\beta$ -Bromisooctylsäure, 5-Brom-2-Methylheptansäure(7)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHBr.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei mehrtägigem Stehen unter Umschütteln, von  $\alpha\beta$ -Isooctensäure mit 3—4 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, WEIL, A. 283, 286). — Oel. Beim Kochen mit Wasser entstehen  $\beta$  Oxyisooctylsäure,  $\alpha\beta$ -Isooctensäure,  $\beta\gamma$ -Isooctensäure und Heptylen.

4) Brom-Aethylisobutyllessigsäure, 4-Brom-2-Methyl-4-Methylsäure-hexan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2.\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aethylisobutyllessigsäurechlorid mit Brom (GUYE, JEANPRÉTRE, Bl. [3] 13, 184).

Aethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Chlorid der Bromäthylisobutyllessigsäure und Alkohol (G., J.). — Flüssig.  $\text{Kp}_{80-100}$ : 160—165°.

$\alpha\beta$ -Dibromisooctylsäure, 5,6-Dibrom-2-Methylheptansäure(7)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHBr.CHBr.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei allmählichem Eintragen, am Licht und unter Umschütteln, von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in 20 Thln.  $\text{CS}_2$ , in die Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\alpha\beta$ -Isooctensäure in 3 Vol.  $\text{CS}_2$  (FITTIG, WEIL, A. 283, 285). Man verdunstet den  $\text{CS}_2$  im Vacuum. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 58—59°.

## 8. \*Bromnonylsäuren (S. 487).

$\gamma\delta$ -Dibromisononylsäure, 4,5-Dibrom-2-Methyloktansäure(8)  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2.\text{CHBr.CHBr.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Isononensäure, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , und Brom, am Licht (FITTIG, BRONNERT, A. 282, 355). — Triklone Säulen (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 66°.

## 9. \*Bromcaprinsäuren (S. 487—488).

$\alpha$ -Bromdiisobutyllessigsäure, 4-Brom-2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptan  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br} = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CBr.CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Oel.  $\text{Kp}_{27}$ : 138—140° (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 65). Wird durch Chlorwasserstoff nicht verseift. Giebt mit alkoholischem KOH  $\alpha$ -Oxydiisobutyllessigsäure und  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure.

\* Dibromcaprinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$  (S. 488). B. Aus  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrylsäure (\*Amyldekylsäure), gelöst in  $\text{CCl}_4$ , und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (HELL, SCHOOP, B. 12, 194; KOHN, M. 17, 138). — Monokline, glänzende Prismen aus Benzol).

12a. Brompentadekylsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}$ . B. Bei 15-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Oxy-pentadekylsäure mit 5 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 1815). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 65°.

13a. Bromdaturinsäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}$ . Butterartig. Schmelzpt.: 35—38° (GÉRARD, A. ch. [6] 27, 563). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

14a.  $\alpha$ -Bromarachinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Br}$ . B. Aus Arachinsäure mit amorphem Phosphor und Brom (BACZEWSKI, M. 17, 530). — Seidenglänzende Kryställchen (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 62—64°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und  $\text{CHCl}_3$ . — Na.  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Br}$  (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol) —  $\text{Ca.A}_2$  (bei 100°). Krystallpulver. —  $\text{Cu.A}_2$  (bei 100°). Hellblau. Färbt sich bei 100° grasgrün. Schwer löslich in Alkohol. —  $\text{Ag.A}$ . (bei 100°). Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich bald am Sonnenlichte (Unterschied von arachinsaurem Silber).

Methylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{BrO}_2.\text{CH}_3$ . Nadeln (aus absolutem Methylalkohol). Schmelzpt.: 33—35° (B.).

Aethylester  $C_{22}H_{43}O_2Br = C_{20}H_{38}BrO_2.C_2H_5$ . Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—39° (B.) Sehr leicht löslich in Aether, Ligroin und  $CHCl_3$ .

### 15. \* Brombehensäuren (S. 489).

$\alpha$ -Brombehensäure  $C_{22}H_{43}O_2Br$ . B. 5 g Behensäure, 0,3 g rother Phosphor und 8 g Brom werden auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt (FILETI, G. 27 II, 298). — Schmelzp.: 70° (aus Alkohol).

Aethylester  $C_{24}H_{47}O_2Br = C_{22}H_{42}BrO_2.C_2H_5$ . Schmelzp.: 49—51° (F.).

\* Dibrombehensäuren  $C_{22}H_{41}O_2Br_2$  (S. 489). 3) Aus *Isoerucasäure* und Brom. Schmelzp.: 44—46° (ALEXANDER, SAYTZEW, ZK. 24, 489; SAYTZEW, J. pr. [2] 50, 66).

16. \* Bromcerotinsäure (S. 489)  $C_{26}H_{51}O_2Br$ . Darst. Aus Cerotinsäure, Brom und Phosphor (MARIE, A. ch. [7] 7, 220).

Methylester  $C_{27}H_{53}O_2Br = C_{26}H_{50}BrO_2.CH_3$ . Schmelzp.: 46,5° (M.).

Dibromcerotinsäure  $C_{26}H_{50}O_2Br_2$ . Schmelzp.: gegen 30° (M.). Sehr leicht löslich in Benzol.

17. Bromelissinsäure  $C_{30}H_{59}O_2Br$ . Krystallkörner. Schmelzp.: 79,5° (M., A. ch. [7] 7, 224).

Aethylester  $C_{32}H_{63}O_2Br = C_{30}H_{58}BrO_2.C_2H_5$ . Schmelzp.: 65°.

Dibromelissinsäure  $C_{30}H_{58}O_2Br_2$ . Schmelzp.: 47° (M.).

c) \* Jodderivate (S. 489—492).

### 1. \* Jodessigsäuren (S. 489—490).

\* Monojodessigsäure  $C_2H_3O_2J = CH_2J.CO_2H$  (S. 489). Prismatische Nadeln (aus Ligroin). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 647. Esterificationsconstante: SUBBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 478.

\* Aethylester  $C_2H_5O_2J = C_2H_5JO_2.C_2H_5$  (S. 490). B. Neben Orthojodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz beim Erhitzen (80—100°) einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit überschüssigem alkoholischen Kali (2—3 Mol.-Gew.) (NEF, A. 298, 348). — Farbloses, ausserordentlich stechend riechendes, die Augen sehr stark angreifendes Oel.  $Kp_{12}$ : 69°.  $Kp_{16}$ : 73° (N.).  $Kp_{16}$ : 75—78° (TIEMANN, B. 31, 825).

\* Dijodessigsäure  $C_2H_2O_2J_2 = CHJ_2.CO_2H$  (S. 490). B. Aus Malonsäure und  $HJO_3$  (s. Trijodessigsäure) (ANGELI, B. 26, 596). — Schmelzp.: 110° (A.).

Trijodessigsäure  $C_2HO_2J_3 = CJ_3.COOH$ . B. Beim Aufkochen von 5 g Malonsäure mit einer Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser bis zum Eintreten einer lebhaften  $CO_2$ -Entwicklung (ANGELI, B. 26, 596). Man kühlt rasch ab und filtrirt nach 2—3 Tagen die ausgeschiedene Trijodessigsäure ab. Das Filtrat scheidet bei weiterem Kochen Dijodessigsäure ab. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure in  $CHJ_3$  und  $CO_2$ .

### 2. \* Jodpropionsäuren $C_3H_5O_2J$ (S. 490).

2) \*  $\beta$ -Säure  $CH_2J.CH_2.CO_2H$  (S. 490). B. Bei der Elektrolyse der concentrirten Lösung von bernsteinsäurem Kalium (am + Pol) und KJ-Lösung (am — Pol) (v. MILLER, HOFER, REINDEL, B. 28, 2436). — Das Natriumsalz zersetzt sich unter Einwirkung des elektrischen Stromes nur langsam unter Bildung von freiem Jod und etwas Jodoform; ausserdem entsteht an der Anode Wasserstoff, an der Kathode  $CO_2$ , CO, O und ein nicht brennbares Gas (TROEGER, EWERS, J. pr. [2] 58, 128).

\* Aethylester  $C_3H_7O_2J = C_3H_7JO_2.C_2H_5$  (S. 490). Darst. Man kocht 100 g  $\beta$ -Jodpropionsäure 4 Stunden lang mit 400 g absoluter alkoholischer Salzsäure (von 10%), versetzt nach dem Erkalten mit 2 Lit. Wasser, neutralisirt mit festem  $Na_2CO_3$  und schüttelt 3 Mal mit Aether aus (HARRIES, LOTH, B. 29, 514). Man verlustet die mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge und destillirt den Rückstand im Vacuum. —  $Kp_6$ : 80°.

### 4. \* Jodvaleriansäuren $C_5H_9O_2J$ (S. 491).

1) \* Hydrojodtiglinsäure  $CH_3.CHJ.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 491). Bei 20° lösen 100 Thle. Petroleumäther 2,9 Thle., 100 Thle. Wasser 0,64 Thle. Säure (J. WISLICENUS, TALBOT, HENZE, C. 1897 II, 262).

2) \* **Hydrojodangelicasäure**  $\text{CH}_3\text{CHJ.CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$  (S. 491). Schmelzp.: 59—60°. 100 Thle. Petroleumäther lösen bei 20° 16,8 Thle., 100 Thle. Wasser bei 20° 1,49 Thle. Säure (J. WISLICEŃUS, TALBOT, HENZE, C. 1897 II, 261).

### 5. \* Jodcapronsäuren $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$ (S. 491).

2) **3-Jod-2,3-Dimethylbutansäure (1),  $\beta$ -Jod- $\alpha\beta\beta$ -Trimethylpropionsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CJ.CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Trimethylacrylsäure oder 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1) und HJ (D: 1,96) (PERKIN, Soc. 69, 1481, 1485). — Krystallinisch. Schmelzp.: 80—82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin.

**6a. Jodpentadekylsäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{J}$ . B. Beim Schütteln von Oxyptadekylsäure mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure (von 40%) (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 1815). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79°.

### 7. \* Jodstearinsäuren (S. 491).

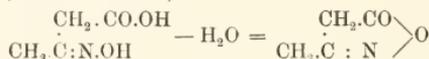
S. 492, Z. 3 v. o. statt: „entsteht Isoölsäure“ lies: „entsteht nur Isoölsäure“. Chlorjod-Oleodistearin und Chlorjod-Elaidodistearin s. S. 206—207.

**7a.  $\alpha$ -Jodarachinsäure**  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{J}$ . B. Bei 5-stdg. Kochen von 2 g  $\alpha$ -Bromarachinsäure mit 1 g KJ und Alkohol (BACZEWSKI, M. 17, 533). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

**8. \* Jodbehensäure**  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{J}$  (S. 492). B. Aus Erucasäure (ALEXANDROW, SAYTZEW, Z. 24, 490; J. pr. [2] 49, 58), Isoerucasäure oder Brassidinsäure und HJ (SAYTZEW, Z. 24, 496). — Darst. Aus 87 g Brassidinsäure,  $\text{PJ}_3$  (dargestellt aus 100 g Jod und 10 g Phosphor) und 25 cem verd. HJ (ALEXANDROW, SAYTZEW, J. pr. [2] 50, 65). — Alkoholisches Kali erzeugt Isoerucasäure und Erucasäure.

### d. \* Nitrosoderivate (Isonitrosoderivate, Oximidosäuren, Oximsäuren) (S. 492—497).

B. Amide der  $\alpha$ -Isonitrososäuren entstehen durch Auflösen von Nitrilen der Amidoxylsäuren  $\text{C}_2\text{H}_3\text{.CH}(\text{NH.OH}).\text{CN}$  in Vitriolöl, wobei die Schwefelsäure gleichzeitig als Oxydationsmittel wirkt. Man verseift die Amide durch Kochen mit Natronlauge von 10% (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1550). — Aus den 1,3-Ketonsäuren (bzw. ihren Estern) entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin nicht die entsprechenden  $\beta$ -Isonitrososäuren, sondern ihre inneren Anhydride, die *Isoaxalone*, z. B.:



(HANTZSCH, B. 24, 495). Dagegen bilden sich die Ester der  $\beta$ -Isonitrososäuren, z. B.  $\text{CH}_3\text{.C}(\text{N.OH}).\text{CH}_2\text{.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ , durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf ein äquimolekulares Gemisch der  $\beta$ -Ketonsäureester mit Anilin (SCHIFF, B. 28, 2731).

Elektrisches Leitungsvermögen der Isonitrososäuren: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 1. Säuren von der Form  $\begin{array}{c} \text{R.C.COOH} \\ | \\ \text{N.OH} \end{array}$  sind schwächer als Säuren  $\begin{array}{c} \text{R.C.COOH} \\ | \\ \text{HO.N} \end{array}$ .

Die *Isoaxalone* sind farblos, krystallisieren gut, reagieren in wässriger Lösung stark sauer, sind unter Bildung von Salzen leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, zersetzen die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte, wirken aber auf Oxyde der Schwermetalle nicht ein. Die Salze entstehen durch Austausch von Wasserstoffatomen gegen Metall, nicht durch Aufspaltung der Isoaxalone zu Isonitrososäuren (UHLÉNUTH, A. 296, 35—37).

**I. \* Nitrosoessigsäure (Aethanoximsäure)**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N} = \text{OH.N:CH.CO}_2\text{H}$  (S. 492). B. Entsteht neben Oximidoessigsäure bei 8—12-stdg. Erwärmen auf 55° von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{.OHCl}$  und 4 Mol.-Gew. KOH (H., W.). Man kocht das Product kurze Zeit mit überschüssiger  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, wodurch die Oximidoessigsäure zerstört wird; oder man fällt die mit  $\text{NH}_3$  neutralisirte Lösung mit Kupferacetat, wobei sich nur oximidoessigsäures Kupfer ausscheidet. — Darst. Bei 6-stdg. Erwärmen auf 60° von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure (oder Dibromessigsäure) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Mol.-Gew. KOH in wässriger Lösung (HANTZSCH, WILD, A. 289, 295). — Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 6. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. —  $\text{Ba.}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen.

\* Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (S. 493, Z. 1 v. o.), Peroxydiisonitrosobornsteinsäure-

ester, Glyoximhyperoxyddicarbonsäurediäthylester C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{O.N:C.COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{O.N:C.COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

B. Entsteht neben Essigesternitrolsäure aus 1 Mol.-Gew. Syn- oder Anti-Isonitrosoacetessigester und 1 Mol.-Gew. HNO<sub>3</sub> (D 1,4) (JOVITSCHITSCH, B. 28, 1216, 2684). Beim Erwärmen von Essigesternitrolsäure auf 70–75° (J.). Beim Einleiten unter Kühlung von salpetriger Säure in eine Lösung von 2–3 g ββ-Dioximidobornsteinsäurediäthylester in 20 Thln. Aether (ВЕСКИ, B. 30, 155). Man engt die mit Wasser gewaschene und dann getrocknete ätherische Lösung im Vacuum ein. — Kp<sub>10</sub>: 159° (J.). Kp<sub>10</sub>: 156–161°; schon unter einem Druck von 40–50 mm tritt beim Destillieren Zersetzung ein (B.). — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Zersetzt sich bei 200–205° (B.).

\* Chlornitrosocessigsäure C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl = OH.N:CCl.CO<sub>2</sub>H (?) (S. 493). B. Der Aethylester entsteht bei 24-stdg. Stehen von Essigesternitrolsäure C(NO<sub>2</sub>)(N.OH).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit conc. Salzsäure (JOVITSCHITSCH, B. 28, 1217).

2. \* Nitrosopropionsäuren C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N (S. 493). 1) \* α-Säure, Propanoxim(2)-Säure CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).CO<sub>2</sub>H (S. 493). B. Bei 8-tägigem Erwärmen auf 60° von α-Brompropionsäure mit Hydroxylamin (HANTZSCH, WILD, A. 289, 297). — Zersetzt sich bei 178° stürmisch, ohne zu schmelzen (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1551). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 7; WALDEN, Ph. Ch. 10, 651.

Methylester C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Entsteht in kleiner Menge neben einem Körper C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> = O(CH<sub>3</sub>.C(NO).CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (LEPERCQ, Bl. [3] 11, 887) aus α-Brompropionsäuremethylester und NaNO<sub>2</sub> (LEPERCQ, Bl. [3] 11, 299). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. — Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N. Niederschlag.

\* Aethylester C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 493). B. Entsteht bei 10-tägigem Stehen von 100 g α-Brompropionsäureester mit 300 g Alkohol und 100 g NaNO<sub>2</sub>, gelöst in 300 g H<sub>2</sub>O (LEPERCQ, Bl. [3] 9, 630; 11, 295). Man lässt an der Luft verdunsten und zieht dann mit Aether aus. — Entsteht neben einem Öle C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> bei längerem Stehen von α-Brompropionsäureester mit NaNO<sub>2</sub> (LEPERCQ, Bl. [3] 11, 886). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Schwärzt sich gegen 200°. Kp: 213°.

2) \* β-Säure, Propanoxim(3)-Säure OH.N:CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 493). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 17.

\* Dioximidopropionsäure, Propandioxim(2,3)-Säure C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (S. 494).

1) \* Labile Form. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 26.

2) \* Stabile Form. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 26.

Oximanhydrid der labilen Form, Furazancarbonsäure  $\begin{matrix} \text{N:CH} \\ \text{O} < \\ \text{N:C.CO}_2\text{H} \end{matrix}$  siehe

Hpte. I, S. 1218.

3. \* Nitrosobuttersäure C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N (S. 494).

\* Derivate der Normalbuttersäure (S. 494).

1) \* α-Oximidobuttersäure, Butanoxim(2)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(NOII).CO<sub>2</sub>H (S. 494). B. Die Ester entstehen bei längerem Stehen von α-Brombuttersäureester mit KNO<sub>2</sub> (LEPERCQ, Bl. [3] 11, 885). Aus α-Brombuttersäure und Hydroxylamin, wie α-Oximidopropionsäure (HANTZSCH, WILD, A. 289, 297). — Schmelzp.: 151° (unter Zersetzung) (WLEÜGEL). Schmelzp.: 154° (H., W.). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 8.

Methylester C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Bei 2-wöchentlichem Stehen von 1 Thl. α-Brombuttersäuremethylester, gelöst in 4 Thln. Holzgeist, mit 2 Mol.-Gew. NaNO<sub>2</sub> (1 Thl. NaNO<sub>2</sub>, 2 Thle. Wasser) (LEPERCQ, Bl. [3] 11, 884). — Krystalle. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Aethylester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Amorph. Schmelzp.: 51° (LEPERCQ).

2) \* β-Oximidobuttersäure, Butanoxim(3)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.C(NOH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 494). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 17. — Das Ba-Salz ist zu streichen (vgl. UHLENHUTH, A. 296, 51).

Aethylester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Man löst ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Anilin in einer concentrirten wässrigen Lösung von NH<sub>3</sub>O.HCl auf und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus (SCHIFF, B. 28, 2731). — Oel. Liefert mit HNO<sub>2</sub> das Dioxim C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Mit Diazobenzolchlorid entsteht Ketomethylisoxazol-Phenylhydrazon.



2) \* *Amphi-Derivat*  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  (S. 495). B. Beim Eintröpfeln von überschüssigem NaNO<sub>2</sub> in eine abgekühlte Lösung von Acetessigesteroxim in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 30% (SCHIFF, B. 28, 2731).

\* Oximidomethyl syn Oxazonol, Oximidomethylisoxazonol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + ½H<sub>2</sub>O =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$  + ½H<sub>2</sub>O (S. 495). B. Beim Erwärmen auf 100° von Syn- oder besser

Anti-Isonitrosoacetessigeste mit einer concentrirten Lösung von NH<sub>3</sub>O.HCl (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2096, 2675). Beim Verdunsten einer Lösung von Diisonitrosobuttersäure (JOV.). — Schmelzpt.: 141—142° (unter Zersetzung). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3,68 Thle. Löslich in Alkalien mit intensiv rother Farbe. Bei der Oxydation von concentrirter HNO<sub>3</sub> entsteht Nitromethylisoxazonol (s. u.). Uebergang in Methylglyoximcarbonsäure: GUINCHARD, B. 32, 1734. Liefert beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Kalilauge Blausäure und 1-Methyl-3-Oximidoäthyl-Isoxazonoloxim(2) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (s. Sppl. zu S. 992). Zerfällt beim Kochen mit Chlorwasserstoff in CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>O, Ameisensäure(?), Blausäure und die gleiche Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Wird durch FeCl<sub>3</sub> tief dunkelroth gefärbt. Bei mehrtägigem Stehen der wässrigen Lösung, rascher beim Erwärmen mit Sodälösung entsteht Diisonitrosobuttersäure. Bei der Oxydation des Silbersalzes mit HNO<sub>3</sub> entstehen Peroxydiisonitrosobuttersäure (s. S. 182) und Nitromethylisoxazonol. — Rothes Kaliumsalz C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>K =

$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$   
CH<sub>3</sub>·C·C·C·OK (?) fällt bei Zusatz von etwas mehr als ein Mol.-Gewicht Kaliumäthylat zur

alkoholischen Lösung des Oxazonols in einer Kältemischung. Rosaroths Pulver (G.). — Gelbes, saures Kaliumsalz C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>K + C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> entsteht bei Anwendung von ½ Mol.-Gewicht Kaliumäthylat (G.). — Ag·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). B. Beim Fällen der mit concentrirter HNO<sub>3</sub> versetzten Lösung von Oximidomethylisoxazonol mit AgNO<sub>3</sub> (J.). Entsteht auch aus dem rothen Kaliumsalz und AgNO<sub>3</sub> in methylalkoholischer Lösung (G.). Carminrother Niederschlag. Explodirt heftig bei 110°.

Oximidomethylisoxazonolmethyläther C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{N} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$  B.

Aus dem Silbersalz des Oximidomethylisoxazonols und Jodmethyl (GUINCHARD, B. 32, 1733). — Farblos. Schmelzpt.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Chlormethylisoxazonol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NCl =  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{CHCl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \end{array}$  B. Bei Einwirkung

15%iger kalter Natronlauge auf das Oxim des α-Chloracetessigsäureanilids (SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1160). — Lange, farblose Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 86—87°. Unlöslich in Ligroin.

Nitromethylisoxazonol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \end{array}$  B. Entsteht neben

Peroxydiisonitrosobuttersäure (s. S. 182) beim Erwärmen von Oximidomethylisoxazonol mit HNO<sub>3</sub> (D: 1,2) (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2096, 2682). Zur Reinigung wird das Silbersalz dargestellt. — Krystalle (aus heissem Alkohol). Warzen (aus HNO<sub>3</sub> [D: 1,2]). Zersetzt sich bei 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Zerfällt beim Kochen mit Normal-Natronlauge in NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, Blausäure und Essigsäure. Schmeckt süß. Zerfällt mit concentrirter Kalilauge in CO<sub>2</sub> und Nitroacetoxim. Mit Brom entsteht Dibromnitroacetoxim (Sppl. zu S. 1029). — NH<sub>4</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Krystalle. — Na·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Grosse Prismen. Schmelzpt.: gegen 75°, bei weiterem Erhitzen verpufft es. Verliert bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt intensiv süß. — Ag·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Niederschlag. Seideglänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

3) γ-Oximidobuttersäure, *Butanoxim(4)-Säure(1)* CH(NOH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Dichlor-γ-Oximidobuttersäuremethylester, Dichlorbersteinaldoximsäuremethylester C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> = CH(NOH).C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>(?) B. Durch Sättigung der Lösung des Chlormaleinsäurealdoxims (s. S. 192) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoffgas (HILL, ALLEN, Am. 19, 667). — Schmelzpt.: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibrom-γ-Oximidobuttersäuremethylester, Dibrombersteinaldoximsäuremethylester C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> = CH(NOH).C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>(?) B. Durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des Brommaleinsäurealdoximsäuremethylesters mit Bromwasserstoff (H., A., Am. 19, 660). — Kleine, flache Prismen. Schmelzpt.: 161—162°.

Tribrom- $\gamma$ -Oxidobuttersäure, Tribrombernsteinaldoximsäure  $C_4H_4O_3NBr_3 = CH(NOH).C_3HBr_2.CO_2H(?)$ . *B.* Durch Erwärmung von Brommaleinaldoximsäure in Chloroform mit Brom bei Ausschluss von Feuchtigkeit auf 75–80° (H., A., *Am.* 19, 661). — Rechtwinklige Tafeln; Schmelzp.: 133–150° unter Zersetzung; trüben sich an der Luft. Wird durch Wasser unter Bildung von Dibromacroleinoxim zersetzt.

Chlorbrom- $\gamma$ -Oxidobuttersäuremethyl ester, Chlorbrombernsteinaldoximsäuremethyl ester  $C_5H_7O_3NClBr = CH(NOH).C_2H_2ClBr.CO_2.CH_3(?)$  (H., A., *Am.* 19, 660). — *B.* Durch Sättigung der Lösung von Brommaleinaldoximsäuremethyl ester in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff. — Lange, dünne, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 167–168°. Löslich in heissem Wasser. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Derivate der Isobuttersäure.

$\alpha$ -Nitrosoisobuttersäure (Wahre Nitrosoisobuttersäure, 2-Nitroso-2-Methylpropansäure)  $C_4H_7O_3N = (CH_3)_2C(NO).CO_2H$ .

Methylester  $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2C(NO).CO_2.CH_3$ . *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  in eine verdünnte salzsaure Lösung von Hydrazoisobuttersäureester unter starker Stickstoffentwicklung (GOMBERG, A. 300, 77). — Gelbes, in der Hitze grünes Öl. Schwerer als Wasser. Lässt sich mit Wasserdampf, aber nicht im Vacuum, unzersetzt destillieren. Löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Säuren und Alkalien. Scheidet beim Stehen Krystalle eines Polymeren ab. Reducirt Permanganat, aber nicht Silberlösung oder FEHLING'sche Lösung; giebt die LIEBERMANN'sche Reaction. Wird durch Zinkstaub in alkoholischer, chlorcalciumhaltiger Lösung reducirt zu einer Verbindung, die mit alkalischer Silberlösung in der Kälte reagirt (Amidoxylisobuttersäureester?).

Polymerer Nitrosoisobuttersäuremethyl ester  $(C_5H_9O_3N)_x$ . *B.* Wird aus dem monomolekularen Ester beim Stehen abgeschieden. — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Nimmt vor dem Schmelzen grüne Färbung an (G., A. 300, 80).

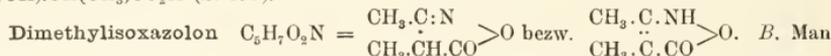
Aethylester  $C_6H_{11}O_3N = C_4H_6NO_3.C_2H_5$ . *B.* und Verhalten wie bei dem Methylester. — Öl (G., A. 300, 80).

#### 4. \* Nitrosovaleriansäuren (S. 496).

\* {Oximidovaleriansäuren}, Methylketoximpropionsäuren  $C_5H_9O_3N$ . 1) \* $\alpha$ -Säure  $CH_3.CH_2.CH_2.C(NOH).CO_2H$  (S. 496). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 9.

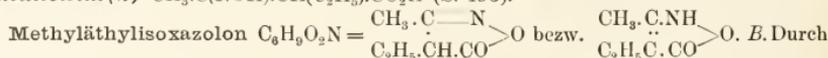
2) \* $\gamma$ -Säure  $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 496). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 23.

3) \* Nitrosomethyläthyllessigsäure, 2-Methylbutanoxim(3)-Säure(1)  $CH_3.C(NOH).CH(CH_3)CO_2H$  (S. 496).



versetzt eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.-Gew.) in einer Kältemischung nach und nach mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NaOH$  und schüttelt ausserhalb der Kältemischung mit Methylacetessigester (1 Mol.-Gew.) (UHLENHUTH, A. 296, 56). — Blendend weisse Nadeln. Schmelzp.: 123–124°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Mineralsäuren wieder fällbar; leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, siedendem Wasser, Anilin und siedendem  $CS_2$ . Wird in alkoholischer Lösung durch  $FeCl_3$  rothbraun gefärbt. — Salze: Saures Baryumsalz  $C_{10}H_{12}O_4N_2Ba + C_5H_9O_2N + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Neutrales Silbersalz  $C_5H_6O_2NAg$ . Zunächst käsiger, dann krystallinischer Niederschlag. Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; leicht löslich in Ammoniak. — Saures Silbersalz  $C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N$ . Grosskrystallinische Masse. Schmelzp.: 197°. Nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak.

5. \* Säuren  $C_6H_{11}O_3N$  (S. 496). 1) \* Nitrosodiäthyllessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanoxim(2)  $CH_3.C(NOH).CH(C_2H_5).CO_2H$  (S. 496).



Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylacetessigester (UHLENHUTH, A. 296, 60). — Weisse Nadeln oder Prismen von schwachem, angenehm aromatischem Geruch. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Alkalien und Alkalicarbonaten; ziemlich leicht löslich in heissem Wasser mit stark saurer Reaction. Giebt in alkoholischer Lösung mit  $FeCl_3$  rothbraune Färbung.

Salze: Baryumsalz C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ba + 5½ H<sub>2</sub>O. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction. — Saures Silber-salz C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NaG + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Zunächst käsiger, dann krystallinischer Niederschlag. Schmelzpt.: 154°. Leicht löslich in Ammoniak; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Nitromethyläthylisoxazol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} - \text{C}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N.O.CO} \end{array}$ . B. Bei 20 Minuten langem Kochen von Nitromethylisoxazolonsilber mit 1 Mol.-Gew. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J und absolutem Alkohol (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2098). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzpt.: 68°.

3)  $\delta$ -*Oximidocapronsäure*,  $\gamma$ -*Acetylbuttersäureoxim*, *Hexanoxim(5)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Bei 20-stdg. Stehen von 6 g  $\gamma$ -Acetylbuttersäure mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, und 7 g KOH (BENTLEY, PERKIN, Soc. 69, 1512). Man sättigt mit festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 104—105° (B., P.); 103—104° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 319). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Hexandioxim(4, 5)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).C(:N.OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H s. Spl. zu S. 603.  
4)  $\alpha$ -*Oximidoisobutylessigsäure*, *2-Methylpentanoxim(4)-Säure(5)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CO<sub>2</sub>H. B. Beim Kochen des entsprechenden Amids (s. d.) mit Natrouslauge von 10% (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1557). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 159—160°. — Ag<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N.

5) *2-Methylpentanoxim(3)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:NOH).CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H.

Methyläthylchlorisoxazol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}.\text{Cl}.\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C} = \text{N} \end{array} \text{O}$ . B. Aminomethyläthylisoxazol wird mit Wasser bedeckt und mit Chlor behandelt (HANRIOT, REYNAUD, Bl. [3] 21, 14). — Beim Kochen mit HCl entsteht unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>  $\alpha$ -Chlordiäthylketon.

Methyläthylbromisoxazol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}.\text{Br}.\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C} = \text{N} \end{array} \text{O}$ . B. Durch Einwirkung von Brom und H<sub>2</sub>O auf Aminomethyläthylisoxazol (HANRIOT, C. r. 112, 798; HANRIOT, REYNAUD, Bl. [3] 21, 15). — Oktaëder. Schmelzpt.: 41°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. Gibt beim Lösen in KOH Methyläthylketoloximcarbonsäure.

Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. B. Durch Behandlung des Methyläthylbromisoxazolons mit Hg oder KOH (HANRIOT, REYNAUD, Bl. [3] 21, 17). — Schmelzpt.: 137°.

Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{O.CO.C}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_3).\text{C.CO.O} \\ \text{N} = \text{C}.\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5.\text{C} = \text{N} \end{array}$ ? B. Methyläthylbromisoxazol wird mit Hg oder Na-Amalgam behandelt (HANRIOT, REYNAUD, Bl. [3] 21, 17). — Schmelzpt.: 187°.

5a. Nitrosoönanthsäuren C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. 1) *2-Methylhexanoxim(3)-Säure(6)*,  $\delta$ -*Dimethyläcylinsäureoxim* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(NOH)CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Schmelzpt.: 88—89° (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2312).

2) *2-Methyl-2-Methylsäurepentanoxim(4)*, *2-Mesitonsäureoxim* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.C(NOH).CH<sub>3</sub>. B. Bei 2-stdg. Stehen von mesitonsaurem Natrium mit Hydroxylaminchlorhydrat (WEIDEL, HOPPE, M. 13, 612). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol.

6. \*Säuren C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (S. 497). 1) \**Nitrosotriäthylsigsäure*, *3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanoxim(2)* CH<sub>3</sub>.C(NOH).C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.COOH (S. 497).

\*Aethylester C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 497). B. Aus gleichen Mol.-Gew. Diäthylacetessigester, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda durch Kochen in alkoholischer Lösung (BETTI, G. 28 I, 274). — Farblose Krystalle aus Alkohol durch Wasser. Schmelzpt.: 56—57°. Durch Alkalien nicht verseifbar. Natriumverbindung schwer löslich in NaOH.

2) *Oktanoxim(5)-Säure(1)* C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>.C(NOH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Bei 8-tägigem Stehen von 1,7 g Butyrylbuttersäure mit 0,9 g NH<sub>3</sub>O.HCl und Soda (WOLFFENSTEIN, B. 28, 1465). — Syrup.

3) *3,3-Dimethylhexanoxim(2)-Säure(6)*,  $\gamma$ -*Dimethylacetylbuttersäureoxim* CH<sub>3</sub>.C(N.OH).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 97—98° (PERKIN, Soc. 73, 845).

4) **3,3-Dimethylhexanoxim(5)-Säure(I)**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der entsprechenden Ketonsäure durch  $\text{NH}_4\text{OCl}$  (BREDT, RÜBEL, A. 299, 178). — Kleine Blättchen aus Aether durch Petroleumäther; leicht löslich in allen organischen Mitteln ausser Petroleumäther.

7. **2,6-Dimethylheptanoxim(5)-Säure(I)**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Oximierung der entsprechenden Ketonsäure (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2893). — Schmelzp.: 67–68°; schwer löslich in Wasser.

8. Säuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . 1) **2,6-Dimethyloktanoxim(3)-Säure(S), Menthoxim-säure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben Nitrosomenthon beim Eintragen während 4 Stunden unter Umrühren von 76 g Isoamylnitrit in ein abgekühltes Gemisch aus 100 g Menthon und 25 g conc. HCl (BAEYER, MANASSE, B. 27, 1914). Nach 2 Stunden setzt man 25 g conc. HCl hinzu und extrahirt die Säure mit verdünnter Natronlauge. — Bei 1-tägigem Stehen der mit 8,8 Thln. Soda versetzten Lösung von 10 Thln. Oxymenthylsäure und  $5\frac{1}{2}$  Thln.  $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$  in 50 Thln. Alkohol (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 371). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5° (BA., MAN.). Schmelzpunkt: 96,5° (BECKM., MEHRL.). Schmelzp.: 103° (BAEYER, OEHLER, B. 29, 27). Löslich in 23,69 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in  $\text{NH}_3\text{O}$  und Oxymenthylsäure. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Krystallinisch. Zerflüsslich. —  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2$ . Hellgrüner, amorpher Niederschlag. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Flockiger Niederschlag.

**Aethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Oel (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Schwer löslich in Wasser, leicht in conc. Natronlauge.

**Acetylderivat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\cdot\text{N}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ . *B.* Aus Menthoxim-säure mit Acetylchlorid und überschüssigem Essigsäureanhydrid (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 374). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 91°.

2) **4,4-Dimethyloktanoxim(2)-Säure(S)**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Schmelzp.: 101–101,5° (LÉSER, C. r. 128, 735; Bl. [3] 21, 548).

3) **3-Methoxyheptanoxim(6)-Säure(I)**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Bisnitrosotetrahydrocarvon und Aether-Chlorwasserstoff (BAEYER, OEHLER, B. 29, 31). — Krystalle. Schmelzp.: 75–78°.

9. **Nitrosoundekansäure, Undekanoxim-säure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Undekanoxim-säure, gelöst in  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mit 1,1 Mol.-Gew. salzsäurem Hydroxylamin (WELANDER, B. 28, 1449). — Nicht erstarrendes Oel. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Niederschlag.

10. **Säure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , s. *Hptw. Bd. I, S. 612, Z. 31 v. o.*

## II. Nitrosooktodekansäuren.

**Diisonitrosostearinsäure, Oktodekandioxim(9,10)-Säure(I), 9,10-Diketoxim-stearinsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 3–4-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Stearoxylsäure mit 4 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$  und 1 Mol.-Gew. NaOH (+ wenig Alkohol) (SPIECKERMANN, B. 28, 277). — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153–154°.

**Elaidinsäurenitrosylchlorid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Cl}(\text{NO})$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{NOCl}$  in eine Lösung von 5 g Elaidinsäure in 50 ccm  $\text{CHCl}_3$  (TILDEN, FORSTER, Soc. 65, 329). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99–100°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

## 12. Nitrosobehensäuren.

1) **Doksanoxim(14)-Säure(I), Ketobehensäureoxim**  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{17}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_{12}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Ketobehensäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_3$  mit 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$  und 3 Mol.-Gew. NaOH (HOLT, BARUCH, B. 26, 840, 1867; FILETI, G. 23 II, 401) (vgl. BARUCH, B. 27, 176). — Schmelzp.: 49–51° (F.). Leicht löslich in Holzgeist, Aether und Eisessig; schwer in Alkohol; äusserst leicht in  $\text{CHCl}_3$ . Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Pelargonylaminotridekansäure. Beim Kochen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

**Aethylester**  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (vgl. BARUCH, B. 27, 176). *B.* Beim Behandeln der Lösung von Ketobehensäureoxim in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (HOLT,

BARUCH, *B.* 26, 841). — Schmelzp.: 28—29°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, CHCl<sub>3</sub> und Aceton, mässig in Aether.

2) **Dokosandiorim (13,14)-Säure (1), 13,14-Diketoximbehensäure** C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>·C:(N.OH).C:(N.OH)·(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Analog der 9,10-Diketoximstearinsäure (s. S. 186 sub Nr. 11) (SPIECKERMANN, *B.* 28, 278). Man entfernt die mitgebildete Ketoximketobehensäure durch warmes Benzol. — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

e. \* Nitroderivate (*S.* 497—498).

1. \* **Nitroessigsäure** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H (*S.* 497).

Essigesternitrolsäure, Oximidonitroessigester C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = C(NO<sub>2</sub>)(N.OH).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Entsteht neben Essigsäure und Peroxydiisonitrosobornsteinsäureester aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester (oder Syn- oder Anti-Isonitrosoacetessigester) und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,2) JOVITSCHITSCH, *B.* 28, 1215, 2684). Man lässt <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunde unter Kühlung stehen, versetzt dann mit 2—3 Vol. Wasser und extrahirt mit Aether. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Außerst leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird schon durch Wasser zersetzt. Wirkt stark ätzend. Geht beim Erwärmen auf 70—75°, wie auch bei längerem Stehen, in Peroxydiisonitrosobornsteinsäureester (s. Hptw. S. 493, Z. 1 v. o. u. Spl. dazu) über. Mit conc. HCl entsteht Chloroximidoessigester.

2. \* **β-Nitropropionsäure** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (*S.* 497). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 652.

2a. **α-Nitrobuttersäure** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NO<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H.

α-Nitro-β-Isonitrosobuttersäureanhydrid CH<sub>3</sub>.C<<sup>N</sup><sub>CH(NO<sub>2</sub>)</sub>>CO = Nitromethylisoxazolone, s. S. 183.

4. \* **Nitrocapronsäure** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (*S.* 497—498).

3-Nitro-3-Methylsäure-Pentan (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H.

Oxim(2)-Anhydrid  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} \text{---} \text{N.O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C} \text{---} \text{C} \end{matrix} = \text{Nitromethyläthylisoxazolone s. S. 185.}$   
*S.* 497, Z. 3 v. u. statt: „A. 151“ lies: „A. 191“.

6. \* **Nitrocaprinsäuren** C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (*S.* 498).

2,6-Dimethyl-3-Nitrooktansäure (8) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Nitromethon und Natriumäthylat (KONOWALOW, *Z.* 27, 410). — Oel. Kp<sub>13</sub>: 190—195° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Wasser. — Na<sub>2</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(OH) (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

B. \* **Säuren** C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub> (*S.* 498—529).

*B.* Ester der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub> entstehen in kleiner Menge bei der Elektrolyse von Kaliumsalzen der Monoalkylester der zweibasischen Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub> (BROWN, WALKER, *A.* 274, 55):



— αβ-ungesättigte Säuren R.CH:CH.CO<sub>2</sub>H und βγ-Säuren R.CH:CH.CH<sub>2</sub>.COOH entstehen beim Kochen von β-Oxysäuren mit Natronlauge von 10%. Bei der Destillation dieser β-Oxysäuren entstehen aber grössere Mengen der αβ-Säuren, als der βγ-Säuren.

Die βγ-ungesättigten Säuren (1 Mol.-Gew.) gehen bei 10—20-stdgm. Kochen mit Natronlauge von 10% theilweise in αβ-Säuren über; daneben entstehen kleine Mengen von β-Oxysäuren (FIRRIE, *A.* 283, 50). Die Trennung der beiden Reihen von ungesättigten Säuren beruht darauf, dass bei 5 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Säure mit 5 Thln. oder auch mehr Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [D: 1,84] und 1 Vol. Wasser), unter Umschütteln, so dass Lösung erfolgt, die βγ-Säuren in isomere Anhydride von Oxysäuren (γ-Lactone) übergehen, die αβ-Säuren aber nicht. Man lässt erkalten, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, kocht 10 Minuten lang am Kühler und schüttelt dann mit

Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt. Dann bleibt im Aether das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxysäure gelöst, und in der Sodalösung ist die  $\alpha\beta$ -Säure enthalten.

*Theorie der Umlagerung* von  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\alpha\beta$ -ungesättigte unter Annahme von Partialvalenzen; THEILE, A. 306, 119.

Die  $\beta\gamma$ -Säuren werden von  $\text{KMnO}_4$  zu Dioxysäuren oxydirt, die leicht in Anhydride übergehen; diese Anhydride verlieren in der Wärme 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und liefern Anhydride ungesättigter Oxysäuren, welche durch Kochen mit Natronlauge in Ketonensäuren umgewandelt werden.

Die  $\alpha\beta$ -Säuren schmelzen höher und siedeln um  $8^\circ$  höher als die isomeren  $\beta\gamma$ -Säuren. Sie werden durch Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert. Sie verbinden sich mit HBr zu  $\beta$ -bromirten gesättigten Säuren.  $\text{KMnO}_4$  erzeugt beständige Dioxysäuren.

Durch gelinde Reduction werden nur diejenigen ungesättigten Carbonsäuren in gesättigte Säuren übergeführt, welche die Doppelbindung benachbart zur Carboxylgruppe enthalten ( $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren). Zur Erklärung dieses Verhaltens s. THEILE, A. 306, 101.

*Ungesättigte labile Säuren* (Isocrotonsäure, Angelicasäure, Maleinsäure) werden in wässriger oder Schwefelkohlenstofflösung durch Spuren von Brom im Sonnenlicht sehr schnell in die beständigeren stereoisomeren Säuren (Crotonsäure, Tiglinsäure, Fumarsäure) umgelagert (J. WISLICENUS, C. 1897 II, 259).

*Nomenclatur.* Wie bei den gesättigten Säuren (siehe *Hptw. I, S. 388*). Für die Numerierung sind die für die Numerierung der Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln maßgebend.



2-Methyl-Buten-(2)-Säure(1)

Penten (1)-Säure(5).

**I. \* Acrylsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH.CO}_2\text{H}$  (S. 500—506). *B.* Beim Kochen von 1,1-Dichloracetone mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 555). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. (108,5 g)  $\beta$ -Chlorpropionsäure 4—5 Stdn. lang mit 2,2 Mol.-Gew. Natronlauge (Totalvolumen 1,5 L). Man giebt 0,6 Mol.-Gew. verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und destillirt im Dampfstrom (MOUREU, A. ch. [7] 2, 158). —  $\text{D}^{16}_4$ : 1,0621. Mol. Brechungsvermögen: 27,61 (EYKMAN, R. 12, 161). —  $\text{N}_2\text{H}_4$  erzeugt Pyrazolidon  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ .

\* *Aethylester*  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 501). *Darst.* Aus rohem Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid) durch Oxydiren mit Salpetersäure zu Dibrompropionsäure, Esterificiren der letzteren mit Alkohol und Salzsäuregas und Behandlung des Dibrompropionsäureäthylesters mit Zink (VORLAENDER, KNÖTZSCH, A. 294, 317).

*Acrylsäurechlorid*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{OCl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{COCl}$ . Flüssig. Raucht an der Luft. Kp:  $75-76^\circ$ .  $\text{D}^0$ : 1,14 (MOUREU, A. ch. [7] 2, 161). — Bei der Einwirkung auf Alkohole entstehen Ester der Chlorpropionsäure.

*Acrylsäureanhydrid*  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = (\text{C}_3\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$ . Flüssig. Kp<sub>32</sub>:  $97^\circ$ .  $\text{D}^0$ : 1,094<sup>0</sup>. (MOUREU, A. ch. [7] 2, 167). — Wandelt sich bald in eine feste Masse um.

S. 502, Z. 14 v. o. statt: „A. 479“ lies: „A. 179“.

\* *Trichloracrylsäure*  $\text{C}_3\text{HO}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_2\text{:CCl.CO}_2\text{H}$  (S. 502). *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. d.). Aus dem Hexachlor-m-Diketopentamethylen durch Spaltung mittels 10%iger Natronlauge (ZINCKE, RONDE, A. 299, 380). — Schmelzp.:  $73^\circ$  (FRITSCH, A. 297, 317);  $74-75^\circ$  (Z., R.); leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser. —  $\text{C}_3\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Ag}$ .

*Aethylester*  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_2\text{:CCl.COOC}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Schütteln von Orthotrichloracrylsäureäthylester (s. S. 118) mit conc. HCl (FRITSCH, A. 297, 316). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>60</sub>:  $112-114^\circ$ . Kp:  $192-194^\circ$ .  $\text{D}^{20}_4$ : 1,3740.  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4839. Liefert durch Einwirkung von Natriumalkoholat-Lösung den  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Diäthoxyacrylsäureester.

*Anhydrid*  $\text{C}_6\text{O}_3\text{Cl}_3 = (\text{CCl}_2\text{:CCl.CO})_2\text{O}$ . *B.* Durch Erhitzen von 10 g der Säure mit 5 g  $\text{PCl}_3$  auf ca.  $80^\circ$  (FRITSCH, A. 297, 317). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $39-40^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

*Brompropionsäure*,  $\beta$ -*Bromacrylsäure*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Br} = \text{CHBr:CH.CO}_2\text{H}$  (stereoisomer mit der Säure von WALLACH, S. 503?). — Nadeln. Schmelzp.:  $140^\circ$ . Löslich in Wasser. Vgl.: LESPIEAU, A. Ch. [7] 11, 256.

S. 503, Z. 21 v. o. statt: „ $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure“ lies: „ $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure“.

\*  $\alpha\beta$ -Dijodacrylsäure  $C_3H_2O_2J_2 = CHJ:CJ.CO_2H$  (S. 505). Esterbildung: SUDBOURGH, LLOYD, *Soc.* 73, 92.

S. 505, Z. 26 v. u. statt: „119“ lies: „19“.

\* Paracrylsäure  $(C_3H_4O_2)_2$  (KLIMENKO, RAFALOWICZ, *Ж.* 26, 412) (S. 506). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° Hydrakrylsäureäthylester.

## 2. \* Säuren $C_4H_6O_2$ (S. 506).

1) \*  $\alpha$ -Crotonsäure, Buten(2)-Säure(1)  $CH_3.CH:CH.CO_2H = \begin{matrix} H.C.CH_3 \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 506). Das kryoskopische Verhalten deuten BRUNI und GORNI (*R. A. L.* [5] 8 I, 461) zu Gunsten der Raumformel  $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ . — B. Bei der Destillation von  $\alpha$ -brombuttersaurem Natrium (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 101). Durch Oxydation von Crotonaldehyd mit Silberoxyd oder an der Luft (CHARON, A. *ch.* [7] 17, 211). — Zum Umkrystallisieren der Säure nimmt man Ligroin. — Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* 28, 665.  $D^{20}$ : 0,9730. Mol. Brechungsvermögen: 36,26 (EYKMAN, *R.* 12, 161). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* 27, 2106. Mol. Vorbrennungswärme: 478,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Neutralisationswärme mit KOH: +13,397 Cal. (PISARJEWSKY, *Ж.* 29, 343; C. 1897 II, 170). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 686. — \*  $Na.C_4H_5O_2$ . 1 Thl. löst sich bei 15° in 340 Thln. Alkohol von 98—99% und bei 11° in 380 Thln. absolutem Alkohol (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 245).

\* Methylester  $C_5H_8O_3 = C_4H_5O_2.CH_3$  (S. 507). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 185° entsteht eine Verbindung  $C_5H_8SO_2$ .

1-Amylester  $C_9H_{16}O_2 = C_4H_5O_2.C_5H_{11}$ .  $Kp_{750}$ : 190—192°.  $D^{20}$ : 0,8958.  $[\alpha]_D$ : 4,24° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 573).

Crotonylchlorid  $C_4H_5OCl = CH_3.CH:CH.COCl$ . B. Durch Einwirkung von  $PCl_3$  auf Crotonsäure (HENRY, C. 1898 II, 663). — Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 124—125°.  $D^{16}$ : 1,295. Giebt bei der Einwirkung auf Alkohol den  $\beta$ -Chlorbuttersäureester.

\* Chlorcrotonsäuren  $C_4H_5O_2Cl$ . 1) \*  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CH:CHCl.CO_2H = \begin{matrix} H.C.CH_3 \\ | \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 507). Liefert mit Chlor (+  $CS_2$ ) 2,2,3-Trichlorbuttersäure.

2) \*  $\beta$ -Säure (Chlortetracrylsäure)  $CH_3.CCl:CH.CO_2H = \begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 508). B.

$\beta$ -Chlorisocrotonsäure wandelt sich beim Erhitzen im Rohre auf 100° mit 4 Thln. HCl (von 28%) theilweise um in  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 328). Entsteht in kleinen Mengen neben  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure, beim Behandeln von 2,3,3-Trichlorbuttersäure mit Zink (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2667). — Wandelt sich bei 20-stdg. Erhitzen auf 130° grösstentheils in  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure um. Zerfällt mit Kalilauge von 6—7% allmählich in HCl und Tetrolsäure. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (KONDAKOW, *Ж.* 24, 508). Liefert mit Chlor 2,3,3-Trichlorbuttersäure. Der Aethylester liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon, 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-4-Azobenzol und Bisphenylmethylpyrazolon.

\* Aethylester  $C_6H_8O_2Cl = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$  (S. 508).  $Kp$ : 179—180° (AUTENRIETH, *B.* 29, 1655).

$\beta$ -Chlorcrotonsäurechlorid  $CH_3.CCl:CH.CO.Cl$ . Schmelzp.: 94°. Geht bei der Destillation fast vollständig in  $\beta$ -Chlorisocrotonsäurechlorid über (AUTENRIETH, *B.* 29, 1665).

\*  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure  $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H = \begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ | \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 508).

B. Entsteht in geringer Menge neben  $\alpha\beta$ -Dichlorisocrotonsäure (s. d.) aus 2,3,3-Trichlorbuttersäure und alkoholischem KOH (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2669). Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in die Lösung von 5 g Tetrolsäure in trockenem  $CHCl_3$  (S., T.). Man lässt 12 Stunden im Dunkeln stehen. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 92°. Wird bei 24-stdg. Erwärmen mit Zink und Wasser völlig in Tetrolsäure zurückverwandelt.

\* Bromcrotonsäure  $C_4H_5O_2Br$ . 1)  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CH:CBr.CO_2H = \begin{matrix} H.C.CH_3 \\ | \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 508). B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure auf 140° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 266). — Liefert mit Brom (+  $CS_2$ ) 2,2,3-Tribrombuttersäure.

\*  $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure  $C_4H_3O_2Br_2$  (S. 508). a) \* *Cis-Säure*  $\begin{matrix} CH_3.CBr \\ | \\ CO_2H.CBr \end{matrix}$  (S. 508).

B. {Aus Tetrolsäure und Brom} bei Lichtabschluss {PINNER, B. 14, 1081; 28, 1878}. — Triklone (Fock, B. 28, 1883) Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 94°. Leichter löslich in Benzol,  $CHCl_3$  und Ligroin, als die Trans-Säure. Wird beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser und  $BaCO_3$  entsteht Acrolein. Geht mit  $HBr$  (+ Benzol) am Licht, wie auch beim Erhitzen mit  $HBr$  in die Trans-Säure über. Mit Brom +  $CCl_4$  am Licht entsteht Tetrabromisocrotonsäure. Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt. — \*  $Ba.A_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $AgBr$ ,  $CO_2$  und Acrolein.

b) \* *Trans-Säure*  $\begin{matrix} CH_3.CBr \\ | \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 508, Z. 6 v. u.). B. Aus Tetrolsäure, gelöst in  $CHCl_3$  und Brom (+  $CHCl_3$ ) bei 0° (CLUTTERBUCK, A. 268, 102). Aus Tetrolsäure und Brom (am Sonnenlicht) (PINNER, B. 28, 1878). Beim Stehen am Sonnenlicht der mit etwas  $HBr$ -Gas behandelten Lösung der Cis-Säure in Benzol (P.) — Schmelzp.: 120°. Schwerer löslich in Benzol,  $CHCl_3$  und Ligroin, als die Cis-Säure. Mit Brom (+  $CCl_4$ ) am Licht entsteht Tetrabromisocrotonsäure. Von Natriumamalgam wird sie in Tetrolsäure zurückverwandelt. —  $Ba.A_2 + 3H_2O$ . Prismen. — Ag.Ä. Niederschlag; Blätter (aus heissem Wasser).

\* 2,3,4-Tribromisocrotonsäure  $C_4H_2O_2Br_3 = \begin{matrix} CH_2.Br.CBr \\ | \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 509, Z. 1 v. o.).

B. Aus Tetrolsäure, gelöst in  $CCl_4$  und Brom, bei 0° und am Sonnenlicht (PINNER, B. 28, 1884). Bei 8-tägigem Erhitzen auf 100° von Cis-Dibromcrotonsäure mit Brom, bei Lichtabschluss (P.). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 131° (P.) Sehr wenig löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in Benzol, wenig in Wasser. —  $Ag.C_4H_3O_2Br$ . Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

2,3,4,4-Tetrabromisocrotonsäure  $C_4H_2O_2Br_4 = \begin{matrix} CHBr_2.CBr \\ | \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$  B. Bei 2—3-

tägigem Stehen am Sonnenlicht von 1 Thl. Cis- oder Trans-Dibromcrotonsäure mit 2 Thln. Brom, gelöst in  $CCl_4$  (PINNER, B. 28, 1885). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in  $CCl_4$ , sehr wenig in Ligroin und Wasser. Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Mucobromsäure.

2,3-Dijodcrotonsäure, Tetrolsäuredijodid  $C_4H_3O_2J_2 = CH_3.CJ:CJ.CO_2H$ . B. Bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 100° von Tetrolsäure, gelöst in  $CHCl_3$ , mit 1 Mol.-Gew. Jod (BRUCK, B. 26, 843). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entsteht Dijodpropylen. Beim Kochen des Silberosalzes mit Wasser entsteht Jodallylen  $CH_3.C:CJ$ . —  $Ag.C_4H_3O_2J_2$ . Atlasglänzende Blättchen.

Aethylester  $C_6H_9O_2J_2 = C_4H_3J_2O_2.C_2H_5$ . Oel. Destillirt unzersetzt (BRUCK).

Verbindung  $C_5H_7O_2S$ . B. Bei 40-stdg. Erhitzen auf 185° von 1 Mol.-Gew. Crotonsäuremethylester mit 1 At.-Gew. Schwefel (MICHAEL, B. 28, 1636). Man destillirt das filtrirte Product im Vacuum. Gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel.  $Kp_{30}$ : 195—200° (unter geringer Zersetzung).

2) \*  $\beta$ -Crotonsäure, Isocrotonsäure  $CH_3.CH:CH.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.CH \\ | \\ CH.CO_2H \end{matrix}$  (S. 509).

Das kryoskopische Verhalten deuten BRUNI, GORNI (R.A.L. [5] 8 I, 461) zu Gunsten der Raumformel  $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$  B. {Aus  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER,

Z. 1871, 292)}. Zur Entfernung von Crotonsäure löst man die rohe Säure in 15 Thln. absoluten Alkohols und neutralisirt mit absolut-alkoholischen Natron (von 10%). Nach einigen Stunden filtrirt man, verjagt den Alkohol und behandelt den Rückstand mit 20 Thln. kalten absoluten Alkohols oder zerlegt denselben mit verdünnter  $HCl$ . Die gewonnene Isocrotonsäure destillirt man im Vacuum. Im Rückstande findet sich wenig Tetrolsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 236). Aus  $\beta$ -Oxyglutarsäure durch Destillation im Vacuum (FICHTER, KRAFFT, C. 1898 II, 1011) (vgl. hierzu auch Vinylessigsäure S. 193—194) Aus 85 g Methylacetessigester, 188 g Brom und 120 g  $H_2O$  bildet sich unter  $CO_2$ -Abspaltung ein Oel (Gemisch von Bromderivaten des Methyläthylketons), welches mit 10% iger Sodalösung gekocht unter  $CO_2$ -Abspaltung Isocrotonsäure neben fester Croton-

säure giebt (SSEMENOW, *Ж.* 30, 1009; *C.* 1899 I, 782). — *Darst.* Die reine Säure wird gewonnen, wenn man käufliche Isocrotonsäure in 15 Thln. Alkohols löst und mit NaOH neutralisirt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Hälfte eindampft, krystallisiren lässt und wieder filtrirt, die Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Aether versetzt und das nun in Lösung Bleibende nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers mit Salzsäure zerlegt, endlich die Säure häufig aus Petrolpentan krystallisirt (*J. WISLICENUS, C.* 1897 II, 259). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzpt.: 15,45—15,5° (W.).  $Kp_{15}$ : 74°.  $Kp_{20}$ : 78,5° (M. Sch.).  $Kp_{760}$ : 169—169,3°; löslich in 2,5 Thln. Wasser.  $D_4^{15}$ : 1,0312 (W.). Geht beim Erhitzen oberhalb 130° zum Theil in  $\alpha$ -Crotonsäure über; in Gegenwart von Jod findet dieser Uebergang schon bei 100° statt.

$Na_2C_4H_7O_2$ . Haardünne Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 11° in 16 Thln. absoluten Alkohols, bei 15° in 12,7 Thln. Alkohol von 98—99% (M., Sch.), bei 11° in 9 Thln. Alkohol von 98%<sub>0</sub>, bei 12,7° in 13,5 Thln. Alkohol von 99 $\frac{1}{2}$ % (W.). — K.Ä. Schimmernde Blättchen (aus Alkohol). — \*  $Ca.A_2 + 3H_2O$ . Zolllange Prismen. — \*  $Ba.A_2 + H_2O$ . Tafeln. (W.).

*S.* 509, *Z.* 26 v. u. statt: „ $\alpha$ -Säure“ lies: „ $\beta$ -Säure“.

\* Chlorisocrotonsäure ( $\beta$ -Chlorquartenylsäure)  $C_4H_5O_2Cl$  (*S.* 509). 1) \*  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure,  $\beta$ -Chlorallocrotonsäure  $CH_3.CCl:CH.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.CCl \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ . B. Ent-

steht neben wenig  $\beta$ -Chlorcrotonsäure bei der Reduction von 2,3,3-Trichlorbuttersäure mit Zink (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2666). { Bei 20 stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Chlorcrotonsäure auf 150—160° (FRIEDRICH, *A.* 219, 363; } MICHAEL, SCHULTHESS). — *Darst.* Man versetzt innerhalb 5 Stunden ein Gemisch aus 100 g Benzol und 300 g  $PCl_5$  mit 100 g Acetessigsäureäthylester unter Kühlung, lässt darauf einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt zuletzt auf 50°. Man gießt nach dem Erkalten in das doppelte Vol. Wasser, hebt die Benzol-Schicht ab und schüttelt die wässrige Lösung wiederholt mit warmem Benzol. Von den vereinigten Benzol-Auszügen wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. Das Destillat versetzt man mit  $Na_2CO_3$ , hebt die Oel-schicht ab, säuert die wässrige Lösung an und destillirt nochmals im Dampfstrom. Die  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure geht über (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 236). — Verhält sich gegen Natriumalkoholat und Kalilauge wie  $\beta$ -Chlorcrotonsäure, wird aber von verdünnter Kalilauge langsamer zerlegt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen  $\beta$ -Crotonsäure,  $\alpha$ -Crotonsäure und wenig Tetrolsäure (M., Sch.). Geht beim Erhitzen nicht in  $\beta$ -Chlorcrotonsäure über. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. HCl theilweise in  $\beta$ -Chlorcrotonsäure um. Mit Chlor entsteht 2,3,3-Trichlorbuttersäure. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (KONDAKOW, *Ж.* 24, 511). Liefert mit Natriumbenzylat dieselbe Benzylätheroxycrotonsäure wie  $\beta$ -Chlorcrotonsäure; aber mit Natriumbenzylmercaptan entsteht in der Kälte eine andere Verbindung, als mit  $\beta$ -Chlorcrotonsäure.  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureester liefert mit Phenylhydrazin dieselben Derivate wie  $\beta$ -Chlorcrotonsäureester.

\*  $K.A + H_2O$ . 1 Thl. löst sich bei 14° in 13,2 Thln. und bei 20° in 12,4 Thln. absoluten Alkohols (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 328).

\* Aethylester  $C_6H_9O_2Cl = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$  (*S.* 510). B. Durch längeres Einleiten von HCl-Gas in die conc. Lösung von  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure in absolutem Alkohol (AUTENRIETH, *B.* 29, 1655). — *Darst.* Man kocht das Gemisch von  $\beta$ -Chlorcrotonsäureester und  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureester, welches durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Acetessigester (vgl. oben, MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 236) erhalten wird, einige Stunden mit etwas Jod (THOMAS MAMERT, *Bl.* [3] 13, 71). — Öl.  $Kp_{740}$ : 157—158° (A.).

$\beta$ -Chlorisocrotonsäurechlorid  $C_4H_4OCl_2 = C_4H_4ClO.Cl$ . Entsteht durch Einw. von  $PCl_5$  auf  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure, sowie auch durch Destillation von  $\beta$ -Chlorcrotonsäurechlorid (AUTENRIETH, *B.* 29, 1665). —  $Kp$ : 122—140°.

2) \*  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure  $CH_3.CH:CCl.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.CH \\ | \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$  (*S.* 510). Liefert mit Chlor (+  $CS_2$ ) 2,2,3-Trichlorbuttersäure. Reduction mit Natriumamalgam: vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 270.

$\alpha\beta$ -Dichlorisocrotonsäure  $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H = \begin{matrix} CH_3.CCl \\ | \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$ . B. Entsteht neben wenig  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure aus 1 Mol.-Gew. 2,3,3-Trichlorbuttersäure und 2 Mol.-Gew. KOH, beide gelöst in Alkohol (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2668). Man trennt die beiden Säuren durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroin, in welchem die  $\alpha\beta$ -Dichlorisocrotonsäure leichter löslich ist. — Schmelzpt.: 75,5°. Wird bei 100-stdg. Erhitzen auf 100° mit Zink und Wasser nur sehr langsam in Tetrolsäure übergeführt.

$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Blättchen aus heissem Wasser, krystallisiert aus heissem Wasser mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , aus kaltem Wasser mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ .

1-**Brombuten(1)-Säure(4)**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CHBr}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril durch rauchende Salzsäure bei  $100^\circ$  (LESPIEAU, A. ch. [7] II, 274). — Schmelzp.:  $58-59^\circ$ . Löslich in Wasser, Aether und Eisessig. Riecht wie Buttersäure.

### 3. \* Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (S. 512).

1) \***Angelicasäure**  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 512). B. Entsteht neben Durochinon und  $\alpha$ -Aethylacrylsäure bei 12 stdg. Kochen von 20 g  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketon mit 2 Mol.-Gew.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 539). — Molekulare Verbrennungswärme: 635,1 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 416).  $D_{20}^{20}$ : 0,9539. Molekulares Brechungsvermögen: 43,32 (EYKMAN, R. 12, 161). Geht bei 2-stdg. Kochen mit Natronlauge (von 10%) oder beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  in Tiglinsäure über. {Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung  $\text{CO}_2$  und Aldehyd bezw. Essigsäure (BELSTEIN, WIEGAND) Oxalsäure, Glykolsäure,} Anglicerinsäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$  (FITTING, PENSCHUCK, A. 283, 114), {Citramalsäure und Glykolaldehyd (KONDAKOW, Z. 23, 194)}.

2) \***Tiglinsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 513). B. Aequimolekulare Mengen von Acetaldehyd, propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid werden 30 Stunden auf  $120-130^\circ$  erhitzt (KIETREIBER, M. 19, 735). Aus  $\alpha$ -Aethylacrylsäure durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (KONDAKOW, Z. 23, 178; SEMENOW, Z. 31, 115; C. 1899 I, 1071). Bei 20-stdg. Kochen von 10 g Angelicasäure mit 40 g NaOH und 160 g Wasser (FITTING, A. 283, 107). Bei 20 stdg. Erhitzen auf  $120^\circ$  im Rohr von 1 g Angelicasäure mit 15 cem Wasser (F.). Man trennt sie von der Angelicasäure in Form der Calciumsalze: tiglinisches Calcium ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und leichter in heissem Wasser, als angelicisches Calcium. Letzteres ist fast unlöslich in Alkohol (FITTING). — Darst.: WISLICENUS, A. 272, 9. — Molekulare Verbrennungswärme: 626,6 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 416).  $D_{20}^{20}$ : 0,9641. Molekulares Brechungsvermögen: 43,35 (EYKMAN, R. 12, 161). {Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung  $\text{CO}_2$ , Acetaldehyd (BELSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2262), Essigsäure und} Tiglycerinsäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$  (FITTING, PENSCHUCK, A. 283, 109). Wird durch Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

\***Chlortiglinsäure**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . 1) \***2-Methyl-3-Chlorbuten(2)-Säure(1)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 513). Grosse, monokline (BRUGNATELLI, B. 27, 1352) Tafeln oder Prismen.

3) \***Allylessigsäure, Penten(1)-Säure(5)**  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 514). Darst. Durch Kochen von Allylacetessigester mit der theoretischen Menge einer Lösung von 140 g KOH in 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (HENRY, C. 1898 II, 663). —  $\text{Kp}_{745}$ :  $186-187^\circ$  (i. D.).  $D_4^{20}$ : 0,9987.  $D_{15}^{15}$ : 0,9843 (MARBUO, A. 294, 133). Wird bei mehrtägigem Kochen mit Natronlauge von 20% nicht verändert (FITTING, B. 26, 43; A. 283, 80). — \* $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$ . Hält 1 Mol.-Gew. Wasser (M.). — \* $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$ . Krystallwasserfrei. Glänzende Nadelchen oder flache Prismen. Leicht löslich in Wasser (M.).

Chlorid  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$ . Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{765}$ :  $128^\circ$ .  $D_{16}^{16}$ : 1,0739 (HENRY, C. 1898 II, 663).

5) \* **$\beta$ -Dimethylacrylsäure, 2-Methylbuten(2)-Säure(4)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 514). B. Entsteht neben Essigsäure beim Kochen von Isopropylidenacetessigsäureester mit concentrirtem Barytwasser (PAULY, B. 30, 484). — Bei 3-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Malonsäure mit 4 Mol.-Gew. Aceton und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (MASSOT, B. 27, 1225). Man destillirt Aceton und Essigsäure ab und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Die übergegangenen Krystalle saugt man ab und fractionirt sie. Zuerst geht Dimethylacrylsäure über; im Rückstand bleibt ein bei  $109-110^\circ$  schmelzendes, gelbes Pulver ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ). — Der Aethylester entsteht auch bei 5-6-stdg. Kochen von 40 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester mit 60 g Diäthylanilin (WEINIG, A. 280, 253). — Darst. Man erhitzt 50 g Bromisovaleriansäureester auf  $190^\circ$  mit 100 g Chinolin, giesst dann in verdünnten Chlorwasserstoff und zieht den gebildeten Ester mit Aether aus (PERKIN, Soc. 69, 1471). —  $\text{Kp}_{46}$ :  $114^\circ$  (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. 75, 164). Sublimirt in feinen, glitzernden Nadelchen. Giebt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und dann mit Chromsäuregemisch Aceton (C., P.). Mit Brom und  $\text{CS}_2$  entsteht im Dunkeln  $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure. Mit Bromwasserstoff entsteht  $\beta$ -Bromisovaleriansäure (AUWERS, B. 28, 1133). — \* $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$ . Zersetzt sich bei  $155^\circ$  (W.). Leicht löslich in Alkohol. —  $\text{Cd}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $165^\circ$  (unter Zersetzung) (W.).

Aethylester.  $\text{Kp}$ :  $151^\circ$ .  $D_{21}^{21}$ : 0,922 (WEINIG). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Beim Behandeln mit Natriummalonsäureester

entsteht Dimethylpropantricarbonsäureester  $C_8H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . Beim Erhitzen mit Malonsäureester und Kaliumäthylat entsteht  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester.

$\alpha$ -Chlordimethylacrylsäure, 2-Methyl-3-Chlorbuten(2)-Säure(4)  $C_5H_7O_2Cl = (CH_3)_2C:CCl.CO_2H$ . *B.* Bei 2–3 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade von 15 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxyisovaleriansäure mit 30 ccm Vitriolöl (PRENTICE, *A.* 292, 279). Man giesst das rasch abgekühlte Product in 100 ccm eiskaltes Wasser. — Nadelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 85–86°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Die Salze sind beständig. — Salze (PRENTICE, *A.* 292, 280)  $Mg(C_5H_6O_2Cl)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca.A_2 + 4H_2O$ . Grosse Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $Sr.A_2 + 4H_2O$ . Perlmutterglänzende Nadelchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Pb.A_2 + 2H_2O$ . Niederschlag, aus Nadelchen bestehend. — Ag.Ä. Lange Nadeln.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure, 2-Methyl-3-Brombuten(2)-Säure(4)  $C_5H_7O_2Br = (CH_3)_2C:CBBr.CO_2H$ . *B.* Sehr Stehen von  $\alpha\beta$ -dibromisovaleriansäurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge (von 10%) (MASSOT, *B.* 27, 1227). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 87,5–88,5°. Verbindet sich mit HBr zu  $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure.

6) Die im Hauptwerk unter dieser Nummer als \*Propylidenessigsäure  $CH_3.CH_2.CH.CO_2H$ ,  $CO_2H$  beschriebene Säure (S. 515) ist als Äthylidenpropionsäure,  $\beta\gamma$ -Pentensäure, Penten(?) - Säure(5)  $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$  erkannt (vgl. VIEFHAUS, *B.* 26, 915; FITTIG, *B.* 26, 2079; ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2116). (Die wirkliche Propylidenessigsäure siehe sub Nr. 8.) *B.* Die Äthylidenpropionsäure entsteht neben  $\alpha\beta$ -Pentensäure {bei  $1\frac{1}{2}$ -tägigem Erhitzen eines Gemisches . . . Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 166)}, s. FITTIG, MACKENZIE, *A.* 283, 83, 96. Entsteht neben der  $\alpha\beta$ -Säure bei 15-stdg. Kochen von  $\beta$ -Oxyvaleriansäure mit Natronlauge (von 10%) (FITTIG, SPENZER, *A.* 283, 78). — *Darst.* Durch Destillation von Methylparaconsäure (s. im Hauptwerk sub Nr. 8) (FITTIG, FRAENKEL, *A.* 255, 27; FITTIG, SPENZER, *A.* 283, 66). —  $Kp_{2,5}^{10}$ : 120–121° (VIEFHAUS).  $Kp$ : 194° (F., Fr.). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  oder  $HNO_3$  entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  entsteht das isomere  $\gamma$ -Oxyvaleriansäureanhydrid. Liefert beim Kochen mit Natronlauge  $\alpha\beta$ -Pentensäure und  $\beta$ -Oxyvaleriansäure.

3,4,4-Tribrom-Penten(2)-Säure(5)  $C_5H_5O_2Br_3 = CH_3.CH:CBBr_2.CO_2H$ . *B.* Aus Äthylacetylen-carbonsäure:  $CH_3.CH_2.C:CO_2H + 2Br_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CBr_2.CO_2H = CH_3.CH:CHBr.CBr_2.CO_2H + HBr$  (JOCICZ, *Z.* 29, 97; *C.* 1897 I, 1012). — Krystalinische Masse aus Ligroin. Schmelzp.: 124°.

7) \*Tetramethylencarbonsäure, Cyclobutancarbonsäure  $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$  (S. 515).  $Kp_{760}$ : 195°.  $D_{20}^{20}$ : 1,0588.  $n_D^{166}$ : 1,44393 (BRÜHL, *B.* 32, 1225).

1,2,2-Tribromtetramethylen-1-Carbonsäure, 1,2,2-Tribrom-Cyclobutancarbonsäure(1),  $C_5H_5O_2Br_3 = CH_2 < \begin{matrix} CBr_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CBr.CO_2H$ . *B.* Aus 2-Brom-Cyclobuten(1)-Carbonsäure(1) und Brom (PERKIN, *Soc.* 65, 973). Oel.

8) Die im Hauptwerk unter dieser Nummer als \*Äthylidenpropionsäure  $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$  beschriebene Säure (S. 515) von Ott war unreine Propylidenessigsäure; die Destillation der Methylparaconsäure (Fraenkel) führt zur Äthylidenpropionsäure (vgl. sub Nr. 6).

Propylidenessigsäure,  $\alpha\beta$ -Pentensäure, Penten(?) - Säure(1)  $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$ . *B.* Entsteht neben  $\beta\gamma$ -Pentensäure bei 60–70-stdg. Erhitzen bis auf 100° (bei 680 mm Druck) von 100 g Malonsäure mit 100 g Propionaldehyd und 50 g Eisessig (FITTIG, MACKENZIE, *A.* 283, 85; vgl. OTT, *B.* 24, 2602; VIEFHAUS, *B.* 26, 917). — Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Trimethylaminovaleriansäure auf 120° (MENOZZI, PANTOLI, *G.* 23 [2] 213).  $CH_3CH_2CH_2.CH(CO_2H).N(OH)(CH_3)_3 = N(CH_3)_3 + C_5H_8O_2 + H_2O$ . — Durch Verseifen des bei Behandlung von  $\alpha$ -Bromvaleriansäureäthylester mit Diäthylamin gebildeten Esters (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* 75, 166). — Beim Destilliren oder bei 30-stdg. Kochen von 5 g  $\beta$ -Oxyvaleriansäure mit 17 g NaOH und 154 g  $H_2O$  (FITTIG, SPENZER, *A.* 283, 69). — *Darst.* Entsteht neben  $\beta$ -Oxyvaleriansäure bei 15-stdg. Kochen von 10 g  $\beta\gamma$ -pentensäurem Natrium mit 33 g NaOH und 295 g Wasser (FITTIG, SPENZER). Man säuert mit  $H_2SO_4$  an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird mit  $BaCO_3$  neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mehrfach mit heissem Alkohol ausgezogen, wobei nur das  $\alpha\beta$ -pentensäure Baryum gelöst wird. Man verdampft den alkoholischen Auszug, zerlegt den Rückstand durch  $Na_2SO_4$  und kocht das Natriumsalz mehrfach je 5 Minuten lang mit  $H_2SO_4$  (1 Thl.  $H_2SO_4$

(D: 1,84) + 1 Thl. Wasser). Man versetzt dann mit Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction, schüttelt mit Aether aus und destillirt die mit  $H_2SO_4$  angesäuerte Lösung im Dampfstrom. — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei  $0^\circ$  zu Blättchen und schmilzt dann bei  $9,5-10,5^\circ$ . Kp:  $195-197^\circ$  (C., LE S.). Kp:  $200-201^\circ$  (i. D.) (F., M.). D $^{15}$ : 1,0074. D $^{16}$ : 0,9921. D $^{50}$ : 0,9550 (M., P.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. 1 Thl. löst sich bei  $20^\circ$  in 15,89 Thln. Wasser (M., P.). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  oder  $HNO_3$  entstehen Propionsäure und Oxalsäure (VIEFFHAUS). —  $Ca\bar{A}_2$ . Aehnlich dem Ba-Salz. —  $Ba\bar{A}_2$  (über  $H_2SO_4$  wasserfrei). Krystallisirt nur bei niedriger Temperatur gut mit 2 bis  $4H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. —  $Cd\bar{A}_2 + H_2O$ . Glänzende Tafeln. —  $Ag\bar{A}$ .

9)  *$\alpha$ -Aethylacrylsäure, 2-Methylsäure-Buten(1)*  $CH_2:C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Entsteht neben Durochinon und Angelicasäure beim Kochen von  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketon mit  $K_2CO_3$ -Lösung (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 540; s. KONDAKOW, *Ж.* 23, 185; SEMENOW, *Ж.* 25, 309). Entsteht beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuss versetzten Lösung von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure (SEMENOW, *Ж.* 31, 115; C. 1899 I, 1071). — Schmelzp.:  $45^\circ$ . Kp $_{760}$ :  $179,5-180,5^\circ$ . D $^{20}$ : 1,0106. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha$ -Aethylglycerinsäure neben Ameisensäure und Propionsäure. Bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entsteht Tiglinsäure. —  $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ , feine Nadeln. Verliert leicht das Krystallwasser. —  $(C_5H_7O_2)_2Ba$ . —  $C_5H_7O_2.Ag$ . Feine Blättchen, in heissem Wasser löslich.

10) *1,2-Methyltrimethylencarbonsäure, 1-Methylcyclopropan-carbonsäure(2)*  $\begin{matrix} CH_3.CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CO_2H$ . B. Entsteht neben Valerolacton bei der trockenen Destillation von Methylvinaconsäure (MARBURG, A. 294, 131). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Kp $_{745}$ :  $190-191^\circ$  (i. D.). D $^{15}$ : 1,030. D $^{18}$ : 1,015. Löslich in etwa 12 Thln. Wasser von  $15^\circ$ . Mit Brom ( $+CHCl_3$ ) entsteht ein gegen  $55^\circ$  schmelzendes Derivat. —  $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Fettglänzende Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Atlasglänzende Nadelchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,8 Thln. Wasser bei  $22^\circ$ . —  $Ag\bar{A}$  (bei  $75^\circ$ ). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heissem Wasser.

*Derivat einer Säure  $C_5H_8O_2$  von unbekannter Constitution.* Dibrompentensäure  $C_5H_8O_2Br_2 = C_4H_5Br_2.CO_2H$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom, gelöst in  $CHCl_3$ , in die Lösung von Butincarbonsäure in  $CHCl_3$  (ZINCKE, B. 28, 1646). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $88-89^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

#### 4. \* Säuren $C_6H_{10}O_2$ (S. 516—518).

2)  *$\alpha$ -Aethylcrotonsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)*  $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$  (S. 516). B. Der Aethyl ester entsteht bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Diäthylmalonsäure-Monoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 274, 58).

4) *\*Hydrosorbinsäure,  $\beta\gamma$ -Hexensäure, Hexen(3)-Säure(1)* (S. 517)  $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ . D $^{24}$ : 0,964. Mol. Brechungsvermögen: 50,27 (EYKMAN, R. 12, 162). — Liefert bei längerem Kochen mit Natronlauge von 20%  $\alpha\beta$ -Hexensäure und  $\beta$ -Oxy-capronsäure (FITTIG, BAKER, A. 283, 117). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Krystallschnüre (FICHTER, B. 29, 2370). Viel schwerer löslich in heissem Wasser als in kaltem (Unterschied von  $\gamma\delta$ -hexensaurem Cadmium).

S. auch unten sub Nr. 12.

$\beta$ -Bromhydrosorbinsäure  $C_6H_9O_2Br = CH_3.CH_2.CH:CBr.CH_2.CO_2H$ . B. Aus Aethylitadibrombrenzweinsäure durch Kochen mit Wasser (neben einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure) (FITTIG, GLASER, A. 304, 191). — Perlmutterglänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.:  $51-52^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt bei der Reduction Hydrosorbinsäure.

12)  *$\beta$ -Methylbutylencarbonsäure*  $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$  (?). (Identisch mit Hydrosorbinsäure, Nr. 4?) B. Aus  $\beta$ -Methyltetrachlorbutincarbonsäure (S. 209) durch Natriumamalgam (PRENNTZEL, A. 296, 194). — Farbloses, schwach riechendes Oel; Kp:  $203-204^\circ$ . Kp $_{28}$ :  $120-123^\circ$ . Addirt Brom. — Die Salze sind leicht löslich. —  $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ . Farblose Blättchen. —  $C_6H_9O_2.Ag$ . Kleine Kryställchen aus Wasser.

13)  *$\alpha\beta$ -Hexensäure, Hexen(2)-Säure(1)*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ . B. Entsteht neben  $\beta$ -Oxyeapronsäure bei 20—50-stdg. Kochen von  $\beta\gamma$ -Hexensäure mit Natronlauge von 20% (FITTIG, BAKER, A. 283, 117). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

32,7—33,1°. Kp: 216—217° (i. D.). Wenig löslich in Wasser. Mit Brom +  $CS_2$  entsteht  $\alpha\beta$ -Dibromcapronsäure. Liefert beim Stehen mit HBr  $\beta$ -Bromcapronsäure. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht  $\beta$ -Oxycapronsäure. —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. —  $Ba\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Cd\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. —  $Zn\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. —  $Ag\bar{A}$ . Amorpher Niederschlag. Nadeln (aus Wasser).

14)  $\gamma\delta$ -Hexensäure, *Hexen(2)-Säure(6)*  $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben einer Säure  $C_7H_{10}O_4$  bei der Destillation von  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -Carbonsäure (FICHTER, *B.* 29, 2370). Man destilliert das Product mit Wasser, wobei nur  $\gamma\delta$ -Hexensäure übergeht. — Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Methyladipinsäure, neben  $\delta\epsilon$ -Hexensäure und einer ungesättigten zweibasischen Säure  $C_7H_{10}O_4$  (FICHTER, LANGGUTH, *B.* 30, 2052). — Erstarrt bei  $-10^\circ$ . Schmelzpt.:  $0^\circ$ . Kp: 206,5° (i. D.). Wird beim Kochen mit Natronlauge von 20% nicht verändert. — Das Ba-Salz ist in Alkohol fast unlöslich (F., L.). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Glänzende, lange Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser (Unterschied von  $\beta\gamma$ -hexensaurem Cadmium).

$\gamma$ -Brom- $\gamma\delta$ -Hexensäure, 3-Brom-Penten(2)-Säure(6)  $C_6H_9O_2Br = CH_3\cdot CH:CB\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäuredibromid mit Wasser (FICHTER, EGGERT, *B.* 31, 2000).

15)  $\delta\epsilon$ -Hexensäure, *Hexen(1)-Säure(6)*  $CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Methyladipinsäure, neben  $\gamma\delta$ -Hexensäure und einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure  $C_7H_{10}O_4$  (FICHTER, LANGGUTH, *B.* 30, 2051). — Flüssig. Kp: 202—204°. Addirt leicht HBr; beim Kochen des so erhaltenen Hydrobromids entsteht  $\delta$ -Caprolacton. — Ca-Salz. Weisse, krystallinische Masse; enthält 1 Mol.  $H_2O$ . — Ba-Salz. Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

16)  $\alpha$ -Propylacrylsäure, 2-Methylsäure-Penten(1)  $C_3H_7\cdot C:(CH_2)\cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Diäthylidimethylchinon und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylacrylsäure bei 12-stdg. Kochen von 40 g 3,3-Dichlorhexanon(2) mit 2 Mol.-Gew.  $K_2CO_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 547; S. SSEMENOW, *Z.* 25, 308). — Entsteht beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuss versetzten Lösung von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Propylbernsteinsäure unter  $CO_2$ -Abspaltung (S., *Z.* 31, 115; C. 1899 I, 1071). — Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Kp: 200—202°. Kp<sub>745</sub>: 199°. D<sub>0</sub>: 0,9338 (S.). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ -Lösung entstehen Ameisensäure, Buttersäure und  $\alpha$ -Propylglycerinsäure. —  $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $(C_6H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$ . Rechtwinklige Blättchen. —  $C_6H_9O_2Ag$ . Feine Fäden.

17)  $\alpha$ -Isopropylacrylsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Buten(3)  $(CH_3)_2CH\cdot C(CO_2H):CH_2$ . *B.* Beim Kochen von mit geringem Sodaüberschuss versetzter Lösung der  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Isopropylbernsteinsäure (SSEMENOW, *Z.* 31, 115; C. 1899 I, 1071). — Kp: 192,5 bis 193°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ . Lange, glänzende Nadeln. —  $C_6H_9O_2Ag$ . Kleine, dünne Plättchen.

18)  $\alpha\beta$ -Isohexensäure, 2-Methyl-Penten(3)-Säure(5)  $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid 65 Stunden lang auf 100°, unter einem Ueberdruck von 760 mm, fractionirt dann das Product und behandelt den bei 203—220° siedenden Antheil wiederholt mit verdünnter  $H_2SO_4$  (BRAUN, *M.* 17, 213). Man neutralisirt mit Soda, verjagt Isocaprolacton durch Destillation mit Wasserdampf, übersättigt hierauf mit verdünnter  $H_2SO_4$ , destillirt die freie Säure im Dampfstrom über und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisobutylessigsäureester mit Chinolin oder Diäthylanilin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* 75, 168; HOWLES, THORPE, *P. Ch. S.* Nr. 208). — Oelige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Kp<sub>50</sub>: 133° (C., LE S.). Kp: 211—212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung zu  $\alpha\beta$ -Dioxyacrylsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  und darauf in  $H_2SO_4$ -Lösung mit  $K_2Cr_2O_7$  entsteht Isobuttersäure (C., LE S.). Verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Bromisocapronsäure. —  $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$ . Seideglänzende Krystalle. —  $Ag\bar{A}$ . Nadelchen und Warzen.

Aethylester  $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2\cdot C_2H_5$ . Kp: 174° (H. TH.).

Derselbe (?) Ester entsteht aus Isobutylidenacetessigester durch Kochen mit Natronlauge (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 736). Kp: 155°. Wird durch Kalilauge zu einer Säure (Schmelzpt.: 65°) verseift.

19)  $\alpha$ -Methylbutylencarbonsäure  $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$  (?). *B.* Aus  $\alpha$ -Methyltetrachlorbutylencarbonsäure (s. S. 209) durch energische Behandlung mit Natriumamalgam (BERGMANN, FRANCKE, *A.* 296, 173). — Helles Oel. D<sub>19,4</sub>: 0,9874. Kp: 205—207° (corr.).

Kp<sub>20</sub>: 111–113°. — Addirt 2 Atome Brom; giebt, mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, ein Methyloxyvaleriansäurelacton.

20) *Trimethylacrylsäure, 2,3-Dimethyl-Buten(2)-Säure(1)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>H. Entsteht neben Dimethyläthylcarbinol bei der Destillation von Trimethyläthylmilchsäure mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (GILJAROW, *Z.* **28**, 506). Beim Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Brom- $\alpha\beta$ -Trimethylpropionsäure mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* **69**, 1479). — Lange Nadeln (aus verdünnter wässriger Lösung). Schmelzp.: 69,5–70,5°. Kp<sub>50</sub>: 135° bis 137°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 5,15 Thle. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Ligroin, Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0039 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 180). Verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Bromtrimethylpropionsäure. — Ca(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Prismen. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 3 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Pulver. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — Ag.Ä. Niederschlag.

21) *Pentamethylen-Carbonsäure, Cyclopentan-Carbonsäure* CH<sub>2</sub><CH<sub>2</sub>. CH.CO<sub>2</sub>H. B. Man erhitzt 2 g Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) 5 Stunden lang auf 190° bis 195° mit 10 g HJ (D: 1,7) und 2 g rothem Phosphor (GÄRTNER, *A.* **275**, 339). Man destillirt das Product im Dampfstrom, extrahirt das Destillat mit Aether und behandelt die in Aether übergegangene jodhaltige Säure mit Natriumamalgam und Wasser. — Beim Destilliren von Cyclopentandicarbonsäure(1,1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 98). — Schmelzp.: —4° bis —3°. Kp: 214–215°. D<sup>4</sup>: 1,0540. D<sup>20</sup>: 1,0385. n<sub>D</sub>: 1,45280 bei 15,5°. Magnetsche Drehung: 5,891 bei 18,5°. Schwer löslich in Wasser. Riecht schweisartig. — Ca(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Lange Prismen. — Ba.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Monokline Prismen. — Ag.Ä. Niederschlag. Silberglänzende Schuppen (aus Wasser).

Chlorid C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>OCl = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.COCl. Flüssig. Kp: 130° (HAWORTH, PERKIN).

1-Bromcyclopentan-Carbonsäure(1) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Methyl-ester C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>BrO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Man tröpfelt 15 g Brom in ein Gemisch aus 5 g Cyclopentencarbonsäure und 0,3 g rothem Phosphor und zerlegt das gebildete Bromid durch Holzgeist (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 101). — Flüssig. Kp<sub>60</sub>: 122–125°.

1,2-Dibromcyclopentan-Carbonsäure(1) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \end{matrix} > \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Cyclopentencarbonsäure und Brom (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 102). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

1,2,2-Tribromcyclopentan-Carbonsäure(1) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \end{matrix} > \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 2-Bromcyclopentan(1)-Carbonsäure(1) und Bromdämpfen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 982). — Warzen (aus Ameisensäure). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

##### 5. \*Säuren C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (S. 518–519).

2) \* $\beta\gamma$ -*Isoheptylsäure, 2-Methyl-Hepten(3)-Säure(6)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH:CH. CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 518). B. {Entsteht neben  $\gamma$ -Oxyisönanthsäureanhydrid, Isopropylcitronensäure und Isopropylitaconsäure bei langsamer {Destillation von Isopropylparaconsäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub> (ZANNER, *A.* **255**, 91; } FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 130). Das

Destillat (1 Thl.) wird mit 6 Thln. Wasser versetzt, mit Soda schwach übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man entfernt aus der alkalischen Lösung den Aether durch Erwärmen und destillirt die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerte Lösung im Dampfstrom. Das Destillat wird mit Baryt neutralisirt und eingeengt. Zunächst krystallisirt das Salz der Isopropylcitronensäure. Den Rest desselben entfernt man durch Füllen mit Alkohol. — Entsteht neben anderen Producten beim Kochen von  $\beta$ -Bromisoheptylsäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>.COOH mit 12 Thln. Wasser (F., F., *A.* **283**, 142). Bei der Destillation von  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.COOH oder beim Kochen dieser Säure mit Natronlauge von 10% (F., F.). Neben  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure bei der Verseifung des Isoheptennitrils durch KOH (STRASSMANN, *M.* **18**, 728). Bei der Verseifung des Isoheptennitrils durch HCl neben Isoheptolacton (STR.). — Kp: 216–217° (STR.). Liefert beim Kochen mit Natronlauge  $\alpha\beta$ -Isoheptylsäure und  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure. Bei der Oxydation mit alkalischer KMnO<sub>4</sub>-Lösung entstehen Oxalsäure und  $\beta\gamma$ -Dioxyisoheptylsäure. — \*Ba.Ä<sub>2</sub>. Leicht löslich in Alkohol.

3) \* *Teracrylsäure* (S. 518), *2,3-Dimethyl-Penten(2)-Säure(5)*  $(CH_3)_2C:C(CH_3)CH_2.CO_2H$  (MAHLA, TIEMANN, B. 29, 932).

4) \*  $\alpha\beta$ -*Isoheptensäure*, *2-Methyl-Hexen(4)-Säure(6)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CO_2H$  (S. 519). B. Entsteht neben  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure bei 30-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (FIRTIG, FEUERER, A. 283, 132). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-stdg. Kochen von  $\beta$ -Bromisoheptylsäure mit Wasser. Entsteht neben kleinen Mengen  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure bei der Destillation der  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$  oder beim Kochen dieser Säure mit Natronlauge von 10% (F., F.). — Kryställchen (aus Wasser). Schmelzp.: 16,5°. Kp: 227—228° (unter geringer Zersetzung). Schwerer löslich in Wasser als  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol u. s. w. Wird beim Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  nicht verändert. Mit HBr entsteht  $\beta$ -Bromisoheptylsäure. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure und  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure. Bei der Oxydation mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung entstehen Oxalsäure und  $\alpha\beta$ -Dioxyisoheptylsäure. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heissem. —  $Ba.A_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ . Stark glänzende Blättchen und Nadeln (aus Wasser bei 0—10°). — Ag.A. Käsiges Niederschlag; glänzende Blättchen (aus Wasser).

Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Malonsäure, Essigsäureanhydrid und Eisessig (SCHRYVER, Soc. 63, 1334) scheint ein Gemisch dieser Säure mit der  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure (s. S. 198 sub 2) zu entstehen.

7) \* *Hexanaphtencarbonsäure*, *1-Methylpentamethylencarbonsäure(2)*

$CH_2 \begin{cases} CH_2.CH.CH_3 \\ CH_2.CH.CO_2H \end{cases}$  (S. 519). Diese von ASCHAN (B. 23, 871) aus kaukasischer Naphta isolierte und anfänglich für Hexahydrobenzoëssäure gehaltene Säure ist, da sich ihr Amid in 2-Amino-1-Methylcyclopentan überführen lässt, eine 1-Methylcyclopentancarbonsäure(2), stereomer der Säure von PERKIN jun., COLMAN (Soc. 53, 194) (s. im Hptw. S. 519 sub 10) (MARKOWNIKOW, B. 30, 1224; Z. 31, 241; C. 1899 I, 1213; A. 307, 367). —  $D^{15}_D$ : 0,95665. — Ag. $C_7H_{11}O_2$ .

\* *Methylester*  $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{11}O_2.CH_3$  (S. 519). Kp<sub>750</sub>: 164—166°.  $D_0$ : 0,92297 (MARKOWNIKOW).

11)  $\delta$ -*Heptensäure*, *Hepten(2)-Säure(7)*  $CH_3.CH:CH.(CH_2)_3.CO_2H$ . B. Bei der trocknen Destillation von 3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(7), neben Äthylidenadipinsäure, von welcher sie durch Uebertreiben mit Wasserdampf getrennt wird (FICHTER, GULLY, B. 30, 2048). — Farbloses Oel. Kp: 222—224°. Flüchtig mit Wasserdampf. Addirt Brom zu einem öligen Dibromid, HBr zu einem gleichfalls öligen Hydrobromid, welches beim Kochen mit Wasser in  $\delta$ -Oxyheptensäure übergeht. Beim Aufkochen mit verdünnter HCl geht die Säure zum Theil in ein neutrales, sehr unbeständiges Lacton über. — Ca-Salz. Krystallisiert mit 1 Mol.  $H_2O$  in glänzenden Blättchen. — Das Ag- und Cd-Salz sind amorphe Niederschläge.

12)  $\gamma\delta$ -*Isoheptensäure*, *2-Methyl-Hexen(2)-Säure(6)*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (BARBIER, LÉSER, Bl. [3] 17, 751). Durch längere Einwirkung von alkoholischem KOH auf das Nitril  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CN$  (LÉSER, C. r. 128, 372). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 216—218°.

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2.C_2H_5$ . B. Bei Einwirkung von Monochloressigester auf Natriumäthylmethylheptenon in alkoholischer Natriumäthylatlösung (neben Lävulin säureester) (BARBIER, LÉSER, Bl. [3] 17, 751). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 182—184°.  $D_0$ : 0,928.

13) *Säure*  $CH_3.CH_2.CH:C(C_2H_5).CO_2H$  oder  $CH_3.CH:C(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$ . B. Bei 48-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4,4-Dichlorheptanon(3) mit 2 Mol.-Gew.  $K_2CO_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 561). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 215—218°. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$  (bei 100°).

14) *Dimethylbutencarbonsäure*  $C_4H_5(CH_3)_2.COOH = CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$  (?). B. Durch Natriumamalgam aus Dimethyltrichlorbutencarbonsäure (FRANCKE, A. 296, 210). — Oel. Addirt Brom; liefert mit Wasser gekocht ein bei 47—48° schmelzendes Lacton. —  $C_7H_{11}O_2$ -Ag. Weisser Niederschlag.

15) *Äthylallylessigsäure*, *3-Methylsäure-Hexen(5)*  $CH_2:CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Äthylallylmalonsäure auf 150° (HJELT, B. 29, 1856). — Kp: 208°. Wandelt sich beim Kochen mit  $H_2SO_4$  in das Anhydrid einer Säure  $C_7H_{14}O_3$  um.

16)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure, 2,4-Dimethyl-Penten(2)-Säure(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Destillation der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Isopropyläthylenmilchsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CHOH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) (POSPJECHOW, *Z.* 29, 424; C. 1897 II, 572). Aequimolekulare Mengen propionsaures Natrium, Isobutyraldehyd und Propionsäure werden im Einsmelzrohr 30 Stunden bei 190—200° erhitzt (KIETREIBER, M. 19, 727). — Farblose ölige Flüssigkeit von schwach brenzlichem Geruch, in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrend.  $\text{Kp}_{15}$ : 115—116°. Flüchtigt mit Wasserdämpfen. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Federförmige Krystalle, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Blätterige Krystallmasse. —  $\text{Ag}.\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Rein weisser, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel heissem Wasser.

17) 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ .

Isonitrosoderivat, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Oxim(4)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ .  $\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$ .

Anhydrid des Isonitroso-Derivats, Isopropyliden-Methylisoxazon  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{N.O.CO}$

$\text{CH}_3.\text{C}=\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei Einwirkung von Aceton oder Acetessigester auf Acetessigesteroxim in Gegenwart von Salzsäure (SCHIFF, BETTI, B. 30, 1340). — Seideglänzende Nadeln aus Alkohol; Schmelzp.: 120—121°; färbt sich am Licht langsam roth; leicht löslich in Alkoholen, Aceton; fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Lösung in heissem Wasser gelb. Aus der Lösung in kaltem Alkali durch HCl unverändert ausfällbar; beim Erwärmen mit Alkali tritt Hydrolyse und Abspaltung von Aceton ein. Die Lösung des Na-Salzes giebt mit Ba-, Hg-, Pb-Salzen weisse, mit Cu-, Ag-, Fe-Salzen gelbliche oder braune Niederschläge. Mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe, krystallinische Substanz vom Schmelzp. 174°, die wahrscheinlich Isonitrosomethylisoxazon ist. Mit Diazobenzolchlorid entsteht das Phenylhydrazon des Methylisoxazolons.

18) Cyclopentyllessigsäure, Aethylsäure-Cyclopentan  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

B. Bei kurzem Erhitzen von Cyclopentylmalonsäure auf 180° (VERWEY, B. 29, 1997). — Oel.  $\text{Kp}_{16}$ : 139—140°. —  $\text{Ag}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Niederschlag. Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Aethyl ester. Kp: 191—192° (VERWEY).

19)  $\beta$ -Methylpentamethylencarbonsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Beim

Erhitzen von  $\beta$ -Methylpentamethylencarbonsäure (EULER, B. 28, 2958). — Unangenehm riechendes Oel. Kp: gegen 200°. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Lange, glashelle Prismen. —  $\text{Ag}.\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Niederschlag.

20) Cyclohexancarbonsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix}$ , s. Hexahydrobenzoesäure, Bd. II,

S. 1126 u. Spl. dazu.

## 6. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (S. 519—520).

1) \*Methylhexamethylencarbonsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure(2),

cis-Hexahydro-o-Toluylsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (S. 519). Die Säure ist stereoisomer mit der Band II, S. 1127 sub 2, 1 beschriebenen Hexahydro-o-Toluylsäure. B. Beim Erhitzen von Methylhexamethylencarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_8$   $\begin{matrix} \text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$  (FREER, PERKIN, Soc. 53, 208; GOODWIN, PERKIN, Soc. 67, 126). — Geht beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 200° theilweise in die Transsäure über.

2) \* $\beta$ - $\gamma$ -Isooktylsäure, 2-Methylhepten(4)-Säure(7)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 520). B. Entsteht neben anderen Verbindungen bei 4-stdg. Kochen von 2 g  $\beta$ -Bromisooktylsäure mit 30—40 g Wasser (FITZIG, WEIL, A. 283, 286). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxyisooktylsäure mit Natronlauge (F., W.). — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen  $\alpha$ - $\beta$ -Isooktensäure und  $\beta$ -Oxyisooktylsäure. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen Oxalsäure,  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxyisooktylsäure und etwas Isovaleraldehyd. — Ca-Salz. Seideglänzende Nadeln.

3) \*Heptanaphthencarbonsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (?) (S. 520). Zur Trennung von homologen Säuren sättigt man  $\frac{3}{4}$  der Säure mit Natron und destillirt mit

Wasser, wobei eine Säure  $C_9H_{16}O_2$  übergeht. Den Rückstand destillirt man mit  $\frac{3}{4}$  der theoretisch zur Zerlegung nöthigen Menge Schwefelsäure im Dampfstrom, wobei die Säure  $C_7H_{12}O_2$  zurückbleibt (MARKOWNIKOW, *Ж.* 25, 648). —  $D^0$ : 1,002.  $D^{20}$ : 0,98805 (M.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure,  $CO_2$  (ASCHAN, *B.* 26, 3668).

5) \* **Cycloheptancarbonsäure, Suberancarbonsäure**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$

(S. 520) (früher auch als „Aethylpentamethylencarbonsäure“ aufgefasst). *B.* Durch Reduction von Cycloheptancarbonsäuren, sowie von Cycloheptatriencarbonsäure („Methylen-dihydrobenzoësäure“) mit Natrium + Amylalkohol (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 140; BUCHNER, JACOBI, *B.* 31, 2008). Aus Hydrotropilidencarbonsäure (Cycloheptadiencarbonsäure) durch Alkohol und viel Natrium (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 2504). Bei der Reduction von Isophenyllessigäuredihydrobromid mit Natrium und Amylalkohol (neben einer Säure  $C_8H_{12}O_2$ ) (BUCHNER, *B.* 31, 2244). Aus Cycloheptandicarbonsäure(1,1), deren Diäthylester in kleiner Menge neben dem Ester  $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_5)_4$  aus Natriummalonsäureester und 1,6-Dibromhexan entsteht, durch Erhitzen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 599). — Fettsäure-ähnlich, doch zugleich stehend riechendes Oel, das bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt.  $Kp$ :  $245^\circ$  bis  $248^\circ$ . —  $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$  (bei  $140^\circ$ ). Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Methylester  $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ :  $200-202^\circ$  (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 148).

\* **1-Chlorsuberancarbonsäure(1), 1-Chlorcycloheptancarbonsäure(1)**  $C_8H_{13}O_2Cl = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C \begin{matrix} \cdot Cl \\ \cdot CO_2H \end{matrix}$  (S. 520). *Darst.* Man erwärmt Oxysuberancarbonsäure mit 3 Thln.  $PCl_5$ , trägt das Chlorid in Eiswasser ein und kocht mehrere Male kurz auf (BUCHNER, JACOBI, *B.* 31, 2007). — Blättchen (aus 15%igem Alkohol). Schmelzp.:  $42-44^\circ$  (unscharf).

**1-Bromcycloheptancarbonsäure(1)**  $C_8H_{13}O_2Br = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2H$ . *B.*

Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Cycloheptancarbonsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 149; BUCHNER, JACOBI, *B.* 31, 2008; WILLSTÄTTER, *B.* 31, 2505). — Glänzende Nadeln (aus Ameisensäure). Schmelzp.:  $89-91^\circ$  (unscharf) (B., J.);  $93-94^\circ$  (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin. Beim Kochen mit Baryt entsteht  $\alpha$ -Oxycycloheptancarbonsäure neben  $\Delta^1$ -Cycloheptancarbonsäure (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 2505), beim Kochen mit Chinolin Cycloheptancarbonsäure.

**Suberancarbonsäure-1,2-Dibromid, 1,2-Dibromcycloheptancarbonsäure(1)**  $C_8H_{12}O_2Br_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C \begin{matrix} \cdot Br \\ \cdot CO_2H \end{matrix}$ . Durch Zufügen von Brom zur in Eisessig + Ameisensäure gelösten Suberancarbonsäure (BUCHNER, JACOBI, *B.* 31, 2008). — Krystallinische Masse aus Ameisensäure. Schmelzp.:  $135^\circ$  (unter geringer Bräunung). Verliert in Sodalösung allmählich Bromwasserstoff.

**Tribromcycloheptancarbonsäure, i-Phenyllessigsäuretrihydrobromid**  $C_8H_{11}O_2Br_3 = C_7H_{10}Br_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Isophenyllessigsäure mit Bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig auf  $100^\circ$ , neben *p*-Toluylsäuredihydrobromid (BUCHNER, *B.* 31, 2247). — Rhomben aus Aether. Schmelzp.:  $199^\circ$  (unter geringer Zersetzung).

**Tetrabromcycloheptancarbonsäure, Hydrotropilidencarbonsäuretetrabromid**  $C_8H_{10}O_2Br_4 = C_7H_9Br_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Man setzt Hydrotropilidencarbonsäure (Cycloheptadiencarbonsäure) in einem Exsiccator Bromdämpfen aus (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 720). — Glänzende Blättchen (aus concentrirter Ameisensäure). Schmelzp.:  $196-197^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

7)  **$\alpha\beta$ -Isooktensäure, 2-Methylhepten(5)-Säure(7)**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Oxyisooktylsäure bei 30 stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\beta\gamma$ -Isooktensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 15% (FITTING, WEIL, *A.* 283, 282). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 4-stdg. Kochen von 2 g  $\beta$ -Bromisooktylsäure mit 30–40 g Wasser (F., W.). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxyisooktylsäure mit Natronlauge (F., W.). — Oel. Erstarrt bei  $-18^\circ$ . Schmelzp.:  $+3^\circ$ .  $Kp$ :  $239-240^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser. — Mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoff-Lösung entsteht  $\beta$ -Bromisooktylsäure. Geht beim Kochen mit Natronlauge theilweise in  $\beta\gamma$ -Isooktensäure über. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Oxalsäure und  $\alpha\beta$ -Dioxyisooktylsäure. —  $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. — Ba. $\dot{A}_2$  (getrocknet). Klebrige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — Ag. $\dot{A}$ . Käsiges Niederschlag.

8) *Allylpropylessigsäure, 4-Methylsäure-Hepten (1)*  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{:CH(C}_2\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Destillation von Allylpropylmalonsäure (HJELT, *B.* 29, 1856). — Kp: 218—221°.

9) *Allylisopropylessigsäure, 2-Methyl-3-Methylsäurehexen (5)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH(CH}_2\text{).CH(CH}_2\text{).CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Destillation von Allylisopropylmalonsäure (HJELT, *B.* 29, 1857). — Flüssig. Kp: 217°.

10) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . *B.* Aus Tanacetogendicarbonsäure durch Erhitzen auf 240° (FROMM, *B.* 31, 2031). — Oel. Kp: 229°

12) *Hexahydrotoluylsäuren*, s. *Ed. II, S. 1127—1128 und Spl. dazu.*  
S. 520, Z. 14 v. u. statt: „ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ “.

## 7. \* Säuren $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (S. 520—521).

7) *Nonen (1)-Säure (9)*  $\text{CH}_2\text{:CH[CH}_2\text{]}_3\text{.CO}_2\text{H}$ . *B.* Der Aethylester entsteht neben Normalhexadecandicarbonsäurediäthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 274, 62). — Oel. D<sup>15,5</sup>: 0,9240. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

8) *Isovaleralbuttersäure, 2-Methylokten (4)-Säure (8)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{:CH:CH.CH}_2\text{:CH}_2\text{:CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben einer Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (Schmelzp.: 117,5°) bei 8-stdg. Kochen von 1 Thl. Monobromisoamylglutarsäure mit 30 Thln. Wasser (FRITTO, BRONNERT, *A.* 282, 353). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Platten. —  $\text{Ba}_2\text{A} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen. — Ag.A. Amorpher Niederschlag.

9)  *$\alpha$ -Isoamylcrotonsäure, 2-Methyl-5-Methylsäurehepten (5)*  $\text{CH}_3\text{:CH:C(C}_2\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Destillieren von  $\alpha$ -Isoamyl- $\beta$ -Oxybuttersäure (AUDEN, PERKIN, ROSE, *P. Ch. S.* Nr. 212). — Kp: 240°. Durch Oxydation entsteht Isobutylessigsäure.

10) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{.CO}_2\text{H}$  vielleicht  $\text{CH}_3\text{:CH(CO}_2\text{H).CH}_2\text{:CH}_2\text{:CH:C(CH}_3\text{)}_2$ . *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzatron (nicht mit Aetzkali) (CROSSLEY, PERKIN jun. *Soc.* 73, 36). — Oel. Kp: 240—242°. Entfärbt Permanganat und Bromlösung. Gibt ein Bromadditionsproduct, das mehr Brom enthält, als der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{.CO}_2\text{H}$  entspricht; gibt mit Permanganat und darauf mit Dichromat  $\alpha$ -Methylglutarsäure. —  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{.CO}_2\text{Ag}$ .

## 11) Dihydrocampholytsäuren. a) Dihydro-cis-Campholytsäure, Dihydro-

*isolauronolsäure*  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{.CO}_2\text{H} = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} | \\ \text{CH}_2\text{.CH.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3\text{.CH.CH}_2 \end{array}$  ? *B.* Durch Reduction von  
Isolauronolsäure (cis-Campholytsäure, s. S. 211) mit Natrium und Fuselöl (NOYES, *Am.* 18, 689; PERKIN, *Soc.* 73, 836). — Farbloses Oel, riecht wie höhere Fettsäuren. Kp<sub>22</sub>: 144° (P); Kp: 244°. D: 0,9833 (N). Unlöslich in Wasser. Wird von Permanganat langsam angegriffen. —  $\text{Ag.C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ . Weisser, gelatinöser Niederschlag.

$\alpha$ -Bromdihydro-cis-Campholytsäure  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br.CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus Dihydro-cis-Campholytsäure,  $\text{PCl}_5$  und Brom (NOYES, *Am.* 18, 689). — Nadeln (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 124—125° (N., *Am.* 20, 789 Anm.). Wird von kaltem alkoholischen Kali in Bromwasserstoff und cis-Campholytsäure zerlegt.

Methylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br.CO.OCH}_3$ . *B.* Aus Dihydroisolauronolsäure durch Behandlung mit  $\text{PBr}_5$  und Eintragen des Productes in Methylalkohol (PERKIN, *Soc.* 73, 838). — Oel. Kp<sub>30</sub>: 123—126°. Gibt mit alkoholischem Kali Isolauronolsäure (quantitativ).

cis-Campholytsäure-Dibromid, Dibromdihydro-cis-Campholytsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus cis-Campholytsäure und Brom (+  $\text{CHCl}_3$ ) bei 0° (NOYES, *B.* 28, 552; *Am.* 17, 430). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 138—140° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Ligroïn.

Methylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{CO.OCH}_3$ . *B.* Aus Isolauronolsäureester in Chloroform mit Brom (PERKIN, *Soc.* 73, 834). — Paraffinartige Masse.

b) *Dihydro-cis-trans-Campholytsäure.* Cis-trans-Campholytsäure-Hydrobromid  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br.CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus cis-trans-Campholytsäure (s. S. 212) (oder Dihydrohydroxycampholytsäure) und rauchendem HBr (+ wenig Ligroïn) (NOYES, *B.* 28, 551; *Am.* 17, 427). — Tafeln (aus kaltem Ligroïn). Schmelzp.: 98—100° (unter Zer-

setzung). Zersetzt sich an feuchter Luft. Wird durch Natroudlauge in cis-trans-Campholytsäure und HBr zerlegt.

**cis-trans-Campholytsäure-Dibromid** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Eintröpfeln von 5 g cis-trans-Campholytsäure, gelöst in 20 ccm CS<sub>2</sub>, in 7 g Brom, gelöst in 20 ccm CS<sub>2</sub>, unter Abkühlung und bei Lichtabschluss (WALKER, *Soc.* 63, 500). — Krystallinisch. Schmelztp.: 110° (bei raschem Erhitzen). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub>, wenig in Ligroin. Wird von Soda schon in der Kälte zerlegt in CO<sub>2</sub>, NaBr und das Bromid C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br.

**Aethylester** C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Campholytsäureester und Brom, beide gelöst in CS<sub>2</sub>, in der Kälte und bei Lichtabschluss (WALKER). — Gelbes Oel. Nicht destillierbar.

c) **Dihydro-allo-Campholytsäure**. **Allo-Campholytsäure-Dibromid** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Allo-Campholytsäure (S. 212) und Brom in CS<sub>2</sub> (WALKER, HENDERSON, *Soc.* 67, 343). — Flüssig.

**Aethylester** C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Allo-Campholytsäureester und Brom (WALKER, HENDERSON). Flüssig. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,496.

12) **Dibromchlortetrahydro-β-Camphylsäure** C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>Cl.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Stehen von Chlordihydro-β-Camphylsäure (S. 212) über Brom (PERKIN, *Soc.* 73, 825). — Prismen (aus Alkohol), zersetzt sich bei 171–172°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroleumäther.

13) **Bromdihydro-ψ-Lauronolsäure** C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br. **Methylester** C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Br.CO.O.C.H<sub>3</sub>. *B.* Man behandelt ψ-Campholacton mit PBr<sub>5</sub> und giesst das Reaktionsprodukt in Methylalkohol (LEES, PERKIN, *P. Ch. S. Nr.* 203). — Kp<sub>35</sub>: 160–165°. Giebt beim Erwärmen mit Diäthylanilin ψ-Lauronolsäuremethylester (S. 213).

14) **Hexahydroxylytsäure** s. *Spl. zu Bd. II, S. 1129.*

## 8. \* Säuren C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (S. 521–522).

1) \* **Campholsäure** CH<sub>3</sub>.C(OH) <  $\begin{matrix} \text{CO.CH}_3 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \right\rangle \text{CH.CH}(\text{CH}_3)_2$  (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 363)  
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C—CH.CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 =  $\begin{matrix} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3.\text{CH.CH.CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (TIEMANN, *B.* 28, 1089) =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C.C.C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{C—CH.CH}_3 \end{matrix}$  (BLANC, *Bt.* [3] 19,

352) (*S.* 522). *Darst.* Man kocht 40 g Natrium mit 500 g Campher und 500 ccm Xylol, verjagt das Xylol im Vacuum und erhitzt das Product 24 Stunden lang im Autoclaven auf 280° (ERRERA, *G.* 22 I, 208; GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 291). Das Product wird mit Wasser übergossen und die abgeessene wässrige Lösung mit HCl bis zu beginnender CO<sub>2</sub>-Entwicklung versetzt, worauf man die nur schwach alkalische Lösung vom Harz befreit und dann mit CO<sub>2</sub> sättigt. Die hierbei ausfallende Campholsäure krystallisirt man aus Alkohol (von 80%) um (G.). Gelöst bleibt Isocampholsäure (s. S. 204). — Schmelztp.: 105–106°. Kp: 255°. 1 L. Wasser löst bei 19° 0,16 g (G.). Für die Lösung von 1 Gramm-Mol.-Gew. in 1 L. Alkohol ist [α]<sub>D</sub>: +49,8°. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volumen 1410,1 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 42). Wird aus der Lösung der Alkalisalze durch CO<sub>2</sub> gefällt. Beim Schütteln mit schwach rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte entsteht Dicamphenol (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>). Beim Erhitzen mit HJ (D: 2,0) entstehen CO, Hexahydromesityl, Pseudocumol und Hexahydroseudocumol (?) (G.). Mit höchst conc. HBr entsteht bei 200° Camphenol. Beim Erhitzen mit Brom entsteht eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, welche von p-Xylylessigsäure verschieden ist (G., *C. r.* 125, 34).

Salze (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 306). NH<sub>4</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>. Verliert an der Luft schnell Ammoniak, wird schon durch Wasser zersetzt. — Na.Ä + 5H<sub>2</sub>O. Perlmutterglänzende Tafeln. — Mg.Ä<sub>2</sub>. Krystallisirt aus Alkohol von 40% wasserfrei. — \*Ca.Ä<sub>2</sub>. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. — Sr.Ä<sub>2</sub> (aus Alkohol). — \*Ba.Ä<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Wenig lösliche Blättchen. — Zn.Ä<sub>2</sub>. Niederschlag. Tafeln (aus Aether). — Co.Ä<sub>2</sub> (bei 100°). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — Ni.Ä<sub>2</sub> (bei 100°) Niederschlag. — Cu.Ä<sub>2</sub>. Niederschlag. Krystallisirt aus Aether mit 1 Mol. Aether in langen, dunkelgrünen Krystallen.

**Methylester** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thl. Campholsäurechlorid (GUERBET, *A. ch.* [7] 4, 317). — Flüssig. Kp: 208°. D<sup>0</sup>: 0,9723.

**Aethylester** C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Bleibt bei –20° flüssig. Kp<sub>750</sub>: 220°. Kp<sub>20</sub>: 106–107°. D<sup>0</sup>: 0,9534 (G.).

**Isopropylester** C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Kp: 228°. D<sup>0</sup>: 0,9377 (G.).

Isobutylester  $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_4H_9$ . Kp: 250°. D°: 0,9365 (G.).

Isoamylester  $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Kp: 263—265°. D°: 0,9361 (G.).

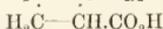
\* Chlorid  $C_{10}H_{17}O \cdot Cl$  (S. 522). Liefert mit Natrium Bicampholyl  $C_{20}H_{34}O_2$ .

Anhydrid  $C_{20}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}O)_2O$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 56°.

Kp<sub>20</sub>: 209—210° (GUERBET, A. ch. [7] 4, 321). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ .



1 a) *Isocampholsäure*  $H_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2$  ? (BLANC, Bl. [3] 19, 352). — B. Entsteht



neben Campholsäure beim Erhitzen von Campher mit Na auf 280° (GUERBET, Bl. [3] 11, 905). Das rohe Gemisch der Säuren wird nahezu neutralisirt und in die kaum alkalisch reagierende Lösung  $CO_2$  eingeleitet, wodurch nur Campholsäure ausfällt. Das Filtrat davon fällt man durch  $HCl$  und behandelt den Niederschlag in der Kälte mit Alkohol und  $HCl$ -Gas, wodurch nur die Isocampholsäure esterificirt wird. — Bleibt bei -20° flüssig. Kp<sub>65</sub>: 180—181°. Siedet nicht unzersetzt bei 255—256°. D°: 0,9941.  $[\alpha]_D^{20}$ : 24,38°. Riecht nach Valeriansäure. Ist eine viel stärkere Säure als die Campholsäure.

Salze (GUERBET, Bl. [3] 13, 769). —  $NH_4 \cdot \bar{A}$ . Zerfliessliche, perlmutterglänzende Tafeln. —  $Na \cdot \bar{A}$ . Zerfliessliche Nadeln. —  $K \cdot \bar{A}$ . Zerfliessliche Nadeln. —  $Mg \cdot \bar{A}_2$ . Pulver. —  $Ca \cdot \bar{A}_2$ . Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser löslicher als in heissem. —  $Sr \cdot \bar{A}_2$ . Kleine Prismen (aus Alkohol). —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . Nadeln. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. —  $Zn \cdot \bar{A}_2$ . Niederschlag. —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Niederschlag. Kurze, grüne Nadeln (aus Aether). —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Pulveriger Niederschlag.

Methylester  $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 216—218°. D°: 0,9593 (G.).

Aethylester  $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 228—229°. D°: 0,9477.

$[\alpha]_D^{20}$ : 21° 31' (G.).

Isopropylester  $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_3H_7$ . Kp: 245—246° (G.).

Isoamylester  $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_4H_9$ . Kp<sub>40</sub>: 150—151° (G.).

Isoamylester  $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Kp<sub>25</sub>: 167—168° (G.).

Chlorid  $C_{10}H_{17}O \cdot Cl$ . Flüssig. Kp<sub>100</sub>: 135—137° (G.).

1 b) *Campholensäuredibromid*  $C_{10}H_{16}O_2Br_2$ . B. Aus Campholensäure, gelöst in völlig trockenem  $CHCl_3$  und Brom bei -15° (THIEL, B. 26, 924). — Krystallmasse (aus Ligroin). Schmelzpz.: 96,5—97°. Aeusserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird schon durch Wasser zersetzt.

2) \* *Hydrochlorfencholensäure*  $C_{10}H_{17}O_2Cl$  (S. 522). Methylester  $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{16}ClO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von  $HCl$  in eine methylalkoholische Lösung von Fencholensäure (S. 214) (WALLACH, A. 300, 307). — Kp<sub>14</sub>: 124—125°. — Gibt durch Einwirkung von Natriummethylatlösung den Fencholensäuremethylester.

4) \*  *$\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrylsäure, Amydekyensäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Hepten(3)*  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 522). B. Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrolein  $C_{10}H_{18}O$  an der Luft u. s. w. (KOUS, M. 17, 137; vgl. BORODIN, J. 1870, 680; B. 5, 481). Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils (s. d.) mit alkoholischer Kalilauge auf 180° (K.). — Kp<sub>15</sub>: 140°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Brom entsteht eine Dibromcaprinsäure. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylglycerinsäure. — \*  $Ag \cdot \bar{A}$  (bei 105°). Niederschlag. Wenig löslich in heissem Alkohol und daraus sich in Krystallen ausscheidend.

8)  *$\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Hepten(3)*  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Neben  $\alpha$ -Hydroxydiisobutyllessigsäure bei der Behandlung von  $\alpha$ -Bromdiisobutyllessigsäureester mit alkoholischem Kali (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 67). — Dicker, farbloser Syrup. Kp<sub>35</sub>: 153°. Kp<sub>70</sub>: 240—241°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Natriumcarbonatlösung. Entfärbt in Sodalösung Permanganat ziemlich schnell, in Chloroform Brom langsam. —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Weisser, käsiger Niederschlag.

9) *Hydrochlorpulegensäure*  $C_{10}H_{17}O_2Cl$ . Methylester  $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{16}ClO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei mehrtägigem Stehen der mit  $HCl$ -Gas gesättigten Lösung von Pulegensäure (S. 216) in Holzgeist (WALLACH, A. 289, 352). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp<sub>12</sub>: 113—116°. Gibt beim Kochen mit Natriummethylatlösung Pulegensäuremethylester, ein Lacton  $C_{10}H_{16}O_2$  (Kp<sub>15</sub>: 125—127°) und  $\beta$ -Pulegensäure (WALLACH, A. 300, 260).

10) *Citronellsäure, 2,6-Dimethyl-Okten(2)-Säure(8)*  $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . a) Inactive Citronellsäure. B. In eine siedende Lösung von 20 g Geraniensäure (S. 214) in 200 g Amylalkohol werden schnell 20 g Na eingetragen

(TIEMANN, *B.* 31, 2901). —  $Kp_{23}$ : 157—157,5°.  $D_{21}$ : 0,9292.  $n_D$ : 1,4534. Das Ca-Salz giebt bei der Destillation mit Ca-Formiat Citronellal.

b) d-Citronellensäure. *B.* Beim Schütteln von Citronellal mit einer Lösung von  $Ag_2O$  in sehr verdünntem  $NH_3$  (SEMMLER, *B.* 24, 208). Das Nitril entsteht beim Kochen von Citronellaloxim mit Essigsäureanhydrid (S., *B.* 26, 2255; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 905). Bei 20—30 Minuten langem Schütteln von 50 g reinem d-Citronellol mit 60 g  $K_2Cr_2O_7$ , 50 g Vitriolöl und 30 ccm Wasser (T., SCH., *B.* 30, 34). Man schüttelt das Product mit Aether aus und entzieht dem Aether die freie Säure durch Natronlauge. Dann wird der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, wobei Citronellsäurecitronellylester zurückbleibt. — Caprinsäureähnlich riechendes Oel.  $Kp$ : 257°.  $Kp_{12}$ : 141—143°.  $D^{20}$ : 0,9308.  $[\alpha]_D$ : +6° 5' bei 20°.  $n_D$ : 1,454.  $KMnO_4$  erzeugt Dioxidihydrocitronellensäure  $C_{10}H_{20}O_4$ . Beim Behandeln mit  $KMnO_4$ -Lösung und dann mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  entstehen d- $\beta$ -Methyladipinsäure und Aceton.

c) l-Citronellsäure. *B.* Entsteht neben l-Citronellal und anderen Producten bei der Oxydation von l-Citronellol mit  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ , wie die d-Säure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 30, 36). — Oel.  $Kp_{14}$ : 143—144°.  $[\alpha]_D$ : -6° 15'.  $n_D$ : 1,4536. —  $Ag.C_{10}H_{17}O_2$ . Unlöslich in Wasser.

11) *Menthonensäure*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ ? *B.* Durch Verseifen von Menthonitril (aus Menthonoxim) mit Na-Alkoholat bei 120° (ROHR) (WALLACH, *A.* 278, 312; *A.* 296, 120). —  $Kp$ : 257—261°.  $D_{20}$ : 0,918.  $n_D^{20}$ : 1,45109. Giebt mit  $KMnO_4$  eine Dioxysäure, welche bei weiterer Oxydation mit Chromsäure anscheinend  $\beta$ -Methyladipinsäure liefert. Müsste in ihrer Constitution mit der Citronellensäure (Nr. 10) identisch sein, obwohl Menthonitril und Citronellanitril Verschiedenheiten zeigen und auch bei partieller Verseifung verschiedene Amide (s. d.) ergeben. —  $Ag.\dot{A}$ . Niederschlag.

12) *Isogeraniumsäuredibromid, 1,3,3-Trimethyl-1,2-Dibromcyclohexan-Carbonsäure* (2)  $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = CH_3.CBr \left\langle \begin{array}{c} CBr(CO_2H).C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ . *B.* Aus gleichen Mol.-Gew. Isogeraniumsäure (S. 215) und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2726). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelztp.: 121°.

13) *Säure*  $C_{10}H_{18}O_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Purginsäure mit 10%igem alkoholischem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade unter Druck (1 Tag) neben Zucker und Oxy-laurinsäure (HÖHNEL, *C.* 1897 I, 419). — Wasserhelle Flüssigkeit. Wird bei -25° fest.  $Kp_{13}$ : 176°. Bei directer Destillation Zersetzung. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther.

14) *Säure*  $C_{10}H_{18}O_2$ . *V.* Im Bourbongeraniumöl in freier und veresterter Form (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* 126, 1878). — Oel. Von starkem, angenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser. —  $Ag.\dot{A}$ . Gelblichgrauer Niederschlag. Schmelztp.: 158°.

15) *Pinonsäureoxime*  $C_{10}H_{17}O_3N$  s. *Spl. zu Bd. I, S. 625*.

16) *Isothujaketoximsäure*  $C_{10}H_{17}O_3N$  s. *Spl. zu Bd. I, S. 625*.

17) *Hexahydrocuminsäure*  $C_{10}H_{18}O_2$  s. *Spl. zu Bd. II, S. 1120*.

## 9. \* Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 522—523).

2) \* *Undekylensäure, Undeken(2)-Säure(11)*  $CH_3.CH:CH.C_7H_{14}.CO_2H$  (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3123) (S. 523). Molekulare Verbrennungswärme: 1580 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416).  $D^{24}$ : 0,9072.  $D^{20}_4$ : 0,8653. Molekulares Brechungsvermögen: 88,3 (EYKMAN, *R.* 12, 162). — Nimmt direct Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle  $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ , welche durch alkoholisches Kali in Bromwasserstoff und Bromundekylensäure  $C_{11}H_{19}BrO_2$  und Dehydroundekylensäure  $C_{11}H_{18}O_2$  gespalten werden.

Bromundekylensäure  $C_{11}H_{19}O_2Br$ . *B.* Entsteht neben Dehydroundekylensäure (s. d.) beim Kochen von Undekylensäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* 29, 2239). — Krystallinisch. Schmelztp.: 41,5°.  $Kp_{13}$ : 203—204°. Mit alkoholischer Kalilauge bei 150° entsteht Undekolsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Vacuum auf 250° entsteht Dehydroundekylensäure  $C_{11}H_{18}O_2$ .

## 13. \* Säuren $C_{16}H_{30}O_2$ (S. 524).

1a) *Künstliche Hypogäusäure, Hexadeken(7)-Säure(1)*  $CH_3.[CH_2]_{17}.CH:CH.[CH_2]_5.CO_2H$  (BODENSTEIN, *B.* 27, 3400). *B.* Beim Erhitzen von Stearolsäure mit  $KOH$  auf 210—240° (*B.*, *B.* 27, 3398). —  $Kp_{16}$ : 230° (i. D.).  $Kp_{15}$ : 236° (i. D.). Beim Erhitzen des Bromadditionsproductes mit alkoholischem Kali entsteht Palmitolsäure (S. 216).

Dijodderivat (Palmitolsäuredijodid)  $C_{16}H_{32}O_2J_2 = CH_3(CH_2)_7CJ:CJ(CH_2)_5CO_2H$ . *B.* Aus Palmitolsäure mit Jod, gelöst in  $CS_2$ , und  $FeJ_3$  am Sonnenlichte (BODENSTEIN, *B.* 27, 3400). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $51^\circ$ .

2) \* *Physetölsäure* (*S.* 525). *V.* In den flüssigen Antheilen des Robbenfettes (LUBARSKI, *Ж.* 30, 45; *C.* 1898 II, 273).

#### 14. \* Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ (*S.* 525-527).

1) \* *Oelsäure (Oleïnsäure), Oktodeken(9)-Säure(I)*  $C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_7CO_2H$  (BARUCH, *B.* 27, 172) (*S.* 525). *V.* Frei und an Säuren gebunden in der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2676). — *B.* Entsteht neben Isoölsäure aus Jodstearinsäure (dargestellt aus Elaïdinsäure + HJ) und alkoholischer Kalilauge (LEBEDEW, *J. pr.* [2] 50, 61). —  $Kp_0$ :  $153^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1325).  $D^{11,5}_4$ : 0,8908.  $D^{75,4}_4$ : 0,8540. Molekulare Brechungsvermögen: 141,39 (EYKMAN, *R.* 12, 162). Brechungsvermögen: *E.*, *R.* 14, 188. Molekulare Verbrennungswärme: 2682,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Veränderung bei jahrelangem Aufbewahren: v. SEŃKOWSKI, *Ж.* 25, 434). Nimmt bei längerer Einwirkung von Licht und Luft beträchtlich an Gewicht zu und wird dabei oxydirt zu Oenanthaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oenanthsäure, Azelaïnsäure, Sebacinäure und wahrscheinlich Dioxystearinsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). Durch alkalisches Permanganat entstehen 60% Dihydroxystearinsäure (Schmelzp.:  $134^\circ$ ), wenig Pelargonsäure, 16% Azelaïnsäure, 16% Oxalsäure. Chromsäure wirkt in ähnlicher Weise. Bei der Kalischmelze entstehen Palmitinsäure in fast theoretischer Ausbeute, Essigsäure in sehr viel geringerer Ausbeute und etwas Oxalsäure, dagegen nicht Pelargonsäure, Azelaïnsäure oder Dihydroxystearinsäure (EDMED, *Soc.* 73, 627). Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Ж.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1069. Beim Erhitzen mit  $NaHSO_3$  und Wasser auf  $175^\circ$  oder  $SO_2$ -Lösung auf  $200^\circ$  entsteht Elaïdinsäure. — \* $NaA_2$ . Schmelzp.:  $232-235^\circ$  (KRAFFT, *B.* 32, 1599). — \* $BaA_2$ . Löslichkeit in Benzol, Alkohol, Chloroform, Petroleumäther: FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 546.

Oleodistearin  $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33})$ . *V.* Im Mkanifett (dem Samenfett von Stearodendron Stuhlmanni Eryl.) (HEISE, *C.* 1896 I, 608). Im Fett von *Garcinia indica* Choisy (Kokumbutter) (*H.*, *C.* 1897 I, 565). — *B.* Durch 1-stdg. Kochen seines Chlorjodadditionsproductes mit Anilin oder Chinolin, sowie durch Erhitzen desselben mit alkoholischem  $NH_3$  auf  $150^\circ$  (HENRIQUES, KÜNNE, *B.* 32, 392). — Schmelzp. der aus Alkohol oder Eisessig krystallisirten Verbindung:  $45-46^\circ$ , der geschmolzenen und wieder erstarrten Verbindung:  $39-40^\circ$  (*H.*, *K.*, *B.* 32, 387). Durch sehr rasches Erstarren der geschmolzenen Verbindung erhält man eine bei  $27-28^\circ$  schmelzende, labile Modification (HEISE, *C.* 1899 I, 1271). Liefert mit Chlorjod ein sehr beständiges Additionsproduct (*s. u.*). Wird durch Einleiten der rothen Dämpfe aus Nitrit + Schwefelsäure in Elaïdodistearin umgelagert

Oleodistearinchlorojodid  $C_{57}H_{108}O_6ClJ = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33}ClJ)$ . *B.* Aus Oleodistearin mit HÜBL'scher oder WALLER'scher Lösung in  $CHCl_3$  oder mit alkoholischer  $ClJ$ -Lösung (HENRIQUES, KÜNNE, *B.* 32, 390). — Nadelchen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.:  $44,5-45,5^\circ$ ; Schmelzpunkt der geschmolzenen und wieder erstarrten Verbindung:  $41,5-42,5^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$ , Aether und Essigester, sehr wenig in Alkohol. Beständig gegen Kochen mit Säuren. Durch 24-stdg. Kochen mit alkoholischem Normalkali wird fast alles Jod, jedoch nur wenig Chlor herausgelöst; ebenso wird durch concentrirte Schwefelsäure zunächst das Jod herausgenommen; durch 1-stdg. Kochen mit Anilin oder Chinolin oder Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  wird unter Rückbildung von Oleodistearin alles Halogen entfernt.

Oelsäureanhydrid  $C_{36}H_{60}O_5 = (C_{18}H_{33}O)_2O$ . *B.* Durch Erhitzen von Oelsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf  $150^\circ$  (ALBITZKY, *Ж.* 31, 103; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.:  $22-24^\circ$ .

2) \* *Elaïdinsäure*  $C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_7CO_2H$  (*S.* 526). *B.* Beim Erhitzen von Oelsäure mit einer concentrirten wässrigen Lösung von  $NaHSO_3$  oder  $H_2SO_3$  auf  $175-200^\circ$  (*M.*, *K.* und A. SAYTZEW, *Ж.* 24, 477). Ueber die günstigsten Bedingungen der Bildung aus Oelsäure vgl. FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 546. — Schmelzp.:  $51-52^\circ$  (*M.*, *K.* und A. S.).  $Kp_0$ :  $154^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1325).  $D^{78,4}_4$ : 0,8505. Molekulare Brechungsvermögen: 141,11 (EYKMAN, *R.* 12, 163). Molekulare Verbrennungswärme: 2664,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Verbindet sich direct mit  $NOCl$  (*s. S.* 186). Wird durch Behandlung mit concentrirter  $H_2SO_4$  und Kochen der Produkte mit Kali in dieselbe Oxystearinsäure übergeführt wie die Oelsäure (TSCHERBAKOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 57, 27). Durch alkoholisches Permanganat entstehen 33% Dihydroxystearinsäure (Schmelzp.:  $99^\circ$ ), 13-14% Pelargonsäure, 26% Azelaïnsäure, 15-20% Oxalsäure. Chromsäure giebt dieselben Oxy-

dationsproducte. Bei der Kalischmelze entsteht die theoretische Menge Palmitinsäure, sehr wenig Essigsäure, keine Dihydroxystearinsäure, etwas Oxalsäure (EDMED, *Soc.* 73, 627). Geht beim Erhitzen mit  $SO_2$  oder  $NaHSO_3$  zu etwa 20% in Oelsäure über (ALBITZKY, *Z.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1069). Einwirkung von unterchloriger Säure: A. — \*Na.Ä. Schmelzp.: 225—227° (KRAFFT, *B.* 32, 1509). — K.Ä (bei 100°). Glänzende Blättchen (M., K. und A. S.). — \*Pb.Ä<sub>2</sub>. Löslichkeit in Aether und Benzol: FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 545.

Elaïdodistearin  $C_{57}H_{106}O_6 = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33})$ . B. Durch Einwirkung der rothen Dämpfe aus Nitrit + Schwefelsäure auf geschmolzenes Oleodistearin (HENRIQUES, KUENNE, *B.* 32, 393). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 61°.

Chlorjodelaïdodistearin  $C_{57}H_{106}O_6ClJ = C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2(O.CO.C_{17}H_{33}ClJ)$ . B. Aus Elaïdodistearin und ClJ in Alkohol (H., K., *B.* 32, 393). — Schmelzp.: 57—58°.

Elaïdinsäureanhydrid  $C_{36}H_{66}O_3 = (C_{18}H_{33}O)_2$ . B. Durch Erhitzen von Elaïdinsäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, EMELJANOW, *Z.* 31, 106; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 49—51,5°.

3) \*Isoölsäure (*S.* 527). B. Entsteht neben Oelsäure {beim Uebergiessen von 100 g Jodstearinsäure mit der Lösung von 60 g KOH in 200 g absolutem Alkohol (M., K. und A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 386; 37, 269; } LEBEDEV, *J. pr.* [2] 50, 61). — Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Z.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1069. — Ag.  $C_{18}H_{33}O_2$ .

6) Rapinsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , s. Bd. I, S. 614 u. Spl. dazu.

15a. Säure  $C_{20}H_{38}O_2$ . Eikosensäure  $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_9.CO_2H$  (?). B. Beim Erhitzen auf 260° von Behenolsäure mit KOH (BODENSTEIN, *B.* 27, 3403). — Krystalle (aus Alkohol bei 0°). Schmelzp.: 50°.  $Kp_{15}$ : 267° (i. D.). Beim Erhitzen von Eikosensäuredibromid  $C_{20}H_{36}O_2Br_2$  mit alkoholischer Kalilauge entsteht Eikosinsäure  $C_{20}H_{38}O_2$ . — Na.  $C_{20}H_{37}O_2$ . Krystalle (aus Alkohol). — Ba.  $(C_{20}H_{37}O_2)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). — Ag.  $C_{20}H_{37}O_2$ . Niederschlag.

16. \* Säuren  $C_{22}H_{42}O_2$  (*S.* 527—529).

1) \*Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  (*S.* 527) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 48, 323; BARUCH, *B.* 26, 1876). B. Entsteht neben Isoerucasäure aus Jodbehenensäure mit alkoholischem Kali (A. u. N. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 50, 67). —  $Kp_0$ : 179° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1325).  $D^{25}_4$ : 0,8602. Molekulares Brechungsvermögen: 171,64 (EYKMAN, *R.* 12, 163). Beim Erwärmen mit conc.  $HNO_3$  entstehen Brassylsäure  $C_{13}H_{24}O_4$  und Pelargonsäure neben kleinen Mengen Dinitropropan und Arachinsäure (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 395). Geht durch salpetrige Säure oder beim Erhitzen mit  $H_2SO_3$  auf 200° in die isomere Brassidin- säure über. Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Z.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1068. — \*Na.  $C_{22}H_{41}O_2$ . Schmelzp.: 230—235° (KRAFFT, *B.* 32, 1599).

\*Erucasäureanhydrid  $C_{44}H_{82}O_3 = (C_{22}H_{41}O)_2$  (*S.* 528). B. Durch Erhitzen von Erucasäure mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKY, *Z.* 31, 103; *C.* 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 47—50°.

2) \*Brassidinsäure  $C_{22}H_{42}O_2$  (*S.* 528). B. Bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° von 1 Vol. Erucasäure mit 1 Vol. einer conc. wässrigen Lösung von  $SO_2$  (M., K. und A. SAYTZEW, *Z.* 24, 482; *J. pr.* [2] 50, 78). — Schmelzp.: 65—66° (M., K. u. A. S.).  $Kp_0$ : 160° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1325).  $D^{25}_4$ : 0,8585. Molekulares Brechungsvermögen: 171,61 (EYKMAN, *R.* 12, 163). Einwirkung von unterchloriger Säure: ALBITZKY, *Z.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1068. — \*Na.  $C_{22}H_{41}O_2$ . Schmelzp.: 245—248° (KRAFFT, *B.* 32, 1599). — Ba.  $\bar{A}_2$  (bei 100°). — Ag.  $\bar{A}$ . Niederschlag.

\*Chlorbrassidinsäure  $C_{22}H_{41}O_3Cl$  (*S.* 529). Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Oxybehenensäure  $C_{22}H_{42}O_3$  (FILETI, *J. pr.* [2] 48, 338).

Dichlorbrassidinsäure, Behenolsäuredichlorid  $C_{22}H_{40}O_2Cl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Behenolsäure in  $CHCl_3$  im Kältegemisch. Bei 10-stdg. Kochen von Dibrombrassidinsäure mit  $HgCl_2$  (HOLT, *B.* 25, 2667). — Oel. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Behenolsäure reducirt.

3) Isoerucasäure. B. Entsteht neben Erucasäure beim Eintröpfeln von Jodbehen- säure in kochendes 33%iges alkoholisches Kali (ALEXANDROW, N. SAYTZEW, *Z.* 24, 486, 496; SAYTZEW, *J. pr.* [2] 50, 65). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—56°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Brom und Eisessig Dibrombehen- säure.  $KMnO_4$  oxydirt zu Dioxybehenensäure. — Na.  $C_{22}H_{41}O_2$  (bei 100°). Krystallmasse (aus Alkohol). — Ca.  $\bar{A}_2$  (bei 100°). — Ba.  $\bar{A}_2$  (bei 100°). — Ag.  $\bar{A}$ .

17. **Cerotolsäure**  $C_{27}H_{52}O_2$ . *B.* Bei längerem Erwärmen von Oxycerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  mit Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (Hesse, *A.* 271, 223). — Kleine Prismen. Schmelzp.:  $70^\circ$ .

C. \*Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$  (*S.* 529-536).

1. \***Propiolsäure**  $C_3H_4O_2 = CH:C.CO_2H$  (*S.* 529). Der Aethylester liefert mit  $N_2H_4$  Pyrazolon  $C_3H_4ON_2$  (v. ROTHEBURG, *B.* 26, 1722).

2. \***Tetrolsäure, Butin(2)-Säure**  $C_4H_4O_2 = CH_3C:C.CO_2H$  (*S.* 530). *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 0,5 g  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure, gelöst in 100 cc Wasser, mit Zink auf  $100^\circ$  (SZENIC, TAGOESSELL, *B.* 23, 1671). Aus den Einwirkungsproducten von Natrium auf Methylpropargyläther wie auf den Aether  $CHBr:CBr.CH_3OCH_3$  durch Ueberleiten von  $CO_2$  (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 278). — *Darst.* Man trägt in 200 g Acetessigester allmählich 665 g  $PCl_5$  ein, digeriert 3 Stunden auf dem Wasserbade, gießt dann in das 5-fache Vol. Wasser und schüttelt mit Benzol aus. Die abgehobene Benzol-Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Das Destillat vermischt man mit 500 g Alkohol, 400 g KOH und 2400 g Wasser und kocht 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (DEGREZ, *Bl.* [3] 11, 392). — Molekulare Verbrennungswärme: 452,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Beim Erhitzen mit 8 Thln. Wasser auf  $325^\circ$  entsteht Aceton (D.). Mit Brom am Sonnenlicht entsteht trans-Dibromcrotonsäure, im Dunkeln cis-Dibromcrotonsäure. Liefert mit Chlor (+ trockenem  $CHCl_3$ ) zwei Dichlorcrotonsäuren.

Aethylester  $C_5H_8O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$ . *Darst.* Man digerirt 100 g Tetrolsäure, 300 cc absoluten Alkohol und 100 cc conc. Schwefelsäure  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade, gießt in Glaubersalzlösung, äthert aus, wäscht mit Soda, trocknet mit  $CaCl_2$  und destillirt (STOLZ, Privatmittheilung). — Oel von eigenthümlichem Geruch.  $Kp_{752}$ : 163-164°.

3. \*Säuren  $C_5H_6O_2$  (*S.* 531).

1) \***Pentachlorbutencarbonäure**  $C_5HO_2Cl_5$  (Schmelzp.:  $127^\circ$ ) von Zincke, Küster, (*B.* 21, 2728) (*S.* 531) ist wahrscheinlich **1, 1, 3, 4, 4-Pentachlorpentadien (1, 2)-Säure (5)**  $CCl_2:C:CCl.CCl_2.CO_2H$  (KÜSTER, *A.* 296, 141). *B.* {Beim Auflösen von Hexachlorketopenten (Schmelzp.:  $28^\circ$ ) in 10%iger Natronlauge (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2728)},  $CCl_2.CCl_2 > CO + H_2O = C_5HCl_5O_2 + HCl$ . —  $K = 6$  (K.). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehen Aethylidenpropionsäure und Butincarbonäure (s. u.) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2116; ZINCKE, *B.* 27, 3364; 28, 1644).

**1, 1, 4, 4-Tetrachlor-3-Brompentadien (1, 2)-Säure (5)**  $C_5HO_2Cl_4Br = CCl_2:C:CBrcCl_2.CO_2H$ . *B.* Man läßt Pentachlorbrom-Cyclopentenon  $C_5OCl_5Br$  (Schmelzp.:  $102^\circ$ ) mit 10%iger Natronlauge bei  $0^\circ$  stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2112). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $110^\circ$  (unter Zersetzung). Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Aethylidenpropionsäure.

3) **Pentachlorbutencarbonäure, 1, 1, 2, 3, 4-Pentachlorpentadien (1, 3)-Säure (5)**  $C_5HO_2Cl_5 = CCl_2:C.Cl.CCl:CO_2H$  (ZINCKE, *A.* 296, 143). *B.* Man läßt ein Gemisch aus Hexachlor-Cyclopentenon  $C_5OCl_6$  (Schmelzp.:  $92^\circ$ ) mit 10%iger Natronlauge bei  $0^\circ$  stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2111). Man saugt das ausgeschiedene Natriumsalz rasch ab, löst es in wenig Eiswasser und filtrirt die Lösung in eiskalte conc. HCl. In der alkalischen Mutterlauge findet sich in geringer Menge das Natriumsalz der isomeren Säure (s. sub Nr. 1). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $97-98^\circ$ . Leicht löslich, unter Zersetzung, in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Beim Erhitzen mit Wasser wird Pentachlorbutadien  $C_4HCl_4$  gebildet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Aethylidenpropionsäure (vgl. ZINCKE, *B.* 27, 3364). —  $Na_2C_5O_2Cl_5$ . Silberglänzende Schuppen (aus Ligroin). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

4) **Butincarbonäure, Pentinsäure**  $C_4H_5CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Aethylidenpropionsäure aus der Säure  $C_5HO_2Cl_5$  (Schmelzp.:  $127^\circ$ , s. oben Nr. 1) und Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* 28, 1644). Man destillirt das Product im Vacuum, wobei die Aethylidenpropionsäure zuerst übergeht. — Glänzende, monokline Tafeln (aus Aether). Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $102-103^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. —  $Ca(C_4H_5O_2)_2 + H_2O$ . Fettglänzende Blättchen. Leicht lös-

lich in Wasser. — Ba. $\bar{A}_2$ . Schüppchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

5) **Aethylacetylen-carbonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Ueberleiten von  $CO_2$  über Na-Aethylacetylen (Jocicz, *Z.* 29, 94; *C.* 1897 I, 1012; vgl. auch *J. pr.* [2] 37, 430). — Krystalle. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in Wasser. Das Ag-Salz, ein voluminöser, explosiver Niederschlag, zersetzt sich sehr rasch unter  $CO_2$ -Abspaltung zu Ag-Aethylacetylen. Die Säure lagert 2 Mol.-Gew. Brom an, die Tetrabromsäure geht sehr leicht in eine Tribromsäure über. (Schmelzp.: 124°).

6) **Säure**  $C_5H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : C : CH \cdot CO_2H$  oder  $CH_2 : CCl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ? *B.* Beim Versetzen des Chloralacetons  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_2$  mit 10%iger Kalilauge unter Kühlung (USCHAKOW, *Z.* 29, 113; *C.* 1897 I, 1019). Aus Trichloräthylidenaceton  $CCl_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$  durch Einwirkung von 10%iger wässriger oder von alkoholischer Kalilauge (SALKIND, *Z.* 30, 906; *C.* 1899 I, 596). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in heissem Wasser und in Aether, sehr wenig in  $CS_2$ , Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweisem Verharzen. — Ca- und Ba-Salz: leicht löslich in Wasser. — Ag-Salz. Voluminöser Niederschlag sehr wenig löslich in kaltem, wie in heissem Wasser. Schwärzt sich an der Luft (U).

7) **2-Bromcyclobuten(1)-Carbonsäure(1)**  $C_5H_5O_2Br = \begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CBr \end{matrix}$ . *B.* Beim Kochen von 1,2-Dibromtetramethylendicarbonsäure(1,2) mit Kalilauge (PERKIN jr., *Soc.* 65, 971). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. — Ba( $C_5H_4BrO_2$ ) $_2 + 3H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

#### 4. \* Säuren $C_6H_8O_2$ (*S.* 531—532).

1) \* **Sorbinsäure**  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CO_2H$  (*S.* 531). *B.* Beim Erhitzen von Pararobinsäure  $C_6H_8O_2$  (*s.* S. 244) mit festem KOH und wenig Wasser oder mit Vitriolöl (HOFMANN, *A.* 110, 132; DÖBNER, *B.* 27, 351). Der Aethyl ester entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung von Pararobinsäure (D.). — Molekulare Verbrennungswärme: 743,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Eine Lösung von Sorbinsäure in  $CS_2$  wird beim Stehen mit Jod nicht verändert (LIEBERMANN, *B.* 26, 843). Nimmt direct 1 Mol.-Gew.  $N_2O_3$  auf.

Nitrosit  $C_6H_8O_2 \cdot N_2O_3$ . *B.* Beim Einleiten von  $N_2O_3$  in eine ätherische Lösung von Sorbinsäure (ANGELI, *G.* 23 II, 126). — Nadelchen. Schmelzp.: 110° (unter Zersetzung).

5)  $\alpha$ -**Methyltetrachlorbutin-carbonsäure**  $C_6H_4O_2Cl_4 = CCl_2 : C(CH_3) \cdot CCl : CCl \cdot CO_2H$  (?). *B.* Aus dem  $\alpha$ -Methylpentachlor-3-Keto-R-penten durch Natronlauge (BERGMANN, FRANCKE, *A.* 296, 172). — Farblose, compacte Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Benzin. Giebt bei der Reduction  $\alpha$ -Methylbutylencarbon-säure (*s.* S. 197). Der Methyl ester ist ölig.

6)  $\beta$ -**Methyltetrachlorbutin-carbonsäure**  $C_6H_4O_2Cl_4 = CH_3 \cdot CCl : CCl : CCl : CCl \cdot CO_2H$  (?). *B.* Aus  $\alpha$ -1-Methylpentachlor-2-Keto-R-penten durch NaOH (PRENTZELL, *A.* 296, 192). — Dicke, klare Prismen aus Benzin. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzin. Ist beim Kochen mit Wasser beständig. Natriumamalgam reducirt zu  $\beta$ -Methylbutylencarbon-säure (*s.* S. 196). Die Alkalisalze sind leicht löslich. — Ba $\bar{A}_2 + 5H_2O$ . Feine weisse Nadeln aus Alkohol + Aether.

7) **Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1)**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 1-Bromcyclopentancarbonsäure-1-Methylester mit Kalilauge (D: 1,2) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 101). Durch Oxydation von Methylal(1)-Cyclopenten(1) mit  $Ag_2O$  (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* 31, 2108). — Ungleichseitig sechseckige Blättchen oder einseitig gefügte Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 120° (B., v. L.); 119—121° (H., P.); leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol; flüchtig mit Wasserdampf. Sublimirt sehr leicht schon von 100° an. — Cu-Salz. Blaue, prismatische Tafeln aus der kalten wässrigen Lösung der Säure mit wenig Cu-Acetat; geht beim Erhitzen in ein weissliches, amorphes Pulver über. — Ag-Salz. Sechseckige Blättchen (aus heissem Wasser).

**2-Bromcyclopenten(1)-Carbonsäure(1)**  $C_6H_7O_2Br = \begin{matrix} CH_2 \cdot CBr \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C \cdot CO_2H$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g 1,2-Dibromcyclopentandicarbon-säure(1,2) in die kochende Lösung von 10 g KOH in Alkohol (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 981). — Krystalle (aus

Wasser). Schmelzp.: gegen 130°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

### 5. \* Säuren $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (S. 532).

2) \* **Benzoleinsäure** (S. 532) ist = **Tetrahydrobenzoësäure**, s. Bd. II, S. 1129-1130 und Spl. dazu.

3) **Dimethyltrichlorbutincarbonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl} : \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CCl} : \text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Aus  $\alpha$ -Dimethyltetrachlorketo-R-penten durch Alkali (FRANCKE, A. 296, 210). — Rhombische Tafeln aus Benzin. Schmelzp.: 112°. Liefert bei der Reduction Dimethylbutencarbonsäure (s. S. 199).

4) **Säure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  aus **Carvenolsäure**. B. Entsteht neben flüchtigen, flüssigen Säuren beim Schmelzen der Carvenolsäure mit Kali (WALLACH, OHLIGMACHER, A. 305, 255). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 130-131°; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und ist, wenn aus d-Carvenolsäure erhalten, linksdrehend.  $[\alpha]_D^{20} = -2,04^\circ$ . Addirt Brom in Eisessiglösung.

Dibromid  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ . Krystalle (aus Eisessig und Ligroin). Schmelzp.: 150° (Zersetzung) (W., O.).

### 6. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (S. 532-533).

1) \* **Diallylessigsäure, 4-Methylsäure-Heptadien(1,6)**  $(\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CO}_2\text{H}$  (S. 532). Beim Behandeln des Aethylesters mit HBr und absolutem Alkohol entsteht ein Product, das beim Kochen mit Zinkstaub und absolutem Alkohol Dipropyllessigester und  $\alpha$ -Propylvalerolacton liefert (OBERREIT, B. 29, 1998).

2) \* **Suberencarbonsäure, Cyclohepten(1)-Carbonsäure(1)**  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}$ .  $\text{CO}_2\text{H}$  (S. 533). Ist wahrscheinlich identisch mit  $\Delta^1$ -1,4-Aethylcyclopentencarbonensäure (s. Bd. II, S. 1130), vgl.: BUCHNER, JACOBI, B. 31, 2004; BUCHNER, B. 32, 705; WILLSTÄTTER, B. 32, 1638. — B. Beim Kochen der durch Erhitzen von Oxy-suberencarbonensäure mit conc. Salzsäure auf 120-125° erhältlichen Chlorsuberencarbonensäure mit wässriger Natronlauge oder alkoholischem KOH (BUCHNER, JACOBI, B. 31, 401). Neben der gesättigten  $\alpha$ -Oxy-säure beim Kochen der  $\alpha$ -Bromcycloheptensäure mit Baryt. Das leicht lösliche Baryum-Salz ist in den Mutterlauge (WILLSTÄTTER, B. 31, 2506). — Glänzende Täfelchen aus 15%igem Alkohol. Schmelzp.: 51-53° (B. J.); 49-51° (W.). — Baryum-Salz: leicht löslich in Wasser.

3) **Suberencarbonensäuren, Cycloheptencarbonensäuren** sind ferner:  $\Gamma^a$ - $\Delta^2$ -1,4-Aethylcyclopentencarbonensäure (s. Bd. II, S. 1130) und  $\Gamma^b$ - $\Delta^2$ -1,4-Aethylcyclopentencarbonensäure (s. Bd. II, S. 1130), vgl. BUCHNER, JACOBI, B. 31, 2004.

4) **Halogenderivate von Cycloheptencarbonensäuren mit unbekannter Stellung der doppelten Bindung.**

**Bromcycloheptencarbonensäure**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einwirkung von Zn-Staub und alkoholischer Salzsäure auf Isophenyllessigsäuredihydrobromid unter Kühlung (BUCHNER, B. 31, 2246). — Krystalle aus 25%igem Alkohol. Schmelzp.: 150-151°. Wird von alkoholischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung sofort oxydirt. Ca- und Ba-Salz sind leicht löslich, Ag-, Hg-, Pb- und Cu-Salz wenig.

**Isophenyllessigsäuredihydrobromid**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_7\text{H}_9\text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Auflösen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Isophenyllessigsäure in 8 Thln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (BUCHNER, B. 30, 636; 31, 2244; BUCHNER, LINGG, B. 31, 2248). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 164°. Unbeständig gegen Permanganat; verharzt beim Kochen mit Wasser. Bei der Reduction mit Na-Amalgam in siedender wässriger Lösung unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  entsteht eine bromfreie, ölige Säure (wahrscheinlich eine Cycloheptencarbonensäure), deren Amid bei 158-160° schmilzt. Bei weiterer Reduction mit Na und Amylalkohol bildet sich ein Gemisch von Cycloheptencarbonensäure und einer krystallisierten Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  (Schmelzp.: 125-126°). Bei der Reduction des Dihydrobromids mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter Kühlung wird eine Bromcycloheptencarbonensäure (Schmelzp.: 150-151°) erhalten, die von Na und Amylalkohol zu Cycloheptencarbonensäure reducirt wird.

**Isophenyllessigsäuretetrabromide**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_4 = \text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a) B. Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Isophenyllessigsäure und Br in Eisessiglösung, in ersterem Falle neben einem isomeren Tetrabromid (BUCHNER, LINGG, B. 31, 2248). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 194° unter Zersetzung; entfärbt  $\text{KMnO}_4$  in Sodalösung sofort.

b) (Wahrscheinlich identisch mit dem Tetrabromid der sogenannten *p*-Methylendihydrobenzoesäure von Einhorn und Willstätter. Bd. II, S. 1130, Z. 14 v. oben). B. Aus  $\alpha$ -Isophenyllessigsäure und Br in Eisessig-Lösung, neben der Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzp. 194° (BUCHNER, LINGG, B. 31, 2249). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 176—178° unter Zersetzung; viel leichter löslich, als die isomere Verbindung.

5) Säure  $C_7H_{11}.CO_2H$ . B. Entsteht neben einer Säure vom Schmelzp. 74—76° beim Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges aus Aceton und Malonsäureester in Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist (STOBBE, B. 28, 1123). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146—148°.

## 7. \* Säuren $C_9H_{14}O_2$ (S. 533).

1) \* *Lauronolsäure, Trimethylcyclopenten-Carbonsäure* 
$$\begin{array}{l} \text{CH:CH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

(BREDT, B. 26, 3054);  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \end{array}$  (TIEMANN, MAHLA, B. 28, 2165);

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{---}\text{CH} \end{array}$  (BLANC, Bl. [3] 19, 352; PERKIN, Soc. 73, 815) (S. 533). —

B. Beim Erwärmen von 100 g Bromcamphersäureanhydrid mit 300 g Sodalösung von 15% (ASCHAN, B. 27, 3506). Man versetzt mit 12 g Vitriolöl + 50 g Wasser, destillirt im Dampfstrom und extrahirt das Destillat, nach dem Sättigen mit NaCl-Lösung, mehrfach mit Aether. — Entsteht neben wenig Campholacton und dem Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$  bei langsamer Destillation, im  $CO_2$ -Strome, von Camphansäure (A.). — Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrocampholacton neben Oxalsäure (SCHRYVER, Soc. 73, 561). Wird von Natriumamalgam nicht reducirt, von  $H_2SO_4$  bei 30—40° vollständig zersetzt (COLLINSON, PERKIN, P. Ch. S. Nr. 193).

Bromderivat  $C_9H_{13}O_2Br$ . B. Aus Lauronolsäure und Brom in Chloroform (ASCHAN, Acta soc. scient. fennicae XXI, Nr. 5). — Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Riecht campherähnlich.

2) *Isolauronolsäure, Cis-(Iso)-Campholytsäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2 \end{array}$

(BLANC, Bl. [3] 19, 353) =  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{---}\text{C}\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} \end{array}$  (PERKIN, Soc. 73, 828). B. Man

erhitzt Sulfoamphylsäure  $C_9H_{16}O_6S$  für sich auf 210—220°, oder besser mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190° (KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 814). — Beim Schmelzen von Sulfoamphylsäure mit Aetzkali in gusseisernen Gefäßen (PERKIN, Soc. 73, 829). — Der Aethyl-ester entsteht neben Cis-trans-Campholytsäureester bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Camphersäure-o-Monoäthylesters (WALKER, Soc. 63, 504). Man fractionirt das ausgeschiedene Oel im Vacuum und erhitzt den Ester mit dem gleichen Volumen HBr (D: 1.7) im Rohre 5 Stunden lang auf 130°. — Aus Cis-trans-Campholytsäure beim kurzen Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  (NOYES, B. 28, 548; WALKER, Soc. 67, 347) oder bei mehrtägigem Stehen mit Schwefelsäure von 50% (NOYES, Am. 17, 428). — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Aminolauronsäure und  $HNO_2$  (NOYES, B. 28, 553). — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromdihydroisolauronolsäuremethylester (PERKIN, Soc. 73, 838). — Darst. Durch Eintragen von 25 g  $AlCl_3$  in die Lösung von 25 g Camphersäureanhydrid in 100 ccm  $CHCl_3$  (BLANC, Bl. [3] 15, 1192; C. r. 123, 749). Man gießt in 750 ccm Eiswasser, übersättigt mit Natron und fällt die vom  $CHCl_3$  abgeegossene Lösung durch reine HCl. — Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (BL.); 133,5° (N.); 133—135° (P.). Kp: 247—249° (BL.); Kp<sub>760</sub>: 250° (P.); Kp: 255—256° (NOYES, Am. 18, 689). — Riecht campherartig. Löslich in 5000 Thln. Wasser bei 25°, in 5880 Thln. Wasser bei 20°, leicht in Alkohol u. s. w., wenig in kaltem Ligroin. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0018. Ist optisch inactiv (BLANC, Bl. [3] 19, 291). — Kräftige Säure. Das Baryumsalz wird durch  $CO_2$  nicht zersetzt. Giebt beim Erhitzen im Rohre auf 300° Trimethylcyclopenten (s. S. 28) und  $CO_2$  (BL., Bl. [3] 19, 292, 700; WALKER, HENDERSON, Soc. 69, 752). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure und  $H_2SO_4$  Dimethylhexanonensäure (BL., Bl. [3] 19, 533). Bei der Oxydation mit verdünntem Permanganat in der Kälte entsteht Isolauronsäure  $C_9H_{12}O_3$ , in der Wärme eine ölige, in Wasser sehr leicht lösliche Säure vom Kp<sub>17</sub>: 260°. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  (D: 1,20) in der Wärme bildet sich wenig Oxalsäure und viel  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure (BL., Bl.

[3] 19, 281). Giebt bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Dihydroisolaurenol-säure. Bildet beim Kochen mit verdünnten Säuren kein Lacton. Beim Erhitzen mit conc.  $H_2SO_4$  auf  $100^\circ$  entsteht Sulfo-camphylsäure (Bl., *C. r.* 124, 1361; PERKIN). Mit rauchender  $HBr$  wurde ein Mal ein Hydrobromid (Schmelzpt.:  $127-130^\circ$ ) erhalten. Liefert mit Brom +  $CHCl_3$  Campholytsäuredibromid (s. S. 202). Durch Einwirkung von Zink-methyl auf ihr Chlorid entsteht ein dem Campher isomeres Keton  $C_{10}H_{16}O$  (Bl., *C. r.* 124, 624).

Salze (Bl., *C. r.* 124, 468).  $NH_4C_9H_{13}O_2$ . Farblose Krystalle, unlöslich in Aether, leicht in Wasser. —  $K_2C_9H_{13}O_2 + H_2O$  (bei  $140^\circ$ ). Leicht löslich in Wasser. —  $Mg(C_9H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$ . Unlöslich in Wasser. —  $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_9H_{13}O_2)_2 + (?)H_2O$ . Scheidet sich aus heissen conc. wässrigen Lösungen wasserfrei aus (N.). —  $Zn(C_9H_{13}O_2)_2$ . Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. —  $Cd(C_9H_{13}O_2)_2$ . Unlöslich in Wasser, leicht in Aether. —  $Mn(C_9H_{13}O_2)_2$ . Weisses Pulver. Löslich in Aether mit rother Farbe, wenig löslich in Wasser. —  $Fe(C_9H_{13}O_2)_2$ . Rother Krystalle. Löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. —  $Co(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$ . Rosa Schuppen, welche durch Wasserverlust violett werden. Löslich in Aether und Chloroform. —  $Ni(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$ . Hexagonale Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser, Aether, Chloroform. —  $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$ . Blaue Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform. —  $Ag(C_9H_{13}O_2)$ . Weisses Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether, Wasser.

Methylester  $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{11}O_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp:  $203-204^\circ$  (BLANC). Kp:  $204^\circ$  bis  $204,5^\circ$ .  $D_{15}^{15}$ : 0,9747.  $n_D$ : 1,46970; schwach rechtsdrehend; magnetisches Molekular-drehungsvermögen: 11,312 (PERKIN, *Soc.* 73, 833).

Aethylester  $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp:  $214^\circ$  (BL.) Kp  $216^\circ$ .  $D_{15}^{15}$ : 0,9560.  $n_D$ : 1,46624. Dreht  $+10'12''$  in einem Rohr von 10,2 cm. Magnetische Molekular-drehung: 12,405 (PERKIN, *Soc.* 73, 833). Kp<sub>15</sub>:  $135-140^\circ$ .  $D_{14}^{14}$ : 1,019.  $[\alpha]_D$ :  $+30,6^\circ$  bei  $10^\circ$  (WALKER).

Propylester  $C_{12}H_{20}O_2 = C_9H_{13}O_2 \cdot C_3H_7$ . Flüssig. Kp:  $232-235^\circ$  (BL.).

Isobutylester  $C_{13}H_{22}O_2 = C_9H_{13}O_2 \cdot C_4H_9$ . Flüssig. Kp:  $241-243^\circ$  (BL.).

Chlorid  $C_9H_{13}OCl = C_9H_{13} \cdot COCl$ . Flüssig. Kp:  $212-214^\circ$  (unter starker Zersetzung). Kp<sub>30</sub>:  $100-102^\circ$  (unzersetzt) (BL.).

Anhydrid  $C_{18}H_{26}O_3 = (C_9H_{13}O_2)_2O$ . B. Durch längeres Kochen von Isolaurenol-säure mit Essigsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* 124, 469). — Zähflüssigkeit. Kp<sub>15</sub>:  $210^\circ$  bis  $215^\circ$ . Geht beim Destilliren unter weniger vermindertem Druck in eine krystallinische Verbindung, Schmelzpt.:  $135-136^\circ$ , über.

Verbindung  $C_9H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ? B. Beim Erhitzen von Isolaurenolylchlorid mit Natriummalonsäureester (B., *C. r.* 124, 1362). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>17</sub>:  $185-190^\circ$ . — K-Salz: leicht zersetzlich unter Bildung von Kalium-isolaurenolat; beim Kochen mit Alkohol entsteht Isolaurenolsäureäthylester.

3) *Cis-trans-Campholytsäure*. B. Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Camphersäure-o-Monoäthylesters (WALKER, *Soc.* 63, 498). — Flüssig. Kp:  $240-242^\circ$ .  $D_{14}^{14}$ : 1,017.  $[\alpha]_D$ :  $-5^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit  $K = 0,00093$ . Geht beim Behandeln mit verdünnter  $H_2SO_4$  in Isolaurenolsäure über. Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure (+ Ligroin) Bromdihydrocampholytsäure  $C_9H_{15}BrO_2$  (s. S. 202). —  $Zn \cdot \bar{A}_2$ . Niederschlag. Leicht löslich in Aether (NOYES).

Aethylester  $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp:  $212-213^\circ$ .  $D_{14}^{14}$ : 0,962.  $[\alpha]_D$ :  $5,04^\circ$  (WALKER).

4) *Allo-campholytsäure,  $\gamma$ -Laurenolsäure* (vgl. NOYES, *Am.* 22, 4 Anm.). B. Der Aethylester entsteht bei der Elektrolyse der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes von Camphersäure-allo-Monoäthylester (WALKER, HENDERSON, *Soc.* 67, 340). Beim Behandeln von Dihydroaminocampholytsäure mit  $HNO_3$  (NOYES, *Am.* 16, 505). — Flüssig. Kp:  $233-235^\circ$ .  $D_{14}^{14}$ : 0,993.  $[\alpha]_D$ :  $57,4^\circ$ . Mischbar mit Alkohol und Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 35% auf  $100^\circ$  entsteht Campholacton. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ .

Aethylester  $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp:  $204^\circ$ .  $D_{14}^{14}$ : 0,951.  $[\alpha]_D$ :  $39,1^\circ$  (W., H.).

##### 5) *Dihydro- $\beta$ -Camphylsäure*.

Chlordihydro- $\beta$ -Camphylsäure  $C_9H_{13}O_2Cl = C_9H_{11}Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus Sulfo-camphylsäurechlorid beim Erhitzen unter Abspaltung von  $SO_2$  (PERKIN, *Soc.* 73, 824). — Farblose Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzpt.:  $105-106^\circ$ . Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Petroleumäther, fast unlöslich in Wasser.

**Bromdihydro-β-Camphylsäure** C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br = C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Br.CO<sub>2</sub>H. *B.* Aus Sulfo-camphylbromid beim Erhitzen (*P., Soc.* 73, 827). — Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther.

6) **ψ-Lauronolsäure**  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{CH} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} (?)$ . *B.* Den Methyl ester erhält man durch Behandlung des Bromdihydro-ψ-Lauronolsäuremethylesters (*S.* 203) mit Diäthylanilin (*LEES, PERKIN, P. Ch. S.* Nr. 203). — Oel. Kp<sub>20</sub>: 147—149°. Schwach linksdrehend. Geht bei Einwirkung 33%iger Schwefelsäure in ψ-Campholacton über.

Methylester C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Kp<sub>751</sub>: 212—213° (*L., P.*).

7) **Camphoeensäure**  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \end{matrix} > \text{CH}_2?$  *B.* Bei langandauernder Verseifung ihres Nitrils, welches aus Camphenyloxim durch Wasserabspaltung entsteht, mit alkoholischem KOH (*JAGELKI, B.* 32, 1506). — Grauweisse Masse. Schmelzp.: 54°. Kp<sub>14</sub>: 145°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. Entfärbt sofort Brom und KMnO<sub>4</sub>. Durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht Dihydroxycamphoeensäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. — C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Na + 1/2 H<sub>2</sub>O. Nadelchen. — (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca. — (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Grünes Pulver. Löslich in Chloroform. — C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Ag.

8) **Tanacetogensäure** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> *s. Bd. II, S. 1131 und Spl. daxu.*

## 8. \* Säuren C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (*S.* 533—534).

2) **\*Campholensäuren, Orycampher** (*S.* 533). Sie werden durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure quantitativ, durch alkalische Agentien äusserst langsam in Dihydrocampholenlacton (*s. S.* 250) umgewandelt (*TIEMANN, B.* 30, 405).

a) **\*α-Campholensäure** (*S.* 533)  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ (\text{CH}_3)\text{C} : \text{CH} \end{matrix} > \text{CH}_2$  (*BREDT, B.* 26, 3055);

$\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (*BLANC, Bl. [3] 19, 357*);  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_2) \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

(*BOUVEAULT, Bl. [3] 19, 565*). *Darst.* Durch rasches Verseifen von α-Campholensäureamid mit alkoholischem Kali (*BÉHAL, Bl. [3] 13, 842*; *TIEMANN, B.* 28, 2169). Entsteht neben Oxydihydrocampholensäure bei mehrförmigem Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali (*T.*). Man erhitzt die freien Säuren einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Oxydihydrocampholensäure in Dihydrocampholenlacton übergeht, löst den Rückstand in Aether und leitet trockenes Ammoniak ein. Dabei scheidet sich das NH<sub>3</sub>-Salz der α-Campholensäure aus, während Dihydrocampholenlacton gelöst bleibt. — Flüssig. Kp: 256°. Kp<sub>10</sub>: 142—144° (*T.*). Kp<sub>15</sub>: 157° (*B.*). *D*: 1,0092. *n*<sub>D</sub>: 1,4690. Rechtsdrehend. Beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht der Ester der β-Säure. Zerfällt beim Kochen mit wenig Natrium viel langsamer in CO<sub>2</sub> und Campholen, als die β-Säure. Wandelt sich beim Erhitzen mit concentrirten Säuren in Dihydrocampholenlacton um. Beim Erwärmen mit HNO<sub>3</sub> entsteht Nitrodihydrocampholenlacton. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Campholen C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> (*S.* 28) und CO<sub>2</sub>. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht zunächst Isooxycamphersäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, dann Isocamphoronsäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> und zuletzt CO<sub>2</sub> und Essigsäure. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen α-Antidioxidihydrocampholensäure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, l-Pinonsäure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> und dann Camphoronsäure und Dimethyltricarbaldehydsäure (*TIEMANN, B.* 29, 2023). Beim Glühen des Calciumsalzes entsteht Campholen C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> (*GOLDSCHMIDT, B.* 20, 484). Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf. — Das Ammoniumsalz schmilzt bei 126° (*TIEMANN, B.* 30, 246).

Aethylester C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Beim Erhitzen von α-campholensäure Natrium mit überschüssigen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (*T., B.* 29, 3013; vgl. *BÉHAL*). Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von α-Campholensäure (*T.*). — Oel. Kp. 222—224°.

b) **β-Campholensäure**  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \end{matrix} > \text{CH}$  (*TIEMANN, B.* 30, 262);

$\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$  (*BLANC, Bl. [3] 19, 357*; *BOUVEAULT, Bl. [3] 19, 565*);

CO<sub>2</sub>H.C—CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*WAGNER, SŁAWINSKI, B.* 32, 2082 *Ann.*). *B.* Das Amid entsteht

beim Erwärmen von Isoaminocampher (Schmelzp.: 39°) mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (*TIEMANN, B.* 28, 1083). Beim Verseifen des Amids oder Nitrils (*s. d.*) der Säure

durch alkoholisches Kali (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 842; TIEMANN, *B.* 28, 2169; 30, 246). Beim Erhitzen von Syn-Oxydihydrocampholensäure (s. S. 250) mit verdünnten Säuren (T., *B.* 30, 409). — Krystalle. Inactiv. Schmelzp.: 52°. Kp: 245° (T.). Schmelzp.: 53,5°. Kp: 247—248° (B.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin. Molekulare Verbrennungswärme: 1362,4 Cal. bei constantem Volum (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 40). Neutralisationswärme: 13,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 7, 751). — Geht beim Erhitzen mit conc. Säuren in Dihydrocampholenlacton über. Bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> entsteht zunächst das Anhydrid der  $\alpha$ -Syn-Dioxydihydrocampholensäure. Bei der Oxydation durch verdünnte Chamäleonlösung entstehen  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, Campholensäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> und die sehr zersetzliche 3,4,4-Trimethyl-Heptanol(2)-disäure CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH(OH)·CO<sub>2</sub>H (T., *B.* 30, 249). Beim Kochen mit HNO<sub>3</sub> (D: 1,27) entstehen Isocamphoronsäure,  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure, Essigsäure und Isobuttersäure. Absorbiert 1 $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. NO<sub>2</sub> unter Bildung von Nitrocampholenolid (s. S. 251); leitet man nur 1 Mol.-Gew. NO<sub>2</sub> ein, kocht dann mit KHCO<sub>3</sub>, so entsteht Nitrosocampholenolid C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (s. u.). Beim Kochen mit Natrium entsteht Camphenol C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>. Absorbiert, in Ligroin gelöst, 1 Mol.-Gew. HJ; das Hydrojodid wird von Wasser in HJ und eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub> zerlegt. Brom erzeugt das Bromdihydrocampholenlacton (S. 250). — Ammoniumsalz. Schmelzp.: 130°. — Ca(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Aethylester C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp: 221°. D<sup>0</sup>: 0,9491 (BÉHAL). Kp: 222° bis 225° (TIEMANN).

Nitrosocampholenolid C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. a) *Cöruleoderivat*. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. NO<sub>2</sub> in  $\beta$ -Campholensäure und Kochen des Productes mit einer conc. Lösung von KHCO<sub>3</sub> (BÉHAL, BLAISE, *Bl.* [3] 15, 26). — Dünne blaue Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 134,5°. Indifferent. Wandelt sich in Alkohol gelöst am Licht in das Leukoderivat um. Sehr leicht löslich in Alkohol, CHCl<sub>3</sub> und Benzol.

b) *Leukoderivat*. Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung des Cöruleoderivates in diffusum Licht (B., B.). — Farbloses Pulver. Unlöslich in kaltem Alkohol, CHCl<sub>3</sub>, Benzol u. s. w. Gelt in der Hitze in das Cöruleoderivat über.

\*Nitrocampholensäure C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (S. 534) und \*Amidocampholensäure C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (S. 534) sind Derivate des Oxydihydrocampholensäure-Lactons. Siehe daher *Spl.*, S. 251.

4) \**Fencholensäure* (S. 534). Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Fencholensäure von WALLACH ist ein Gemisch zweier Säuren ( $\alpha$  und  $\beta$ ) (s. u.), da beim Kochen von Fenchonoxim mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholennitril entstehen (COCKBURN, *Soc.* 75, 501). Aus der WALLACH'schen Säure wurde mit Salzsäure und Methylalkohol Hydrochlorfencholensäuremethylester C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl, mit Kaliumhypobromit ein Bromlacton C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br (Schmelzp.: 56°) dargestellt (WALLACH, *A.* 300, 312).

a)  $\alpha$ -*Säure*. *Darst.* Das Amid vom Schmelzp.: 113—114° (durch Hydrolyse des rohen Nitrils aus Fenchonoxim) wird verseift, wozu 14-tägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge nötig ist (COCKBURN, *Soc.* 75, 506). — Dickes, farbloses Oel. Kp: 254—256°. Kp<sub>12</sub>: 136—138°. D<sup>10</sup>: 1,0069.  $[\alpha]_D^{20}$ : +30,73°. Bildet mit HBr ein Additionsproduct vom Schmelzp.: 96—100°. — (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 4H<sub>2</sub>O. Krystallinisch.

b)  $\beta$ -*Säure*. *Darst.* Das rohe Nitril (aus Fenchonoxim) wird mit alkoholischer Kalilauge 2 $\frac{1}{2}$  Tage gekocht; es ist dann nur das  $\beta$ -Fencholennitril zur Säure verseift, während das  $\alpha$ -Nitril in  $\alpha$ -Fencholensäureamid verwandelt ist (COCKBURN, *Soc.* 75, 503). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 72—73°. Kp<sub>12</sub>: 140,5—141,5°. Kp<sub>760</sub>: 259—260°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Eisessig.  $[\alpha]_D^{20}$ : +19,64° in alkoholischer Lösung. Addirt nicht HBr. — (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 3H<sub>2</sub>O. Kleine Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 7H<sub>2</sub>O. Platten. — (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Additionsproduct C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von  $\beta$ -Fencholensäure in Petroleumäther mit Brom (COCKBURN, *Soc.* 75, 506). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in NaOH.

Fencholensäuremethylester C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylatlösung auf Hydrochlorfencholensäuremethylester (WALLACH, *A.* 300, 307). — Geraniumartig riechendes Oel. Kp<sub>13</sub>: 97—98°.

5) \**Geraniumsäure*, 2,6-Dimethyltoldiën(2,6)-Säure(S) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>):CH·CO<sub>2</sub>H (S. 534). *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. d.) mit alkoholischem Kali (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 804; TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2718). Aus Oxydhydrogeraniumsäure beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 393). Entsteht in kleiner Menge bei Oxydation von Linalool mit KMnO<sub>4</sub> in neutraler Lösung (B.). — Oel. Kp<sub>15</sub>: 157,5—159,5°. D<sup>10</sup>: 0,964. D<sub>20</sub>: 1,48362 (TIEMANN, *B.* 31, 827). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft in 2,6-Dimethylheptadiën(2,6) (s. S. 29)

und  $CO_2$ . Wandelt sich beim Eintragen in unter  $0^\circ$  abgekühlte 70%ige Schwefelsäure in Isogeraniumsäure (s. u.) um (T., S.; HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75 062, *Frdd.* III, 891). Geht bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol in Citronensäure (S. 204—205) über (TIEMANN, B. 31, 2899). — Ba.  $\bar{A}_2$ .

Aethylester  $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen des Oxydihydrogeraniumsäureäthylesters mit Eisessig und wenig  $ZnCl_2$  (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 393). — Flüssig. Kp.: 110—120°.

6) **Isogeraniumsäure, 1, 3, 3 - Trimethylcyclohexen (1) - Carbonsäure (2)**  
 $(CH_3)_2C < \begin{matrix} C(CO_2H) \\ CH_2 \end{matrix} : C(CH_3) > CH_2$  (TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 881). B. Beim Schütteln von Geraniumsäure mit Schwefelsäure von 65—70% (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2725; D.R.P. 75 062, *Frdd.* III, 891). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (TIEMANN, B. 31, 828). Kp.: 138°. Siedet auch an der Luft unzersetzt. Schwer löslich in heissem Wasser.  $KMnO_4$  erzeugt Dihydroxydihydroisogeraniumsäure  $C_{10}H_{18}O_4$ . Wird durch Permanganat in der Kälte und dann durch Chromsäuregemisch in der Wärme zu Isogeronsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  oxydirt (Constitutionsbeweis). Durch stärkere Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht neben Oxalsäure  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure (Schmelzp.: 85°) und  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure (Schmelzp.: 140—141°) (T., SCH.). — Ag.  $C_{10}H_{15}O_2$ .

### 7) **Camphorensäure und Campholid.**

Camphorensäure. B. Bei allmählichem Eintragen von 500 g Natriumamalgam (mit 4% Natrium) in ein kochendes Gemisch aus 50 g Bromcamphorensäure (s. u.) und 200 ccm Wasser (FORSTER, Soc. 69, 52). Man fällt durch verdünnte  $H_2SO_4$ . — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Sublimirbar. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,184 g in 25 ccm  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D$ : 179,4°. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Campholid (s. u.). Brom erzeugt  $\beta$ -Mono- und viel Dibromcampholid. — Na.  $\bar{A}$ . Seideglänzende Nadeln. Außerst löslich in Wasser.

Methylester. Oel. Kp: 215° (F.).

Anhydrid  $C_{20}H_{30}O_3$ . B. Man vermischt 5 g Camphorensäure mit 7,5 g  $PCl_5$  und giesst die erhaltene Flüssigkeit auf gepulvertes Ammoniumcarbonat (FORSTER, Soc. 69, 53). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Bromcamphorensäure  $C_{10}H_{15}O_2Br = \begin{matrix} (CH_3)_2C & \text{---} & CBr:CH \\ & & | \\ & & CH_3 \end{matrix} \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (?). B. Bei allmäh-

lichem Eintragen von Zinkstaub und conc.  $NH_3$  in ein heiss gehaltenes Gemisch aus 50 g Dibromcampholid (s. S. 216) und 100 ccm Alkohol (FORSTER, Soc. 69, 46). Sobald die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt man die abgessene Lösung mit Wasser und fällt durch verdünnte  $H_2SO_4$ . — Bei der Einwirkung von Silber-Nitrat, -Acetat oder -Oxyd auf  $\alpha$ -Dibromcampher (LAPWORTH, P. Ch. S. Nr. 212). — Sechsheitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Für die Lösung von 1,006 g in 25 ccm  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D$ : 144,1°; für die Lösung von 0,785 g in 25 ccm Benzol ist  $[\alpha]_D$ : 161,3°. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Säure  $C_{10}H_{16}O_6$ . Löst sich in Vitriolöl, dabei in das isomere  $\alpha$ -Bromcampholid übergehend. Wird von Natriumamalgam in Camphorensäure umgewandelt. —  $Ba(C_{10}H_{14}O_2Br)_2 + 2H_2O$ . Glänzende Tafeln und Warzen. —  $Zn \cdot \bar{A}_2 + C_{10}H_{15}O_2Br$ . Nadelchen (aus Aceton). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Ag.  $\bar{A}$ . Niederschlag. Glänzende Nadeln (aus Alkohol).

Methylester  $C_{11}H_{17}O_2Br = C_{10}H_{14}BrO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 255° (F.).

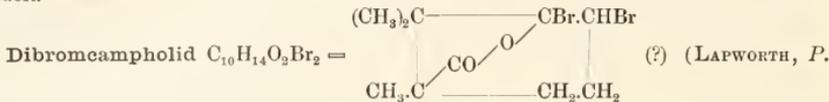
Campholid  $C_{10}H_{16}O_2$ . B. Beim Auflösen von 1 Thl. Camphorensäure  $C_{10}H_{16}O_2$  in 5 Thln. Vitriolöl (FORSTER, Soc. 69, 56). Man fällt durch Wasser. — Campherartig riechende Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 176—177°. Außerst flüchtig, sublimirt leicht in Farrenkraut ähnlichen Gebilden. Für die Lösung von 1,001 g in 25 ccm  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D$ : 27,4°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Säure  $C_{10}H_{16}O_3$ . B. Beim Behandeln von Campholid (s. o.) mit alkoholischem Kali (FORSTER, Soc. 69, 57). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 179° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. —  $Ba(C_{10}H_{17}O_3)_2$ . Schuppen.

Bromcampholid  $C_{10}H_{15}O_2Br$ .  $\alpha$ -Derivat. B. Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Bromcamphorensäure in 5 Thle. Vitriolöl (FORSTER, Soc. 69, 50). Man fällt durch viel Wasser. — Glänzende Tafeln oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von

0,955 g in 25 cem  $\text{CHCl}_3$  ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 10,9°. Unlöslich in kalten Alkalien. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

$\beta$ -Derivat. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Camphorensäure in  $\text{CHCl}_3$  (FORSTER, *Soc.* 69, 54). — Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 62°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeusserst löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,018 g in 25 cem  $\text{CHCl}_3$  ist  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,5° und für die Lösung von 0,881 g in 25 cem Benzol: —21,2°. Wird von Zinkstaub und alkoholischem  $\text{NH}_3$  in Camphorensäure zurückverwandelt.



*Ch. S.* Nr. 212). *B.* Beim Uebergiessen von 100 g  $\alpha$ -Dibromcampher mit 200 cem höchst conc.  $\text{HNO}_3$  (FORSTER, *Soc.* 69, 41). Man fällt nach beendeter Reaction mit viel Wasser, wäscht das gefällte Oel mit Wasser und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Rhombische Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 152°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Für die Lösung von 1,027 g in 25 cem  $\text{CHCl}_3$  ist  $[\alpha]_D^{20}$ : +64,5°. Wird von Benzoylchlorid und Phenylhydrazin nicht angegriffen. Beim Kochen mit Aetznatron entsteht zunächst das Anhydrid einer Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  und dann diese Säure selbst. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dibromcampholid mit Zinkstaub und  $\text{NH}_3$  entsteht Bromcamphorensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$ .

8) *Pulegensäure.* a)  $\alpha$ -Säure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . *B.* Man tröpfelt allmählich Pulegondibromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$  (dargestellt aus 90 g Pulegon, gelöst in Eisessig, und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung) in die Lösung von 45 g Natrium in 500 cem Holzgeist ein und kocht 4 Stunden lang (WALLACH, *A.* 289, 350). — Flüssig.  $\text{Kp}_{15}$ : 150—155° (fast unzersetzt).  $D^{19}$ : 1,007.  $n_D^{19}$ : 1,48071. Mit  $\text{HCl}$  + Holzgeist entsteht Hydrochlorpulegensäure-Methylester. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_8$ . Bei der Oxydation entstehen Aceton, ein Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  u. A. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2$ . Niederschlag.

Methylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}_{10}$ : 89—90° (WALLACH, *A.* 300, 260).

b)  $\beta$ -Säure. *B.* Beim Kochen von Hydrochlorpulegensäuremethylester mit alkoholischem KOH neben dem schwer verseifbaren Pulegensäuremethylester und einer Oxyssäure (WALLACH, *A.* 300, 261). —  $\text{Kp}_{15}$ : 145—147°.  $\text{Kp}$ : 256—260°.  $D^{21}$ : 0,9955.  $n_D^{21}$ : 1,47517.

## 9. \* Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (S. 534).

1. \* *Undekolsäure*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 534). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von roher Bromundekylensäure (dargestellt aus Undekylsäuredibromid und alkoholischem Kali) mit alkoholischem Kali auf 180° (KRAFFT, *B.* 29, 2233). Beim Erhitzen von Dehydroundekylensäure (s. u. Nr. 2) mit alkoholischer Kalilauge (oder conc. wässriger) auf 180° (K.R.). — *Darst.* Durch 10stdg. Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Undekylsäuredibromid mit 8 Thln. höchst conc. wässriger Kalilauge (WELANDER, *B.* 28, 1448). —  $\text{Kp}_{15}$ : 177°. Molekulare Verbrennungswärme: 1538,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Mit Vitriolöl entsteht Undekanonensäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Aethylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Oel.  $\text{Kp}_{49}$ : 197° (WELANDER). *S.* 534, *Z.* 25 v. u. *stalt.*: „*B.* 202“ *lies:* „*A.* 202“.

3) *Dehydroundekylensäure*  $\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Destilliren von, bei 100° getrocknetem, bromundekylensäurem Kalium bei 12 mm und 250° (KRAFFT, *B.* 29, 2234). — Entsteht neben Bromundekylensäure bei 12stdg. gelindem Erwärmen und dann 12stdg. Kochen von 1 Thl. Undekylsäuredibromid mit 1 Thl. KOH, gelöst in 6 Thln. Alkohol (K.R.). Man trennt die Säuren durch Destillation im Vacuum. — Grosse Blätter. Schmelzp.: 42,7—42,9°.  $\text{Kp}_{15}$ : 175°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Sebacinsäure. Wandelt sich mit conc. Kalilauge bei 180° in Undekolsäure (s. o.) um.

Aethylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bei 110° (KRAFFT, *B.* 29, 2237). — Oel.  $\text{Kp}_{15}$ : 145°. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2 + \text{AgNO}_3$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Glänzende Blättchen.

12. \* *Palmitolsäure* (S. 534)  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (BODENSTEIN, *B.* 27, 3402). Schmelzp.: 47°.  $\text{Kp}_{15}$ : 240° (i. D.) (B.). — Mit Vitriolöl entsteht Keto-palmitinsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$  (S. 251).

14. \* Säuren  $C_{18}H_{32}O_2$  (S. 535—536).

1) \* *Stearolsäure*  $C_8H_{17} \cdot C : C(CH_2)_7 \cdot CO_2H$  (S. 535). B. Bei 2-stdg. Erhitzen nahezu bis zum Sieden von 12-Chlor-9-Ketostearinsäure (S. 252) gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub (+ wenig HCl) (BEHREND, B. 28, 2249). — Molekulare Verbrennungswärme: 2628,9 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 416). Beim {Schmelzen mit Kali} entstehen Essigsäure, Hypogärsäure und dann Myristinsäure  $C_{14}H_{26}O_2$  {MARASSE, B. 2, 359; } BODENSTEIN, B. 27, 3398}. Vitriolöl erzeugt Ketostearinsäure  $C_{18}H_{34}O_3$ .

2 u. 3) *Linolsäure (Hanfölsäure, Leinölsäure)* (S. 535).

\*Tetrabromid  $C_{10}H_{18}O_2Br_4$  (S. 535). Schmelzp.: 113,4° (HEHNER, MITCHELL, C. 1899 I, 382). Löslichkeit in Petroläther: FARNSTEINER, C. 1899 I, 547.

4) \* *Säure*  $C_{18}H_{32}O_2$  (S. 536) von KRAFFT (B. 21, 2732). B. Dieselbe (?) Säure entsteht bei der Destillation im Vacuum von Ricinelaidsäure (MANGOLD, M. 15, 309). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Aether, wenig in Alkohol. —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Niederschlag.

Tetrabromid  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ . Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81° (MANGOLD).

14a. *Eikosinsäure*  $C_{20}H_{38}O_2$ . B. Beim Erhitzen des Bromadditionsproduktes der Eikosensäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf 175° (BODENSTEIN, B. 27, 3404). — Schmelzp.: 69°.  $Kp_{15}$ : 270°.

15. \* *Behenolsäure*  $C_{22}H_{40}O_2 = C_8H_{17} \cdot C : C(CH_2)_{11} \cdot CO_2H$  (S. 536). — Beim Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Eikosensäure  $C_{20}H_{38}O_2$  und dann Stearinsäure (BODENSTEIN, B. 27, 3403). Beim Stehen mit Vitriolöl wird Ketobehensäure  $C_{22}H_{42}O_3$  gebildet (BARUCH, B. 27, 176). {Giebt mit rauchender  $HNO_3$  Dioxybehensäure  $C_{22}H_{40}O_4$ , Brassylsäure  $C_{13}H_{24}O_4$ ,} Pelargonsäure, Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  und  $CO_2$  (GROSSMANN, B. 26, 641).

D. \* Säuren  $C_nH_{2n-6}O_2$  (S. 536—537).2. \* Säuren  $C_8H_{10}O_2$  (S. 536).

2) *Hydrotropilidencarbonsäure, Cycloheptadiëncarbonsäure*  $C_7H_8 \cdot CO_2H$  (vgl. WILLSTÄTTER, B. 31, 1546). B. Beim Einkochen von 0,5 g Methylhydroecgonindihylester-Jodmethylat mit 0,5 g Wasser und 1 g Natronlauge (1:1) (WILLSTÄTTER, B. 30, 719).  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3J + H_2O = C_8H_{10}O_2 + N(CH_3)_3 + C_2H_5OH + HJ$ . — Lange, glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 74—75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Nimmt leicht 4 Atome Brom auf. Wird durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in Cycloheptancarbonsäure übergeführt (WILLSTÄTTER, B. 31, 2503). — Ag.Ä. Lange, glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3) *Isophenyllessigsäuremonohydrobromid (Bromcycloheptadiëncarbonsäure)*  $C_8H_8O_2Br = C_7H_8Br \cdot CO_2H$ . B. Beim Lösen von Isophenyllessigsäure in 4 Thln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (BUCHNER, B. 30, 636). — Krystalle aus Aether + Ligroin. Schmelzp.: 127°. Die Lösung in überschüssiger Soda entfärbt  $KMnO_4$  sofort.

3. \* Säuren  $C_9H_{12}O_2$  (S. 536—537).

1) \*  *$\beta$ -Camphylsäure* (S. 536 Z. 5 v. u.). B. Entsteht neben der  $\alpha$ -Camphylsäure beim Schmelzen von Sulfoamphylsäure mit Kali. Durch Digestion der Chlordinhydro- $\beta$ -Camphylsäure (S. 212) mit alkoholischem Kali (PERKIN, Soc. 73, 826). — Schmelzp.: 103—105°. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes verliert bei 80° kein  $NH_3$ . (Trennung von der isomeren Säure.)

S. 536 Z. 5 v. u. statt: „sulphocamphersäurem“ lies: „sulfoamphylsäurem“.

2)  *$\alpha$ -Camphylsäure (= Verbindung  $C_9H_{12}O_2$ , S. 537, Z. 6 v. o.). B. Beim Schmelzen von sulfoamphylsäurem Kalium (mit 2 Thln.) Aetzkali (KACHLER, A. 169, 183). — Monokline (ZEPHAROVICH, J. 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Brom erzeugt eine bei 178° schmelzende Säure  $C_9H_{11}O_2Br_3$  (PERKIN, P. Ch. S. Nr. 147, 24). Reagiert nicht mit Acetylchlorid.*

4. \* Säuren  $C_{10}H_{14}O_2$  (S. 537).

2) *Dehydrocamphenylsäure*. B. Aus Camphenylsäure beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  (MAJEWSKI, WAGNER, *Z.* 29, 124; *C.* 1897 I, 1056). — Rhomboëdrische Tafeln aus Aether und Benzol. Schmelzp.: 147,5—148°. Löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Entfärbt  $KMnO_4$  selbst bei längerem Stehen nicht.

Eine mit der vorstehenden Dehydrocamphenylsäure wahrscheinlich identische Verbindung entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Producten bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter  $HNO_3$  (JAGELKI, *B.* 32, 1498). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°.  $Kp_{12}$ : 145°. Unlöslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdampf. Ungesättigt.

4 a. *Anhydrofenchocarbonsäure*  $C_{11}H_{16}O_2$ . B. Durch Destillation von Fenchocarbonsäure (WALLACH, *A.* 300, 298). — Schmelzp.: 173—174° (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 175° (aus Aceton). Mit Wasserdampf flüchtig.  $Kp$ : 275—277°. ( $C_{11}H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Pb. Unlöslich in Aether. —  $C_{11}H_{15}O_2Ag$ .

4 b. *Citrylidenessigsäure, 2,6-Dimethyl-Dekatrien(2,6,8)-Säure(10)*  $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.CO_2H$ . Aethylester  $C_{14}H_{22}O_2 = C_{12}H_{17}O_2.C_2H_5$ . B. Citral wird mit Malonsäuremonoäthylester und Pyridin auf 95—100° erhitzt (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 416). — Pseudojononartig riechendes Oel.  $Kp_{24}$ : 160—162°.

6. \* Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  (S. 537).

\* Säure  $C_{18}H_{30}O_2.Br_6$  (Linolensäurehexabromid) (S. 537). Schmelzp.: 180—181° (HEHNER, MITCHELL, *C.* 1899 I, 382). Die aus dem Hexabromid durch Zn und HCl erhaltene Linolensäure regeneriert nur 46—50% Hexabromid.

E. Säuren  $C_nH_{2n-8}O_2$ .Säuren  $C_8H_8O_2$ .

Cycloheptatriëncarbonsäuren sind die p-Methylendihydrobenzoësäuren und Isophenyllessigsäuren, vgl. Bd. II S. 1355—1356 und Spl. dazu!

## X. \* Säuren mit drei Atomen Sauerstoff (S. 537—629).

A. \* Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren)  $C_nH_{2n}O_3$ 

(S. 537—580).

$\beta$ -Oxysäuren entstehen in kleiner Menge beim Kochen von  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren  $R.CH:CH.CH_2.COOH$  mit Natronlauge von 10% (FITTIG, *A.* 283, 58).

Anhydride der  $\gamma$ -Oxysäuren entstehen beim Behandeln der Anhydride der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam (FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1192).

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Alkyloxysäureestern aus Natriumalkylaten und  $\alpha$ -Bromfettsäureestern vgl.: BISCHOFF, *B.* 32, 1955.

Bei der *Elektrolyse* conc. wässriger Lösungen der  $\alpha$ -Oxysäuren entstehen Aldehyde oder Ketone, bei stärkerer Verdünnung tritt weiterer Zerfall der Moleküle bis zu CO ein (MILLER, HOFER, *B.* 27, 463; WALKER, *Soc.* 69, 1279).

Die  $\beta$ -Oxysäuren *destillieren* zum grössten Theile unzersetzt. Ein kleiner Theil derselben zerfällt dabei in eine  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure:  $R.CH:CH.COOH$  und ein noch kleinerer in eine  $\beta\gamma$ -Säure:  $R.CH:CH.CH_2.COOH$  (FITTIG, *A.* 283, 60). — Durch *Kochen mit Natronlauge* von 10% entstehen aus den  $\beta$ -Oxysäuren die ungesättigten  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Säuren etwa in gleicher Menge.

Bei der *Einwirkung von Halogenalkylen* auf Silbersalze von Oxysäuren entstehen nicht nur die Ester der Oxysäuren, sondern auch die Ester der Alkoxysäuren. Letztere werden auch durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Ester der Oxysäuren in Gegenwart von Silberoxyd erhalten (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 153).

I. \* *Kohlensäure*  $CH_2O_3 = CO(OH)_2$  (S. 541—546). Aus  $CO_2$  und  $H_2O$  entsteht durch dunkle elektrische Entladung Ameisensäure (LOSANITSCH, JOVITSCHTSCH, *B.* 30, 136):  $CO_2 + H_2O = H.CO_2H + O$ . Auf gleiche Weise entsteht aus  $CO_2$  und  $CH_4$  Acetaldehyd.

\* **Monomethylester**  $C_2H_4O_3 = HO.CO.OCH_3$  (S. 541). *B.* Aus flüss.  $CO_2$  und absolutem Methylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3001). — Bildet bei  $-79^\circ$  eine gallertartige Masse, die bei  $-57^\circ$  bis  $-60^\circ$  schmilzt. —  $Mg.C_2H_5O_6 = Mg(O.CO.O.CH_3)_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $CO_2$  in die methylalkoholische Lösung von Magnesiummethyleat (SZARVASY, *B.* 30, 1836). Weisses, amorphes Pulver. Leicht löslich in Methylalkohol. Gibt mit Wasser Magnesiumhydrocarbonat und Methylalkohol. Wird von  $SO_2$  in methylschweflige-saures Mg übergeführt.

\* **Dimethylester**  $C_3H_6O_3 = CO_3(CH_3)_2$  (S. 541). *Kp.*:  $89,70^\circ$ . Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUROW, *J.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586.

\* **Monoäthylester**  $C_3H_6O_3 = HO.CO.O.C_2H_5$  (S. 542). *B.* Aus flüssiger  $CO_2$  und absolutem Äthylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3001). — Erstarrt bei  $-63^\circ$  bis  $-67^\circ$ ; schmilzt bei  $-61^\circ$  bis  $-57^\circ$ .

\* **Diäthylester**  $C_5H_{10}O_3 = CO_3(C_2H_5)_2$  (S. 542). *B.* Als Nebenproduct der Einwirkung von Dibromalonsäureester auf Natriumäthylat (CURTISS, *Am.* 19, 697). — *Kp.*:  $127^\circ$  bis  $129^\circ$  (C.). *Kp.*:  $125,74^\circ$  (L.). Spezifische Wärme, latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] 15, 47; *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUROW, *J.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Dielectricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310. —  $N_2H_4$  erzeugt bei  $100^\circ$  Carbohydrazid  $CO(NH_2)_2$ .

**Monopropylester**  $C_4H_8O_3 = HO.CO.O.C_3H_7$ . *B.* Aus flüssiger  $CO_2$  und absolutem Propylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3001). — Erstarrt bei  $-51^\circ$ . Schmelzp.:  $-50^\circ$ .

**Monotertiärbutylester**  $C_5H_{10}O_3 = HO.CO.O.C(CH_3)_3$ . *B.* Aus flüssiger  $CO_2$  und absolutem tertiärem Butylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3001). — Erstarrt bei  $-36^\circ$ . Schmelzp.:  $-15^\circ$  bis  $-10^\circ$ .

**Monoamylester**  $C_6H_{12}O_3 = HO.CO.O.C_5H_{11}$ . *B.* Aus flüssiger  $CO_2$  und absolutem Amylalkohol (H., S.). — Erstarrt bei  $-72^\circ$  porzellanartig. Schmelzp.:  $-60^\circ$ .

\* **Aethylenester**  $C_3H_4O_3 = CO_3C_2H_4$  (S. 543). *Darst.* Man überschiebt 23 g  $COCl_2$  mit 20 g Glykol und lässt 30 Stunden stehen (VORLÄNDER, *A.* 280, 187). — *Kp.*:  $152^\circ$ . *Kp.*:  $288^\circ$  (V.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$ , Essigester, Benzol und in warmem Aether; schwer in kaltem Aether,  $CS_2$  und Ligroin. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender  $HBr$  in  $CO_2$  und Aethylenbromid.

**Carboxäthylester der Aethylnitrosäure**  $C_5H_8O_5N_2 = CH_3.C(NO_2).N.O.CO_2C_2H_5$ . *B.* Aus Chlorkohlensäureester durch Einwirkung auf Aethylnitrosäure (JONES, *Am.* 20, 24), sowie auf Natriumnitroäthan (NEF, *B.* 29, 1222). — Hellgelbes Oel. *Kp.*:  $143-144^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

\* **Kohlenoxyd**  $CO$  (S. 543). *B.* Bei Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Chloroform (THEILE, DENT, *A.* 302, 273). Aus Ameisensäure bei  $150-160^\circ$ , aus Ameisensäureäthylester und -amylester bei  $300^\circ$ , aus Oxalsäurediäthylester bei  $200-250^\circ$ , aus Benzoin bei  $280^\circ$  (ENGLER, GRIMM, *B.* 30, 2921). — *Darst.* Aus Cyankalium und Schwefelsäure: WADE, PANTING, *Soc.* 73, 257. — Zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart der Oxyde des Eisens, Nickels oder Kobalts allmählich in Kohlendioxyd und Kohlenstoff (BOUDOUARD, *C. r.* 128, 98, 307, 822, 1522). Die Umsetzung zwischen  $CO$  und Wasser unter Bildung von  $CO_2$  beginnt schon zwischen  $250$  u.  $300^\circ$  (E., G.). Aus  $CO$  und  $H_2O$  entsteht durch dunkle elektrische Entladung Ameisensäure und aus  $CO$  und  $H_2$  Formaldehyd; auf gleiche Weise entsteht mit  $NH_3$  Formamid (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 138). Aus  $CH_4$  und  $CO$  entsteht durch dunkle elektrische Entladung zunächst Acetaldehyd. Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von  $N$  und  $H$ : BERTHELOT, *C. r.* 126, 610. Elektromotorische Wirksamkeit: HOEPER, *Z. a. Ch.* 20, 419. Kleine Mengen Kohlenoxyd im Gemisch mit grossen Luftmengen scheinen sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $CO_2$  zu verwandeln (POTAIN, DROUIN, *C. r.* 126, 939). Sideroxyd wird bei  $60^\circ$ , Kupferoxyd bei  $300^\circ$  von Kohlenoxyd vollständig desoxydirt, indem das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd übergeht (SCHLAGDENHAUFEN, PAGEL, *C. r.* 128, 309). Verbindet sich mit Platin und Palladium (HARBECK, LUNGE, *Z. a. Ch.* 16, 58; v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 27, 436, 439).

Nachweis von  $CO$  in der Luft. Man leitet durch eine Lösung von Palladiumchlorür, welche in 10 cem 1 mg Chlorür und 2 Tropfen Salzsäure enthält;  $CO$  scheidet daraus schwarzes, metallisches Palladium ab (POTAIN, DROUIN, *C. r.* 126, 938).

Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft: vgl. GAUTIER, *C. r.* 128, 487.

\* **Kohlenoxydnickel**  $Ni(CO)_4$  (S. 545). *B.* Bei allmählichem Eintragen von Oxal-ester in das auf  $90^\circ$  erwärmte, mit Ligroin Übergossene Gemisch aus trockenem gepulvertem  $NiCl_2$  (oder  $NiBr_2$ ) und Natrium (FREY, *B.* 28, 2513).

\* **Chlorkohlenoxyd**  $COCl_2$  (S. 546). *Darst.* Man tröpfelt 120 cem rauchende Schwefelsäure (von  $60\%$   $SO_3$ ) in 100 cem lebhaft siedenden Tetrachlorkohlenstoff (ERDMANN, *B.* 26,

1993). — Einwirkung auf  $\text{PH}_3$ : HÖCHSTER FARBW. D.R.P. 89599; B. 29 Ref., 1195. Beim Erhitzen mit  $\text{PBr}_3$  auf  $150^\circ$  entstehen  $\text{COClBr}$  und  $\text{COBr}_2$ . Dient in der Farbstofftechnik (KERN, CARO) zur Darstellung wichtiger Zwischenproducte (z. B. Tetramethyldiaminobenzophenon), vgl. *Frtd.* I, 71 ff. Einwirkung auf Hydroxylamin: HANTZSCH, SAUER, A. 299, 85 ff.

S. 546, Z. 14 v. o. statt: „991“ lies: „990“.

\* **Bromkohlenoxyd**  $\text{COBr}_2$  (S. 546). (Vgl. auch BROCHET, *Bl.* [3] 17, 224.) Entsteht neben  $\text{COClBr}$  bei 10-stdg. Erhitzen von 17 Thln.  $\text{COCl}_2$  mit 27 Thln.  $\text{PBr}_3$  auf  $150^\circ$  (BESSON, *Bl.* [3] 13, 445; vgl. EMMERLING, B. 13, 873). — Flüssig. Kp:  $63-66^\circ$ . D: 2,48 (B.).

**Carbonylchlorobromid**  $\text{COClBr}$ . B. Entsteht neben  $\text{COBr}_2$  bei 10-stdg. Erhitzen von 17 Thln.  $\text{COCl}_2$  mit 27 Thln.  $\text{PBr}_3$  auf  $150^\circ$  (BESSON, *Bl.* [3] 13, 444). — Flüssig. Kp:  $35-37^\circ$ . D: 1,98.

**2. \* Glykolsäure, Aethanolsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 546—552). V. Ist ein normaler Bestandtheil des Zuckerrohrsaftes, in welchem sie  $75-80\%$  der Gesamt-Acidität bedingt (SHOREY, *Am. Soc.* 21, 45). — B. Bei der elektrolytischen Reduction von Oxalsäure (AVERY, DALES, B. 32, 2236). Das Nitril (s. d.) entsteht aus Formaldehyd und  $\text{CNH}$  (HENRY, J. 1890, 1525). — Molekulare Verbrennungswärme:  $160,0$  Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 210; B. 25 Ref., 857). Kryoskopisches Verhalten: GARELLI, CALTOLARI, R. A. L. [5] 8 II, 68. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Natriumsalzes entstehen Formaldehyd,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und wenig Ameisensäure (MILLER, HOFER, B. 27, 467). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTELOTT, C. r. 126, 687. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 298. — Salze.  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ . B. Aus Glykolsäure und der berechneten Menge  $\text{NH}_3$  im Vacuum (SSABANEJEW, *Z.* 31, 378; C. 1899 II, 32). Beim Eindampfen entsteht das \*saure Salz  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ . — \*  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ . Aus Glykolsäure und überschüssigem  $\text{NH}_3$  (S.). Reagirt sauer.

**l-Amylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3 = \text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; C. 1899 I, 327.

**Aethylenester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{O} < \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{array} > \text{O}$ . B. Bei 3-stdg. Kochen von Mononatriumglykol (dargestellt durch Versetzen von 23 g Natrium, gelöst in 240 g absolutem Alkohol, mit 62 g Aethylenglykol und Verdampfen des Alkohols im Wasserstoffstrom bei  $150^\circ$  mit 122 g Chloressigester und 100 g Benzol (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2944). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $31^\circ$ . Kp<sub>750</sub>:  $214^\circ$ . Kp<sub>25</sub>:  $121^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; schwer in  $\text{CS}_2$  und Ligroin.

**Ester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , vielleicht  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht neben Aethylenglykol und Glykolsäureäthylester aus Mononatriumglykol und Chloressigester (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2943; vgl. HEINTZ, A. 147, 203). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.:  $64^\circ$ . Kp<sub>25</sub>:  $132^\circ$ . Kp<sub>58</sub>:  $155^\circ$ .

**Glykolid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO} \\ \text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2 \end{array}$ . (Die im Hauptwerk als Glykolid beschriebene Verbindung ist Polyglykolid  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_x$ .) B. Beim Erhitzen von Glykolsäure im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $210^\circ$  (HEINTZ, P. 109, 484; ANSCHÜTZ, B. 26, 560). Bei der Destillation von bromessigsaurem Natrium oder von Polyglykolid im Vacuum (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 263).

— Grosse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $86-87^\circ$  (B., W.). Schmelzp.:  $82-83^\circ$  (A.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol und  $\text{CHCl}_3$  (Unterschied von Polyglykolid), sehr leicht in Aceton. Geht beim Erhitzen auf  $120-150^\circ$  für sich oder mit  $\text{ZnCl}_2$  in Polyglykolid über. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Glykolsäure.

\* **Polyglykolid**  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_x$  (= der im Hauptwerk, S. 548, als Glykolid aufgeführten Verbindung). B. Beim Erhitzen von Glykolid für sich oder mit  $\text{ZnCl}_2$  (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 263). Beim Erhitzen von chloressigsaurem Natrium mit Petroleum (Kp:  $150-200^\circ$ ) (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 48). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Geht bei der Destillation im Vacuum in Glykolid über.

\* **Methylätherglykolsäure**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 548). Kp<sub>15-55</sub>:  $126^\circ$  bis  $130^\circ$ . Kp<sub>760</sub>:  $203-204^\circ$  (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 357). Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen Formaldehyd und Ameisensäure (v. MILLER, HOFER, B. 27, 469).

\* **Aethylätherglykolsäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 549). Kp<sub>40</sub>:  $128-130^\circ$  (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 358). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrom entstehen Aethylalkohol und Dioxyacetondäthyläther  $\text{CO}(\text{CH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

\* **Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 549). Kp:  $158,4^\circ$ .

**2-Methobutylätherglykolsäure-Methobutylester** C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

a) Inactiver Ester der activen Aethersäure. Kp: 249—251°. D<sup>19</sup>: 0,917. [α]<sub>D</sub>: 2,48° (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 13, 463).

b) Activer Ester der inactiven Aethersäure. Kp: 254—255°. D<sup>15,5</sup>: 0,923. [α]<sub>D</sub>: 0,78° (G., G.).

c) Activer Ester der activen Säure. Kp: 249—251°. D<sup>20</sup>: 0,922. [α]<sub>D</sub>: 3,02° (G., G.).

\* **Diglykoläthylensäure** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H *ist im Hptv. Bd. I, S. 803 sub Nr. 7 beschrieben.*

**Chlorcarbonat** (Chlorformiat) des Glykolsäureäthylesters C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl = ClCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Stark riechende Flüssigkeit. Kp<sub>50</sub>: 113°. Kp<sub>717</sub>: 182—183° unter geringer Zersetzung (THIELE, DENT, A. 302, 262).

**α-Oximinopropionglykolsäure** C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N + x.H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.O.CO.C(CH<sub>3</sub>):N.OH + x.H<sub>2</sub>O. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen einer conc. Lösung von 8 Thln. NaNO<sub>2</sub> in 10 Thln. Tetrinsäure (s. S. 254), übergossen mit 20 Thln. Wasser (WOLFF, A. 288, 31). Bei allmählichem Einleiten, unter Umschütteln, von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Tetrinsäure, welche in 6 Thln. Wasser suspendirt ist (W.). Beim Kochen von Nitrosotetrinsäure mit Natriumacetat (W.) — Prismen, Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165° (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, löslich in conc. HNO<sub>3</sub> mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykolsäure und α-Oximinopropionsäure. Beim Erwärmen mit conc. NH<sub>3</sub> entstehen Glykolsäure und α-Oximinopropionsäureamid. — Na.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O. Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N. Nadeln. Glänzende Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser.

**Acetylderivat** C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>:NO.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. *B.* Aus α-Oximinopropionglykolsäure und Essigsäureanhydrid (W., A. 288, 34). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 105°.

**Anhydrid** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = CO <  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \\ \text{O.N:C(CH}_3\text{).CO} \end{array}$  (?) *B.* Beim Schütteln von 5 g Tetrinsäure, suspendirt in 10 cc Wasser, mit einer conc. Lösung von 4,5 g NaNO<sub>2</sub> (W., A. 288, 36). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich gegen 70°. Leicht löslich in conc. Säuren. Wird durch Wasser in α-Oximinopropionglykolsäure übergeführt.

\* **Diglykolsäure** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O (S. 550).

**Dimethylester** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (ANSCHÜTZ, BIERNAX, A. 273, 65). — Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 36°.

\* **Diäthylester** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 551). Kp<sub>12</sub>: 130° (unzersetzt) (A., B.). **Chlorid** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> = O(CH<sub>2</sub>.COCl)<sub>2</sub>. *B.* Aus Diglykolsäure und 2 Mol.-Gew. PCl<sub>5</sub> (A., B., A. 273, 64). — Stark lichtbrechendes Oel. Kp<sub>12</sub>: 116°.

\* **Anhydrid** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> = O <  $\begin{array}{c} \text{CH}_2, \text{CO} \\ \text{CH}_2, \text{CO} \end{array}$  > O (S. 551). *B.* Aus Diglykolsäure und 1 Mol.-Gew. PCl<sub>5</sub> (A., B.). — Kp: 240—241°.

\* **Dichlorglykolsäure** C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> = HO.CO.CCl<sub>2</sub>.OH (S. 551). Der Dimethylester giebt mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung ein krystallinisches Product (salzsaures Diamidoxalsäureester?), das sich beim Aufbewahren spaltet in NH<sub>4</sub>Cl und den ebenfalls unbeständigen salzsauren Imidoxalsäureester. Bei Gegenwart von Alkoholen entstehen aus dem Dichlorester durch NH<sub>3</sub> die Halb-ortho-Oxalsäureester R.CO<sub>2</sub>.C(O.R). Anilin liefert in der Kälte Dianilido-, in der Wärme Halbphenylimido-Ester, R.CO<sub>2</sub>.C(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.OR bzw. R.CO<sub>2</sub>.C(N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OR (ANSCHÜTZ, STIEPEL, A. 306, 6). Durch Umsetzung der Ester mit Natriummalonsäureester können die beiden Cl-Atome gegen den Rest [CNa(CO<sub>2</sub>.R)]<sub>2</sub> ausgetauscht werden (ANSCHÜTZ, CLARKE, A. 306, 28).

**Dichlorglykolsäureäthylesterchlorid** (?) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> = Cl.CO.CCl<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Durch Schütteln von Aethoxyltrichloräthylen mit trockenem Sauerstoff (HENRY, R. 18, 215; C. 1899 I, 587). — Farblose Flüssigkeit. Kp: ca. 140°. Giebt mit Wasser Oxalsäure.

## 2. \*Oxypropionsäuren; Propanolsäuren C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (S. 552—560).

1) \* **α-Oxypropionsäure; gewöhnliche, inactive Aethylenmilchsäure** CH<sub>3</sub>.CH(OH).CO<sub>2</sub>H (S. 552—558). *V.* Im Wein (MÜLLER, *Bl.* [3] 15, 1205, 1210; vgl. BECHAMP, C. r. 54, 1148). — *B.* Ueber die „Milchsäuregährung“ und ihre Erreger vgl.: HUEPPE, C. 1884, 315; KAYSER, C. 1895 I, 92; FREUDENREICH, C. 1897 I, 872; CONRAD, C. 1897 I, 1098. Entsteht neben Aethylenmilchsäure bei 200-stdg. Erhitzen auf 240° von Propylalkohol mit FEHLING'scher Lösung (GAUD, *Bl.* [3] 13, 159). Bei 55-stdg. Erhitzen auf 190° von propionsaurem Kupfer mit Wasser (G.). Aus d-Glykose durch Einwirkung

des Wurzelbacillus (*B. mycoides*) (EMMERLING, *B.* 30, 1870). — Technische Darstellung und Verwendung: CLAPLIN, *C.* 1897 II, 338. Die Milchsäure des Handels ist theils inactiv, theils rechtsdrehend (GADAMER, *Apotheker-Zeitung.* 12, 642).

Die reine Milchsäure krystallisirt. Schmelzp.: 18°.  $Kp_{12}$ : 119°.  $Kp_{0,5-1}$ : 82—85° (KRAFFT, DYES, *B.* 28, 2590). Aeusserst hygroskopisch und zerfliesslich. Flüchtigkeit der Milchsäure und ihres Anhydrids: MÜLLER, *Bl.* [3] 15, 1206. Lösungswärme und Neutralisationswärme in Alkohol: TANATAR, *Ph. Ch.* 27, 172. Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* 1897 II, 936.  $K = 0,00031$  (GOLDSCHMIDT, BÜRKELE, *B.* 32, 364). Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* 66, 398. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 687. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz entstehen neben Milchsäureestern auch Ester der Alkoxypropionsäuren  $CH_3 \cdot CH(OR) \cdot CO_2R$  (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 296). Bei der Gärung von i-milchsaurem Kalk durch Bacillen entsteht linksmilchsaures Calcium.

\* Bestimmung und Nachweis: Zur quantitativen Bestimmung ist das Verfahren von PALM (*S.* 553) nicht brauchbar. Dagegen lässt sich eine solche durch Wägung der Oxalsäure, welche bei der Oxidation mit  $KMnO_4$  entsteht, ausführen (ULZER, SEIDEL, *M.* 18, 138). Bestimmung neben Bernsteinsäure s. d.

Ueber Verwendung in der Färberei vgl. FUCHS, *C.* 1897 I, 1183.

Salze. \* Zinksalz: Verwendung zum Beizen vegetabilischer Gespinnstfasern: C. H. BOEHRINGER SOHN, D.R.P. 91 230; *C.* 1897 I, 1189. —  $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4(C_3H_5O_3) + 3H_2O$  (PURDIE, *Soc.* 63, 1155). —  $SbO(C_3H_5O_3)_2 \cdot NaC_3H_5O_3$  (BOEHRINGER, D.R.P. 98 939; *C.* 1898 II, 1231). — Molybdänmilchsaures Kalium  $MoO_3(C_3H_5O_3K)_2$ . Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 554). —  $Cu(NH_3)_2 \cdot Cl \cdot C_3H_5O_3$ . *Darst.* Wie das analoge Acetat (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* 17, 151). Blaue Krystalle. —  $Cu(NH_3)_2 \cdot Br \cdot C_3H_5O_3$ . Blaue Krystalle (R., W.).

1-Amylester  $C_5H_{16}O_3 = C_3H_5O_3 \cdot C_5H_{11}$ .  $Kp_{11}$ : 92°.  $[\alpha]_D^{20}$ : 2,50° (SIMON, *Bl.* [3] 11, 767).  $Kp_{22}$ : 105° (i. D.).  $D^{20}_4$ : 0,9672.  $[\alpha]_D^{20}$ : 2,64° (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 721).

\* Lactid  $(C_3H_4O_2)_2 = \begin{matrix} CO \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \end{matrix}$  (*S.* 555). *B.* Bei der Destillation von

$\alpha$ -brompropionsaurem Natrium (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 263; *A.* 279, 72). Aus  $\alpha$ -Brompropionsäureanhydrid und  $K_2CO_3$  (B., W., *B.* 27, 2950). — Schmelzp.: 128°.  $Kp_3$ : 142° (B., W.).  $D^{20}_4$ : 0,86179. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 137.

\* Methylläthersäure, Methoxypropionsäure  $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$  (*S.* 555). *b*) Linksdrehende Säure (der Rechtsmilchsäure zugehörig). *B.* Aus der inactiven Säure durch fractionirte Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 865). Aus dem Methyl ester (s. u.) durch Verseifen mittels 10% iger wässriger Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 75, 486). — Oel.  $Kp_{30}$ : 108—110°.  $D^{20}_4$ : 1,0908.  $[\alpha]_D^{20}$ : —75,47° (P., I.). Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* 75, 489. —  $C_4H_7O_3Ag$ . Nadeln (P., I.).

Methylester  $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus d-Milchsäuremethylester,  $CH_3J$  und Silberoxyd (P., I., *Soc.* 75, 485).  $Kp_{22}$ : 45°.  $D^{20}_4$ : 0,9967.  $[\alpha]_D^{20}$ : —95,53°.

Aethylester  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (P., I., *Soc.* 75, 486).  $D^{20}_4$ : 0,9551.  $[\alpha]_D^{20}$ : —90,08°.

\* Aethyläthersäure, Aethoxypropionsäure  $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2H$  (*S.* 555). *a*) \* Inactive (i-) Säure. *B.* Bei der Destillation von Isoäpfelsäure-Aethyläthersäure (TANATAR, *A.* 273, 42). —  $Kp_{63-68}$ : 131—133° ohne Zersetzung (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 75, 487).

*b*) Rechtsdrehende Säure. *B.* Aus der inactiven Säure durch fractionirte Krystallisation des Cinchonidin- oder Morphin-Salzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 863). —  $[\alpha]_D^{12}$ : +56,96°. —  $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $Ag_2C_5H_9O_3$ . Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

*c*) Linksdrehende Säure (der Rechtsmilchsäure zugehörig). *B.* Aus ihrem Aethyl ester (s. u.) durch Verseifung mittels 10% iger wässriger Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 75, 487). — Syrup.  $Kp_{16-19}$ : 105—106°.  $D^{20}_4$ : 1,0395.  $[\alpha]_D^{20}$ : —66,36°. Molekulares Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* 75, 489.

Methylester  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Aethoxypropionsäure und  $CH_3J$  (P., J.). —  $Kp_{10}$ : 40—41°.  $D^{20}_4$ : 0,9610.  $[\alpha]_D^{20}$ : —81,6°.

Aethylester  $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus d-Milchsäureäthylester,  $C_2H_5J$  und Silberoxyd (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 75, 486). —  $Kp_{16-19}$ : 58,5—60°.  $D^{20}_4$ : 0,9355.  $[\alpha]_D^{20}$ : —79,69°.

\* **Propyläthersäuren, Propoxypropionsäuren**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3CH(OC_2H_5).CO_2H$  (S. 555). 1) **Normalpropylderivat**. a) Inactive (i-) Säure. B. Durch Verseifung ihres Propylesters (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 871). —  $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . Tafeln. Ziemlich löslich. —  $Ag.C_6H_{11}O_3$ . Nadeln. Wenig löslich.

Propylester  $C_6H_{12}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$ . B. Aus Natriumpropylat und  $\alpha$ -Brompropionsäurepropylester (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 871). — Kp: 187—188°.

b) Rechtsdrehende Säure. B. Aus der inactiven Säure durch Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 872). —  $[\alpha]_D^{20}$ : 55,63°.

2) \* **Isopropylderivat** (S. 555). B. Der Isopropylester entsteht neben Milchsäureisopropylester aus Isopropyljodid und Silberlactat (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 298). —  $Ca.(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . Kleine Nadeln. —  $Ag.C_6H_{11}O_3$ . Dünne Nadeln. Wenig löslich.

Chlorcarbonat des Milchsäureäthylesters  $C_6H_{12}O_4Cl = Cl.CO.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . Stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>19</sub>: 91°. Kp<sub>714</sub>: 180° (THIELE, DENT, A. 302, 265).

\*  $\beta$ -Chlormilchsäure  $C_4H_7O_3Cl = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$  (S. 556). Beim Kochen der conc. wässrigen Lösung des Natriumsalzes erfolgt Spaltung in Acetaldehyd,  $CO_2$  und NaCl (REISSE, A. 257, 337).

\* **Trichlormilchsäure**  $C_3H_5O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CO_2H + xH_2O$  (S. 556). B. Entsteht neben anderen Körpern bei 60-stdg. Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1000 g Glycerin (D: 1,25) und 50 g Jod (ZAHARIA, *Buletinul*, 4, 134). — Schmelzp.: 124° (wasserfrei) (Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* 27, 596.

Dinitrosodilaktylsäure-Dimethylester  $C_8H_{12}O_7N_2 = O.[C(NO)(CH_3).CO_2.CH_3]_2$ . B. Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Thl.  $\alpha$ -Brompropionsäure-Methylester mit 1 Thl. Holzgeist und 2 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  (LEPERCO, *Bt.* [3] 11, 297). Man gießt in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Holzgeist um. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 64°. Beim Erhitzen mit conc. Barytlösung entstehen  $NH_3$ ,  $NH_3O$ ,  $CO_2$  und Essigsäure.

2) \* **Paramilchsäure, Rechtsmilchsäure, d-Milchsäure**  $CH_3.CH(OH).CO_2H$  (S. 555). B. Das Zink-Ammonium-Doppelsalz der i-Milchsäure lässt sich durch Krystallisation in das Salz der d- und l-Milchsäure spalten (PURDIE, *Soc.* 63, 1144). — Ueber Bildung von Rechts- bzw. Links-Milchsäure aus Zuckerarten durch den Colibacillus vgl.: PÉREZ, C. 1893 I, 518. — Drehungsvermögen der d- und l-milchsauren Salze in wässriger und alkalischer Lösung: PURDIE, WALKER, *Soc.* 67, 630.

Salze (P., W.):  $Mg.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallpulver. Verliert über  $H_2SO_4$   $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Prismen. Verliert bei 100° 3 Mol.  $H_2O$ . — \*  $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Darstellung von reinem Zn-Salz: P., W., *Soc.* 67, 624.  $[\alpha]_D$ : +6,3°. —  $Cd.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. — \*  $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallisiert wasserfrei in langen durchsichtigen Prismen.

Methylester  $C_4H_8O_3 = C_3H_5O_3.CH_3$ . Darst. Aus Zinkammonium-d-Lactat, Holzgeist und Schwefelsäure (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 75, 484; vgl. WALKER, *Soc.* 67, 916; P., LANDER, *Soc.* 73, 296). — Kp<sub>19</sub>: 58°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -8,25°.

Aethylester  $C_5H_{10}O_3 = C_4H_9O_3.C_2H_5$ . Kp<sub>36</sub>: 69—70°.  $D^{14}_4$ : 1,0415.  $[\alpha]_D$ : -10,33° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 827; vgl. P., IRVINE, *Soc.* 75, 485).

Propylester  $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.C_3H_7$ . Flüssig. Kp<sub>150</sub>: 122—123°.  $[\alpha]_D$ : -17,06° (WALKER, vgl. P., L.).

d-Alkoxypropionsäuren, siehe oben unter inactiver Milchsäure.

Essigmilchsäureäthylester  $C_4H_8O_4 = C_3H_5O_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . Kp<sub>15</sub>: 76—78°.  $D^{14}_4$ : 1,0513.  $[\alpha]_D$ : -49,87° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 828).

3) \* **Linksmilchsäure, l-Milchsäure**  $CH_3.CH(OH).CO_2H$  (S. 559). B. Bei der Gärung des Ca-Salzes der i-Milchsäure (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* 63, 1032). — Siehe auch d-Milchsäure. — Bei der Gärung der alkalischen Lösungen von Rohr-, Trauben-, Milchzucker oder von Glycerin durch den Typhusbacillus (BLACHSTEIN, *J. Th.* 1892, 600). — Bei der Gärung von Zucker durch Vibrionen (KUPRIANOW, *J. Th.* 1894, 737), namentlich von Cholera-kranken (GOSIO, *J. Th.* 1894, 739). — Li. $\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Schuppen (PURDIE, WALKER, *Soc.* 67, 625). — \*  $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Darstellung von reinem Zinksalz: P., W., *Soc.* 67, 624.  $[\alpha]_D$ : -6,3°. — \*  $Zn.\bar{A}_2 + NH_4.\bar{A} + 2H_2O$ . Löslich in 3—4 Thln. kaltem Wasser. Reindarstellung: P., W., *Soc.* 67, 620. Für c = 8,002 ist bei 2°  $[\alpha]_D$ : -5,44° und bei 14°  $[\alpha]_D$ : -5,81°.

Methylester  $C_4H_8O_3 = C_3H_5O_3.CH_3$ . Darst. Aus dem Silbersalz der l-Milchsäure und  $CH_3J$  (WALKER, *Soc.* 67, 917). — Flüssig. Kp<sub>22-25</sub>: 64—67° (?).  $[\alpha]_D$ : +14,52° (vgl. hierzu PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 296).

l-Alkoxypropionsäuren s. oben sub inactiver Milchsäure.

4) \* **Hydracrylsäure, Propanol(2)-Säure(1)**  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 559—560). B. Entsteht neben Propanol(2)-Säure bei 200-stdg. Erhitzen auf 240° von Propylalkohol mit FEILINO'Scher Lösung (GAUD, *Bl.* [3] 13, 159).

**Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen auf 150° von 3 g Paracrylsäure mit 6 g absolutem Alkohol (KLIMENKO, RAFALOWICZ, *Z.* 26, 413). — Flüssig. Kp: 185—190°.

$\alpha\beta$ -**Dibrom- $\beta$ -Carbäthoxypropionsäure-Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2 = \text{CHBr}(\text{O}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man versetzt 9,4 g  $\beta$ -Carbäthoxyacrylsäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  bei  $-15^\circ$  mit 8 g Brom (NEF, *A.* 276, 216). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{13}$ : 156—157°.

### 3. \* Oxybuttersäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (S. 560—565).

1) \* ***a*-Oxybuttersäure, Butanol(2)-Säure(1)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 560—561). a) \* Inactive (*i*)-Säure. *Darst.* Man kocht 5—6 Stdn. lang 100 g  $\alpha$ -Brombuttersäure mit 500 cem Wasser + 1 Mol.-Gew.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 104). — Kp: 225°. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Natriumsalzes entstehen am + Pol Propionaldehyd und etwas Ameisensäure (MILLER, HOFER, *B.* 27, 468).

Ester des Methyläthylcarbincarinols  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

a) *i*-Ester. Kp: 207°.  $D^{15}$ : 0,938.  $n_D$ : 1,4232 (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 482).

b) *l*-Ester. Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

**Anhydrid**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht neben Crotonsäure bei der Destillation von 2-brombuttersäurem Natrium im Vacuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 264; *A.* 279, 101). — Erstarrt in der Kälte zu Nadeln. Warzen. Schmelzp.: 21—22°. Kp: 257—258°. Schmeckt sehr süß.

***i*-Isovaleryl-*i*-Oxybuttersäure-*l*-Amylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Kp: 258°.  $D^{15}$ : 0,961.  $n_D$ : 1,4347.  $[\alpha]_D$ :  $+0,6^\circ$  (G., J.).

***d*-Isovaleryl-*i*-Oxybuttersäure-*i*-Amylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Kp: 254°.  $D^{15}$ : 0,962.  $n_D$ : 1,4362.  $[\alpha]_D$ :  $+0,1^\circ$  (G., J.).

b) *d*-Säure und *l*-Säure. B. Inactive Oxybuttersäure kann durch fractionirte Krystallisation ihres Brucinsalzes bei höchstens  $+10^\circ$  in *d*- und *l*-Säure zerlegt werden. Zunächst krystallisirt *l*-oxybuttersäures Brucin (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 477).

**Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *l*-Derivat. Kp: 165—170°.  $D^{15}$ : 0,978.  $n_D$ : 1,4101.  $[\alpha]_D$ :  $-1,9^\circ$  (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 482).

**Normalbutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . *l*-Derivat. Kp: 197—203°.  $D^{15}$ : 0,982.  $n_D$ : 1,4267.  $[\alpha]_D$ :  $-9,7^\circ$  (G., J.).

**Isobutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . a) *l*-Derivat. Kp: 197°.  $D^{15}$ : 0,965.  $n_D$ : 1,4251.  $[\alpha]_D$ :  $-7,7^\circ$  (G., J.).

b) *d*-Derivat. Kp: 196°.  $D^{15}$ : 0,944.  $n_D$ : 1,4182.  $[\alpha]_D$ :  $+7,7^\circ$  (G., J.).

Ester des Methyläthylcarbincarinols  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

a) *i*-Ester der *l*-Säure. Kp: 209°.  $D^{15}$ : 0,950.  $n_D$ : 1,4282.  $[\alpha]_D$ :  $-8,5^\circ$  (G., J.).

b) *l*-Ester der *l*-Säure. Kp: 208°.  $D^{15}$ : 0,944.  $n_D$ : 1,4263.  $[\alpha]_D$ :  $-7,3^\circ$  (G., J.).

c) *l*-Ester der *d*-Säure. Kp: 210°.  $D^{15}$ : 0,963.  $n_D$ : 1,4288.  $[\alpha]_D$ :  $+8,1^\circ$  (G., J.).

**Heptylester der *l*-Säure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ . Kp: 245°.  $D^{15}$ : 0,928.  $n_D$ : 1,4347.  $[\alpha]_D$ :  $-6,1^\circ$  (G., J.).

**Oktylester der *l*-Säure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Kp: 205° (?).  $D^{15}$ : 0,916.  $n_D$ : 1,4313.  $[\alpha]_D$ :  $-5,3^\circ$  (G., J.).

**Salpeter-*l*-Oxybuttersäure-Isobutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .  $D^{15}$ : 1,075.  $n_D$ : 1,4266.  $[\alpha]_D$ :  $-43,2^\circ$  (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 496).

**Essigoxybuttersäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

**Butylester der *l*-Säure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . Kp: 230°.  $D^{15}$ : 1,006.  $n_D$ : 1,4270.  $[\alpha]_D$ :  $-30,7^\circ$  (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 488).

**Isobutylester der *d*-Säure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp: 202°.  $D^{15}$ : 1,005.  $n_D$ : 1,4273.  $[\alpha]_D$ :  $27,9^\circ$  (G., J.).

**Heptylester der *l*-Säure**  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ . Kp: 258°.  $D^{15}$ : 0,969.  $n_D$ : 1,4268.  $[\alpha]_D$ :  $-21,8^\circ$  (G., J.).

**Oktylester der *l*-Säure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Kp: 265—270°.  $D^{15}$ : 0,965.  $n_D$ : 1,4360.  $[\alpha]_D$ :  $-18,6^\circ$  (G., J.).

***d*-Propionoxybuttersäure-Isobutylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp: 234°.  $D^{15}$ : 0,989.  $n_D$ : 1,4271.  $[\alpha]_D$ :  $27,7^\circ$  (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 490).

***d*-Butteroxybuttersäure-Isobutylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp: 243—245°.  $D^{15}$ : 0,972.  $n_D$ : 1,4339.  $[\alpha]_D$ :  $24,3^\circ$  (G., J.).

Normalvaleryl-d-Oxybuttersäure-Isobutylester  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 256°.  $D^{15}$ : 0,966.  $n_D$ : 1,4289.  $[\alpha]_D$ : 18,7° (G., J., *Bl.* [3] 15, 491).

i-Isovaleryl-1-Oxybuttersäure-1-Amylester  $C_{14}H_{26}O_4 = C_5H_5 \cdot CH(O \cdot C_5H_9O) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Kp: 252°.  $D^{15}$ : 0,964.  $n_D$ : 1,4363.  $[\alpha]_D$ : -15,3° (G., J.).

d-Isovaleryl-1-Oxybuttersäure-1-Amylester  $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot C_5H_9O) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Kp: 250°.  $D^{15}$ : 0,959.  $n_D$ : 1,4322.  $[\alpha]_D$ : -15,1° (G., J.).

Pelargon-d-Oxybuttersäure-Isobutylester  $C_{17}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot C_9H_{17}O) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Schmelzpt.: 55°. Kp: 315°.  $[\alpha]_D$ : 12,1° (G., J., *Bl.* [3] 15, 492).

2) \*  $\beta$ -Oxybuttersäure, Butanol(3)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 561).  
 17. In schweren Fällen von Diabetes werden täglich bis zu 20 und 30 g Oxybuttersäure im Harn abgeschieden. Oxybuttersäure findet sich in geringerer Menge auch ausserhalb der Diabetes in Acetonharnen (MAGNUS-LEVY, *A. Pth.* 42, 149). — Ungiftig (STERNBERG, *C.* 1898 II, 47; WALDVOGEL, *C.* 1898 II, 867).

\* Chloroxybuttersäuren  $C_4H_7O_3Cl$  (S. 562) 1) \*  $\alpha$ -Säure  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$  (S. 562). Neutralisationswärme: PISARJEWSKY, *Z.* 29, 342; *C.* 1897 II, 170.

3)  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäureäthylester(?)  $C_6H_{11}O_3Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ? B. Aus dem entsprechenden Nitril durch alkoholische Salzsäure (LESPIEAU, *C. r.* 127, 966). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 121—122°.

3) \*  $\gamma$ -Oxybuttersäure, Butanol(4)-Säure(1)  $CH_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 562).

\* Anhydrid (Butyrolacton)  $C_4H_6O_2$  (S. 563). B. Bei allmählichem Eintragen von Salzsäure unter die mit Natriumamalgam von 4—5% versetzte Lösung von Bernstein-säureanhydrid in Aether (FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1192). Bei 8-stünd. Kochen von 25 g  $\gamma$ -Phenoxybuttersäure mit 60 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 69, 168). Durch Reduction von Butanalsäure mit Natriumamalgam (PERKIN, SPANKLING, *Soc.* 75, 17). — Kp: 203,5—204° (i. D.) (F., H.).

\* Äthyläthersäure,  $\gamma$ -Äthoxybuttersäure  $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 563). B. Durch Erwärmung von  $\gamma$ -Brompropyläthyläther mit Cyankalium auf dem Wasserbade und darauf folgende Verseifung mit Kalilauge (NOYES, *Am.* 19, 775). — Das Kaliumsalz giebt bei der Elektrolyse Hexamethylenglykoldiäthyläther.

S. 563, Z. 22 v. o. statt: „192°“ lies: „200°“.

Tribromderivat des Anhydrids, s. Dibromid des  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -Oxycrotonsäureanhydrids S. 240. — Dioximidobutyrolacton s. *Spl. zu Bd. I, S. 663*.

4) \* Oxyisobuttersäure, 2-Methylpropanol(2)-Säure(1)  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$  (S. 563) B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorisobuttersäure mit Wasser auf 180° (OSTROFJATOW, *Z.* 28, 51). — Molekulare Verbrennungswärme: 472 Cal. (STOHMAN, *Ph. Ch.* 10, 416). Zerfällt beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  in Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure u. a. (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 111).

S. 563, Z. 4 v. u. streiche die Worte: „leicht in heissen“.

\* Äthylester  $C_8H_{16}O_3 = C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 563). Darst.: SCHRVER, *Soc.* 73, 69.

1-Amylester  $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

\* Äthoxyisobuttersäureäthylester  $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 564). Geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Alkohol in polymeren Methylacrylsäureester über (BISCHOFF, *B.* 32, 1759).

\* Dibutylactinsäure  $O[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$  s. *Hphv. Bd. I, S. 757—758*.

4. \* Säuren  $C_5H_{10}O_3$  (S. 565—569).

1) \*  $\alpha$ -Oxyvaleriansäure, Pentanol(2)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (S. 565). B. Beim Erhitzen von 2-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(1) (BRUNNER, *M.* 15, 757).

S. 565, Z. 3. v. u. statt: „ $C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5$ “ lies: „ $C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5$ “.

$\beta$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -Oxyvaleriansäure, 3,4-Dibrompentanol(2)-Säure(1)  $C_5H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxypentensäure mittels 10%iger Lösung von Brom in Chloroform (FITTING, SCHAAK, *A.* 299, 41). — Farblose, durchsichtige Prismen aus Chloroform mittels wenig Ligroin nach längerem Stehen. Schmelzpt.: 104—105° nach langem Verweilen im Vacuum, vorher 60—79°.

2) \*  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, Pentanol(4)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 566). B. Das Anhydrid entsteht neben 1-Methyl-Trimethylencarbonensäure(2) bei der trockenen Destillation von Methylvinaconsäure (MARBURG, *A.* 294, 129).

\* Anhydrid ( $\gamma$ -Valerolacton)  $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$  (S. 566).  $D^{25}_4$ : 1,05044.



Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 138.  $D^0$ : 1,0718.  $D^{15}_4$ : 1,0570 (M.).

3) Die im Hptw. unter dieser Nummer als 2-Methyl-1-Butanol-4-Säure  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  aufgeführte Säure von Hjelt (S. 566—567) ist  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxybuttersäure, 2-Methylbutanol(4)-Säure(1)  $(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (vgl. FICHTER, HERBRANDT, B. 29, 1194 Anm.). B. Das Anhydrid entsteht bei der Reduction von Brenzweinsäureanhydrid, gelöst in Aether, mit Natriumamalgam (von 4—5%) und Salzsäure (1:1) (F., H., B. 29, 1193). Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methylbutyrolactoncarbonsäure auf 140° (MARBURG, A. 294, 109). — Salze: (F., H.).  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ . Warzen. Kugelige Aggregate von seidglänzenden Nadelchen. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (M.). — \*Ba. $\bar{\text{A}}_2$ . Kurze Nadeln. Löslich in etwa 1 Thl. Wasser. — Ag. $\bar{\text{A}}$ . Glänzende Flitterchen oder Nadelchen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser.

\*Anhydrid,  $\alpha$ -Methylbutyrolacton, 2-Methylbutanolid(1,4)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (S. 567). B. Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Methylbutyrolactoncarbonsäure

$\text{O} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \end{array}$  (MARBURG, B. 28, 10). Bei 6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von Phenoxyäthylmethyllessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})$  mit Eisessig-Bromwasserstoff (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, Soc. 69, 173). — Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Kp: 202—203° (i. D.)  $D^{15}$ : 1,065.  $D^{19}$ : 1,0770.  $D^{17}$ : 1,0623 (MARBURG). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether (M.). Löslich in 1½—2 Thln. Wasser (FICHTER, HERBRANDT). Wird durch  $\text{CrO}_3$  in Brenzweinsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Methyläthyllessigsäure. Verbindet sich mit Bromwasserstoff zu  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Methylbuttersäure.  $\text{PCl}_5$  erzeugt  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -Methylbutyrylchlorid.

4) \* $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure, 2-Methylbutanol(2)-Säure(1)  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (OH). $\text{CO}_2\text{H}$  (S. 567). B. Aus dem Methyläthylglykolsäurenitril durch Verseifung mittels Chlorwasserstoff (HENRY, C. 1899 I, 194).

5) \* $\beta$ -Oxyvaleriansäure, 2-Methylbutanol(2)-Säure(4)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 567).

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxyisovaleriansäure, 3-Chlor-2-Methylbutanol(2)-Säure(4)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$  =  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von  $\text{HClO}$  in mit Wasser verriebene und auf 1½ L. verdünnte Dimethylacrylsäure (20 g) (PRENTICE, A. 292, 275). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $\text{CHCl}_3$  und Aether. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dichlordimethylakrylsäure. Alkoholisches Kali erzeugt  $\beta$ -Dimethylglycidssäure. — Salze (P., A. 292, 276):  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba. $\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zn. $\bar{\text{A}}_2$ . Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Cd. $\bar{\text{A}}_2$  (bei 120°). Mikroskopische Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cu. $\bar{\text{A}}_2$  (im Vacuum). Kleine, grünlichblaue Tafeln.

7) \* $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure, 2-Methylbutanol(3)-Säure(4)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 568). B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-3-Methylsäure-Butanol(3)-Säure(4) (BRUNNER, M. 15, 769). Aus Isobutyrylformaldehyd durch Einwirkung wässriger alkoholischer Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, B. 30, 862). — Liefert beim Kochen mit  $\text{PbO}_2$  und Phosphorsäure Isobutyraldehyd (v. BAEYER, v. LIEBIG, B. 31, 2110). — Ba. $\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Undeutlich krystallinisch (BRUNNER).

9)  $\beta$ -Oxyvaleriansäure, Pentanol(3)-Säure(1)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . B. Entsteht neben  $\alpha\beta$ -Pentensäure bei 15-stdg. Kochen von 10 g  $\beta\gamma$ -pentensaurem Natrium mit 33 g NaOH und 295 g Wasser (FITTING, SPENZER, A. 283, 74). Man destillirt mit Wasserdampf und extrahirt den Rückstand mit Aether. — Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-stdg. Kochen von  $\beta$ -Bromvaleriansäure mit Wasser (F., MACKENZIE, A. 283, 92). Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — Syrup (aus Ligroin + Aether). Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, unlöslich in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Beim Kochen mit Natronlauge, wie auch beim Destilliren erfolgt theilweise Zersetzung in  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Warzen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung) (F., S.). Verliert bei 175°  $\text{H}_2\text{O}$ . Unlöslich in Alkohol. — Ca. $\bar{\text{A}}_2$ . Krystalle. — Ba. $\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (F., S.) bzw.  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (F., M.). Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — Ag. $\bar{\text{A}}$ . Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

10)  $\delta$ -Oxyvaleriansäure, Pentanol(5)-Säure(1)  $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Siehe das Anhydrid (FUNK, B. 26, 2576). — Ag. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ . Niederschlag.

Anhydrid ( $\delta$ -Valerolacton)  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . B. Beim Erhitzen von 5-Chlorpentansäure zum Sieden (FUNK). — Flüssig. Kp: gegen 230°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethyläthersäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Verseifung von  $\gamma$ -Aethoxypropylmalonsäureester und Erhitzen der Säure auf 170° (NOYES, Am. 19, 779). Es

entstand daneben eine in Wasser und Soda unlösliche Flüssigkeit vom Kp: 209—212°. — Farblose Flüssigkeit. Kp: 252°. D: 0,994. Löslich in Wasser.

### 5. \* Säuren $C_6H_{12}O_3$ (S. 569—572).

1) \* *Leucinsäure* (S. 569). Die im Hauptwerk sub Nr: 1 beschriebene Verbindung ist die active Modification der im Hptw. S. 572 unter Nr. 12 aufgeführten  $\alpha$ -Oxyisobutylessigsäure, 2-Methyl-Pentanol(4)-Säure(5)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$  (vgl. Gmelin, H. 18, 21—42). — B. Aus activem Leucin verschiedener Herkunft durch Einwirkung von  $HNO_3$  (Gmelin, Schulze, Likiernik, H. 17, 521; Röhmann, B. 30, 1981). Schmelzp.: 72,5° (Gm.); 78° (R.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —4,5° (Gm.); —7,6° (R.). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Phosphor und rauchender HJ entsteht Isobutylessigsäure (Gmelin).

2) \*  $\alpha$ -Oxycaprönsäure, Hexanol(2)-Säure(1)  $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$  (S. 569). B. Aus  $\alpha$ -Aminocaprönsäure und  $HNO_3$  (Schulze, Likiernik, H. 17, 524).

3) \*  $\gamma$ -Oxycaprönsäure  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 569). Anhydrid einer Dibrom- $\gamma$ -Oxycaprönsäure(?)  $C_6H_{10}O_3Br_2$ , Parasorbinsäure-dibromid  $C_6H_8O_2Br_2$  (siehe Parasorbinsäure, Spl. zu S. 606).

4) \* Anhydrid der  $\delta$ -Oxycaprönsäure,  $\delta$ -Caprolacton  $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$  (S. 570). B. Beim Kochen des Hydrobromids der  $\gamma$ - $\delta$ -Hexensäure mit Wasser (Fichter, Langguth, B. 30, 2052).

6) \*  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-Pentanol(3)-Säure(1)  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$  (S. 570). B. Man lässt Propionaldol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung in schwach saurer Lösung stehen und destilliert mit Wasserdampf. Der Rückstand wird mit  $K_2CO_3$  neutralisirt, eingedampft, mit verdünnter  $H_2SO_4$  versetzt und ausgeäthert (Thalberg, M. 19, 158). — Syrupartige Flüssigkeit. Bei weiterer Oxydation entsteht Diäthylketon. —  $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ .

S. 571, Z. 4 v. u. statt: „ $CH_2.CH(CH_3)CO$ “ lies:  $CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ .

11) \*  $\gamma$ -Oxyisocaprönsäure, 2-Methyl-Pentanol(2)-Säure(5)  $(CH_3)_2C(OH).C_2H_4.CO_2H$  (S. 572). —  $NH_4.C_6H_{11}O_3$ . Krystalle. Schmelzp.: 127° (Ström, J. pr. [2] 48, 222).

\* Anhydrid, Isocaprolacton  $(CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ O \end{smallmatrix} > CO$  (S. 572). B. Aus Bernsteinsäurechlorid und Zinkmethyl (Blaise, Bl. [3] 21, 650). Bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch aus Malonsäure und Isobutyraldehyd (Braun, M. 17, 213). Entsteht neben  $\alpha$ -Dimethylglutarsäureanhydrid beim Erwärmen von  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure (1 Thl.) mit 10 Thln. Vitriolöl (Tiemann, B. 29, 3021). Aus  $\alpha$ -Methylbutylencarbonsäure (S. 197) durch Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  (Bergmann, France, A. 296, 175). Aus Dimethylcitraconsäureanhydrid oder Dimethylitaconsäure durch Erhitzen mit  $H_2O$  auf 190°; aus Dimethylitaconsäure mit 20% iger  $H_2SO_4$  bei 175° (Semenow, K. 30, 1003; C. 1899 I, 780). Beim Kochen von Dimethylitaconsäure mit Wasser (Fittig, Petkow, A. 304, 216). — Kp<sub>20</sub>: 95° (Br.). Kp: 207° (T.). D<sup>16,2</sup>: 1,0146. Brechungsvermögen: Anderlini, G. 25 II, 138). — Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 100° entsteht  $\gamma$ -Oxyisocaprönsäureamid. Durch Erhitzen mit KCN auf 270—280° entsteht eine Nitrilsäure, welche durch Verseifen in Isopropylbersteinsäure übergeht (Blaise, C. r. 124, 89).

S. 572, Z. 27 v. u. statt: „ $C_{12}H_{22}O_5$ “ lies: „ $C_{12}H_{20}O_4$ “.

12) \*  $\alpha$ -Oxyisobutylessigsäure, inactive Leucinsäure, 2-Methyl-Pentanol(4)-Säure(5)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$  (S. 572). B. Aus  $\alpha$ -Aminoisobutylessigsäure (inactivem Leucin) und  $HNO_3$  (Schulze, Likiernik, H. 17, 522).

Die active Säure s. oben sub Nr. 1.

13) \* Trimethyläthylidenmilchsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Säure(4)  $(CH_3)_3.C.CH(OH).CO_2H$  (S. 572). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Trimethyllessigsäure (Schindler, M. 13, 650). Beim Erwärmen mit 3 Thln. Schwefelsäure von 90% auf 50° entsteht CO und Methylisopropylketon (Schindler, M. 13, 648).

15)  $\beta$ -Oxycaprönsäure, Hexanol(3)-Säure(1)  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht neben  $\alpha\beta$ -Hexensäure bei 20—25 stdg. Kochen von  $\beta\gamma$ - (oder  $\alpha\beta$ -) Hexensäure mit 20 Vol. Natronlauge von 10% (Fittig, Baker, A. 283, 124). Bei 1—2-stdg. Kochen von  $\beta$ -Bromcaprönsäure mit 10 Thln. Wasser (F., B.). Man destilliert mit Wasserdampf und extrahirt den Rückstand mit Aether. Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — Oel. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht  $\alpha\beta$ -Hexen-

säure. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Schwer löslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag. Nadeln (aus Wasser).

16) **2-Methylpentanol(2)-Oxim(3)-Säure(1)**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3, \text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Lösen von Methyläthylbromisoxazolone (S. 185) in KOH und Fällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HANRIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] 21, 15). — Zersetzt sich bei  $30^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. —  $\text{Ba}.\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ . Unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}.\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Unlöslich in Wasser.

17)  **$\beta$ -Oxyisocaproensäure, 2-Methyl-Pentanol(3)-Säure(5)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Ist das erste Einwirkungsproduct von Eisessig + Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch aus Malonsäure und Isobutyraldehyd (BRAUN, *M.* 17, 210). — Dickflüssig. Bei der Destillation entstehen 2-Methylpenten(2)-Säure(5), 2-Methylpenten(3)-Säure(5) und das Anhydrid der 2-Methylpentanol(2)-Säure(5) (s. S. 227). —  $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$ . Niederschlag.

18) **Trimethyläthylmilchsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Säure(1)**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf trocknes, granuliertes Zink (EPHRUSI, REFORMATSKI, *Z.* 28, 600). Man lässt 5—6 Stunden stehen und verseift den Ester durch Barytwasser. Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Durch Oxydation des Glykols  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  oder des Aldols  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  (aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd) mit  $\text{KMnO}_4$ . — Ihr Acetylnitril entsteht aus dem Oxim des Aldols  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  durch Essigsäureanhydrid (LILIENFELD, TAUSS, *M.* 19, 81, 83. — Flüssig. Elektrische Leitfähigkeit:  $\cong 0,0022$  (SZYSKOWSKI, *Z.* 28, 665; *Ph. Ch.* 22, 174). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Ligroin. Zerfällt beim Destillieren für sich oder mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Acetaldehyd und Isobuttersäure(?). —  $\text{Na}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$  (bei  $110^\circ$ ). Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}.\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2$  (bei  $110^\circ$ ).

Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Kp:  $194-195^\circ$  (EPHRUSI, REFORMATSKY). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Wasser.

19) **2,2-Dimethyl-Butanol(4)-Säure(1)**  $\text{CH}_3(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

**2,2-Dimethyl-3-Isonitroso-Butanol(4)-Säure(1)-Anhydrid, Oxim des  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäurelactons**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \begin{matrix} \text{H}_2\text{C}.\text{O}.\text{CO} \\ \text{HO}:\text{N}:\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Lacton und salzsaurem Hydroxylamin beim 24-stdg. Stehen in wässriger Lösung (CONRAD, GAST, *B.* 31, 2730). — Krystallinische Masse. Schmelzp.:  $134^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol und Aether.

20) **2,2-Dimethyl-Butanol(1)-Säure(4)**  $\text{CH}_3(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

Dimethylbutanolid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ . *B.* Durch Reduction von asymmetrischem Dimethylbernsteinsäure-Anhydrid mittels Natriumamalgam in saurer Lösung (BLAISE, *C. r.* 126, 1153. — Kp:  $207-210^\circ$ ). Wird durch KCN bei  $275-280^\circ$  in das Nitril der 3,3-Dimethylpentandisäure(1,5) verwandelt.

21) **2,3-Dimethylbutanol(2)-Säure(1),  $\alpha$ -Oxy- $\alpha\beta\beta$ -Trimethylpropionsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Methylisopropylketon wird in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Cyanalkalium und rauchender HCl behandelt (POMERANZ, *M.* 18, 577). Aus 2-Brom-(2,3)-Dimethylbuttersäure und Kali (PERKIN, *Soc.* 69, 1486). — Monokline (BECKE) Krystalle. Schmelzp.:  $63^\circ$  (Po.);  $75-77^\circ$  (PE.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. K: 0,01135 (PE.). Verbindet sich in der Kälte nicht mit HBr. Beim Erhitzen mit HBr im Rohr auf  $100^\circ$  entsteht  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ . —  $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$ . Krystalle.

22) **Tertiäre Trimethyläthylmilchsäure, 2,3-Dimethylbutanol(3)-Säure(1),  $\beta$ -Oxy- $\alpha\beta\beta$ -Trimethylpropionsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Der Aethylester entsteht bei allmählichem Eingießen (je 15 cem), unter Kühlung, eines Gemisches aus 100 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester und 45 g Aceton auf frisch ausgeglühtes Zink (GILJAROW, *Z.* 28, 501; vgl. PERKIN, *Soc.* 69, 1482). — Erstarrt nicht im Kältemisch. K:  $\cong 0,0030$  (SZYSKOWSKI, *Ph. Ch.* 22, 178). Zerfällt bei der Destillation in Trimethylacrylsäure und Wasser. Verbindet sich mit HBr schon in der Kälte zu Bromdimethylbuttersäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Trimethylacrylsäure,  $\text{CO}_2$  und Dimethyläthylcarbinol. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2$  (bei  $120^\circ$ ). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**Aethyl ester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Flüssig. Kp: 189—189,5° (GILJAROW). Kp<sub>90</sub>: 105° (PERKIN).**

**6. \* Säuren C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (S. 573—574).**

6) \* ***α*-Aethyl-*γ*-Oxyvaleriansäure, 3-Methylsäurehexanol(5)** CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 573).

\* **Anhydrid (*α*-Aethylvalerolacton) C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (S. 574).** B. Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Aethylallylessigsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Vol. Wasser) (HJELT, B. 29, 1857). Man versetzt mit Wasser, kocht noch kurze Zeit und schüttelt mit Aether aus. — Kp: 216° (H.).

7) \* ***α*-Aethyl-*δ*-Oxyvaleriansäure, 3-Methylsäurehexanol(6)** CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 574).

**Methyläthersäure C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H.** B. Beim Verseifen von Methyläther-Hexanol(6)-Dimethylsäuredimethylester(3,3) (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 993). — Dickflüssig. Kp: 250°.

8) \* ***β*-Diäthyläthylmethylsäure, 3-Aethylpentanol(3)-Säure(1)** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 574). Elektrische Leitfähigkeit K = 0,00303 (SZYSZKOWSKI, Z. 28, 670; Ph. Ch. 22, 177).

11) \* ***Oxyheptensäure, 2,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(5)*** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 574). B. Das Anhydrid entsteht bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. 2,3-Dimethylpentanol(3)-Säure(5) mit Schwefelsäure von 50% (SCHRUYER, Soc. 63, 1337).

12) ***δ*-Oxyheptensäure, Heptanol(5)-Säure(1)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Kochen des Hydrobromides der *δ*s-Heptensäure mit Wasser (FICHTER, GULLY, B. 30, 2049). — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure theilweise in *δ*-Heptolacton über. — (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Ba. Pulver. Schmelzp.: 80—90°. In Wasser leicht löslich. — C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>.Ag. Pulveriger Niederschlag.

***δ*-Heptolacton C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> =**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CO} \end{array}$ . B. Beim Aufkochen von *δ*-Oxyheptensäure mit Salzsäure (FICHTER, GULLY, B. 30, 2049). — Sehr unbeständig; verwandelt sich sehr schnell wieder in die Säure zurück.

13) **5,6-Dibrom-2-Methylhexanol(2)-Säure(1)** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH)(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Man fügt zu einer Lösung von Methylallylmilchsäure in Chloroform tropfenweise die berechnete Menge Br in Chloroform und verdunstet (FITTING, HAVEN-BOYD, A. 303, 177). — Farblose Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 107°. Ziemlich löslich in Aether, Chloroform, CS<sub>2</sub>, wenig in Ligroïn und Benzol.

14) **3,4-Dibrom-3-Methylhexanol(2)-Säure(1)** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CHBr.CBr(CH<sub>3</sub>).CH(OH).CO<sub>2</sub>H. B. Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Brom in die Lösung von 5 g *α*-Oxy-*β*-Propylden-n-Buttersäure in 30 g CHCl<sub>3</sub> (JOHANNY, M. 15, 411). — Triklone (STENGEL, M. 15, 420) Säulen (aus CHCl<sub>3</sub>). Schmelzp.: 124—125°. Wird von kalter Sodallösung zerlegt in Ameisensäure, Methyläthylacroleïn und das Anhydrid einer Säure C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br.

15) ***β*-Diäthyl-Aethylidenmilchsäure, 3-Aethylpentanol(2)-Säure(1)** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).CO<sub>2</sub>H. B. Durch mehrstädiges Kochen von *γ*-Brom-*γ*-Acetoxy-*α*,*α*-Diäthylacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure, unter langsamem Entwickeln von CO<sub>2</sub> (CONRAD, GAETZ, B. 31, 2955). — Krystallinisch. Schmelzp.: 82°. — C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>.Ag. Glänzende, prismatische Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

16) ***β*-Oxyisoheptensäure, 2-Methylhexanol(4)-Säure(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Isobutylalcohol mit KMnO<sub>4</sub> (WAGNER, KUWESCHNOW, B. 27, 2435). Entsteht neben *αβ*-Isoheptensäure bei 30-städg. Kochen von 10 g *βγ*-Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (FITTING, FERRER, A. 283, 143). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von *β*-Bromisoheptensäure mit Wasser (F., F.). — Glänzende Blättchen (aus Wasser von 10°). Schmelzp.: 64,5°. Leicht löslich in Wasser von 10°, sehr leicht in CHCl<sub>3</sub>, leicht in Aether, sehr wenig in Ligroïn und kaltem CS<sub>2</sub>. — Zerfällt bei der Destillation, wie auch beim Kochen mit Natronlauge theilweise in *αβ*- und *βγ*-Isoheptensäure. — Ca(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Nadeln (W., K.). Krystallisirt auch mit 1½ H<sub>2</sub>O in porzellanartigen Warzen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in warmem (F., F.). — Ba.<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Porzellanartige Warzen. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in warmem (F., F.). — Ag.<sub>2</sub>. Tafeln. Schuppchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

17)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Isopropyl-Aethylenmilchsäure, 2,4-Dimethylpentanol(3)-Säure(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethylester entsteht, wenn man ein Gemisch von Monobrompropionsäureester und Isobutyraldehyd in molekularen Mengen auf granuliertes Zn tropfen lässt (POSPJECHOW, *Ж.* 29, 420; *C.* 1897 II, 571). — Gelbliche, syrupöse Flüssigkeit. Löslich in Wasser, leicht in Aether. — Bei Destillation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$  (S. 200) und das Anhydrid der 2,4-Dimethylpentanol(4)-Säure(1) (s. sub Nr. 20).

Salze. Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Grosse Warzen (aus Wasser). Verwittert an der Luft. — Bleisalz. Weisses Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

18)  $\beta$ -Methylisopropyl- $\beta$ -Milchsäure, 2,3-Dimethylpentanol(3)-Säure(5)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Schütteln von 10 g Methylallylisopropylcarbinol mit 420 g Wasser und 42 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 600 g  $\text{H}_2\text{O}$  (SCHRYVER, *Soc.* 63, 1337). — Syrup. Beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 50%) entsteht das Anhydrid der 2,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(5) (s. Hptw. Bd. I, S. 574, Z. 13 v. u.).

19) Dimethyläthyläthylenmilchsäure, 2,2-Dimethylpentanol(3)-Säure(1)  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ . K = 0,00150 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 22, 174).

20) 2,4-Dimethylpentanol(4)-Säure(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ .

Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}$ . B. Bei Destillation der  $\alpha$ -Methyl-

$\beta$ -Isopropyläthylenmilchsäure (s. oben sub Nr. 17) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) (POSPJECHOW, *Ж.* 29, 425; *C.* 1897 II, 572). — Erstarrt sehr langsam. Schmelzpt.: 50—51°.

21) Tetramethyläthylenmilchsäure, 2,2,3-Trimethylbutanol(3)-Säure(1)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethylester entsteht neben Isobuttersäureester, bei 7-tägigem Stehen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, 1 Mol.-Gew. Aceton und trockenem Zink (REFORMATSKY, PLESCHONOSOW, *B.* 28, 2839). Man erwärmt schliesslich 2 Stunden lang auf 65° und verseift den Ester durch Baryt. — Fähenchen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 152—153°. Kp: 192—193° (unter theilweiser Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,00435 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* 28, 671; *Ph. Ch.* 22, 178). Zerfällt bei der Destillation mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CO}_2$  und Dimethylisopropylcarbinol. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. HJ in  $\text{CO}_2$  und das Jodür  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{J}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Kp: 140—143°). —  $\text{Na}.\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}.\text{Ä}_2$ . Warzen. —  $\text{Ag}.\text{Ä}$ . Kurze, glänzende Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Aethylester  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . Oel. Kp: 196—197° (R., Pl.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

## 7. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ (S. 574—577).

2) \* Oxydipropyllessigsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 4-Methylsäure-Heptanol(2)  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 575). B. S. das Anhydrid. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ . —  $\text{Ag}.\text{Ä}$ . Schwer lösliche Nadelchen.

Methylester  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3.\text{CH}_3$ . Oel (OBERREIT). — Zerfällt bei längerem Liegen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sofort beim Destilliren, in  $\text{CH}_3.\text{OH}$  und das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

Anhydrid ( $\alpha$ -Propyl- $\gamma$ -Valerolacton)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{C}_3\text{H}_7$ . B. Wie

Aethylvalerolacton (s. S. 229) (HJELT, *B.* 29, 1857). Entsteht neben Dipropyllessigester (s. S. 157) beim Kochen des aus Diallylessigester mit HBr unter Kühlung erhaltenen Productes mit Zinkstaub und absolutem Alkohol (OBERREIT, *B.* 29, 2001). — Kp: 233° (H.). Kp: 228—231° (OBERREIT). — Mischbar mit Alkohol, Aether und  $\text{CS}_2$ . Fast unlöslich in Wasser.

4) \* Di-n-Propylglykolsäure  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 575). B. Beim Durchleiten von Luft durch eine heisse alkalische Lösung von Butyrolin (s. S. 94) (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1218). — Fettglänzende Nadeln. Schmelzpt.: 78°. Leicht löslich in heissem Wasser; verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und beim Schmelzen. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ . Kristallinische Krusten. Leicht löslich.

12) \* {Diisopropylloxalsäure}, Diisopropylglykolsäure, 2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 576). B. Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester (BARLOWITSCHE, *Ж.* 28, 42; *B.* 28, 2463; vgl. WOHLBRÜCK, *B.* 20, 2334; HANTZSCH, *A.* 249, 59). — Schmelzpt.: 111—112°. Elektrische Leitfähigkeit: K = 0,0127 (SZYSZKOWSKI, *Ж.* 28, 671; *Ph. Ch.*

**22**, 179). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  in  $H_2O$ ,  $CO_2$  und Dimethylisopropyläthylen  $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3)_2$ . —  $Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$ . Kleine, prismatische Nadeln.

13) Die im Hauptwerk an dieser Stelle als  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyisocaproensäure beschriebene Verbindung ist als **2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)**  $[(CH_3)_2C(OH).CO_2H]$  erkannt worden (BARLOWITSCH, B. **28**, 2464). — Vgl. Nr. 12.

15) \***2,2,4-Trimethyl-Pentanol(3)-Säure(1)**,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Isopropyl-Aethylmilchsäure  $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$  (= der Säure von Fosseck) (S. 577). B. Der Aethylester entsteht bei 8-tägigem Stehen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und trockenem Zink (REFORMATSKY, B. **28**, 2842). Man erwärmt 2 Stunden lang auf  $65^\circ$  und lässt 1 Tag stehen. — Bei 2-wöchentlichem Stehen von 5 g **2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(1)**, gelöst in verdünnter  $H_2SO_4$ , mit der wässrigen Lösung von 3,2 g  $KMnO_4$  (BRAUCHBAR, M. **17**, 646). — Das Acetylderivat des Nitrils entsteht aus **2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Oxim(1)** und Essigsäureanhydrid (FRANKE, M. **17**, 675). — Entsteht neben Diisopropylketon bei 3-tägigem Stehen der mit 29 g  $KMnO_4$  (gelöst in 2 L. Wasser) versetzten Lösung von 20 g **2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3)** in 2 L. Wasser (FRANKE, M. **17**, 91). — 100 Thle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  2,03 g. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol. Elektrische Leitfähigkeit:  $K = 0,00220$  (SZYSZKOWSKI, Z. **28**, 669; Ph. Ch. **22**, 175). Beim Kochen mit  $H_2SO_4$  (1:2) entsteht das Anhydrid der entsprechenden  $\gamma$ -Oxysäure (s. unten sub Nr. 16); beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  oberhalb  $160^\circ$  entsteht noch Dimethylisopropyläthylen (R., Z. **28**, 25). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Diisopropylketon. Bei 7-stdg. Erhitzen mit HJ auf  $150^\circ$  entsteht ein gegen  $165^\circ$  siedendes Jodür  $C_8H_{15}J$  (?). —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Mikroskopische Prismen (R., Z. **28**, 25). — Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sehr zersetzlich (Fr.). —  $Ba.A_2$  (getrocknet). Pulver. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Aethylester  $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$ . Gelbliches Oel.  $Kp_{140}$ :  $160^\circ$ .  $Kp_{735,5}$ :  $221^\circ$  bis  $222^\circ$  (REFORMATSKY). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

16) **2,2,4-Trimethylpentanol(4)-Säure(1)**  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ .

Anhydrid  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C.C(CH_3)_2.CO$ . B. Bei 7-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Di-

methyl- $\beta$ -Isopropyläthylenmilchsäure (s. o. Nr. 15) mit  $H_2SO_4$  (1:5) auf  $160^\circ$  (R., B. **28**, 2844; vgl. J. pr. [2] **54**, 477). Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung und Umschütteln) einer conc. wässrigen Lösung von 10 g  $KMnO_4$  zu in 1 L. Schwefelsäure (1:20) suspendirtem Tetramethyltetramethylenoxyd (FRANKE, M. **17**, 94). Man destillirt nach 3 Stunden mit Wasserdampf. — Feine Nadeln (aus Wasser). Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $53,5-54,5^\circ$   $Kp$ :  $209-211^\circ$  (R.).  $Kp$ :  $205^\circ$  (corr.) (Fr.). Riecht campherartig. Flüchtig.

Identisch mit dem \*Anhydrid von Gorbow, Kessler (Hpte. Bd. I, S. 577, Nr. 14)?

17) **2-Methylheptanol(5)-Säure(7)**,  $\beta$ -Oxyisooktylsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht neben  $\alpha\beta$ -Isooktensäure bei 30-stdg. Kochen von 1 Thl.  $\beta\gamma$ -Isooktensäure mit 10 Thln. Natronlauge von  $15\%$  (FIRRO, WEIL, A. **283**, 287). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von  $\beta$ -Bromisooktylsäure mit 15 Thln. Wasser (F., W.). — Seideglänzende Nadeln (aus  $CS_2 + Ligroin$ ). Schmelzp.:  $36-37^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, fast in jedem Verhältnisse löslich in Aether,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ , schwer in Ligroin. — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Isooktensäure. —  $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$ . Nadelchen. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $Ag.A$ . Flockiger Niederschlag. Glänzende Schüppchen (aus heissem Wasser).

18)  $\alpha$ -Isopropyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, **2-Methyl-3-Methylsäure-Hexanol(5)**  $CH_3.CH(OH).CH_2.C[CH(CH_3)_2].CO_2H$ .

Anhydrid  $C_8H_{14}O_2$ . B. Wie Aethylvalerolacton (s. S. 229) (HJELT, B. **29**, 1857). —  $Kp$ :  $224^\circ$ .

19)  $\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -Oxycapronsäure, **3,3-Dimethylpentanol(2)-Säure(6)**  $CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ .

Anhydrid,  $\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -Caprolacton  $C_8H_{14}O_2$ . B. Durch Natriumamalgam aus  $\gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -Acetylbuttersäure (PERKIN, Soc. **73**, 846). — Nach Campher riechendes Oel.  $Kp$ :  $239-241^\circ$ . Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in Sodalösung.

20)  $\beta$ -Methyl-Tertiärbutyläthylenmilchsäure, **2,2,3-Trimethyl-Pentanol(3)-Säure(5)**  $(CH_3)(C_4H_9)C(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Aus dem Methyl-tertiärbutylallylcarbinol durch Oxydation mit überschüssigem  $KMnO_4$  (4 At.Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. des Alkohols) (GNEDIN, J. pr. [2] **57**, 110-111). —  $Ag.C_8H_{15}O_3$ . Feine weisse Kryställchen.

8. \*Säuren  $C_9H_{16}O_3$  (S. 577).

5)  $\beta^2$ -Oxyanonansäure, Nonanol(3)-Säure(1)  $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CO_2H$ . B. Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit  $KMnO_4$  (WAGNER, B. 27, 2736). — Nadeln. Schmelzp.: 48–51°. —  $Ag.C_9H_{17}O_3$ . Nadeln.

6)  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Isobutyläthylmilchsäure, 2,2,5-Trimethyl-Hexanol(3)-Säure(1)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht neben Isobutyraldehyd bei 7-tägigem Stehen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester mit Zink (KUKULESKO, Z. 28, 294). — Tafelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 81°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00147 (SZYSZKOWSKI, Ph. Ch. 22, 175). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1.5 Thl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation mit Schwefelsäure (1:1), theilweise auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 100°, in  $H_2O$  und das Anhydrid  $C_9H_{16}O_2$  der entsprechenden  $\gamma$ -Oxysäure (s. u. sub Nr. 7). —  $K.C_9H_{17}O_3 + 2H_2O$ . Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca.A_2$ . Warzen. —  $Ba.A_2 + 8H_2O$ . Kleine glänzende Krystalle. —  $Ag.A$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Dieselbe (?) Säure entsteht durch Oxydation des Glykols  $C_9H_{20}O_2$  mit Permanganat bei 10-tägigem Stehenlassen (LILIENFELD, TAUSS, M. 19, 62). — Weisser Krystallkuchen. Schmelzp.: 69–70°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Giebt bei der Oxydation mit saurer Permanganatlösung Isobuttersäure und Isovaleriansäure. —  $Ag.C_9H_{17}O_3$ . Weisse Blättchen.

7) 2,2,5-Trimethyl-Hexanol(4)-Säure(1)  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . Anhydrid  $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ O \qquad \qquad \qquad CO \end{matrix}$ . B. Bei der Destillation der entsprechenden  $\beta$ -Oxysäure (s. o. sub Nr. 6) mit Schwefelsäure (1:1) (KUKULESKO, Z. 28, 297). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $Kp_{742}$ : 221–222°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

8)  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Isoamylisobuttersäure, 2,6-Dimethyl-Heptanol(2)-Säure(1)  $C_5H_{11}.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ . B. Durch Verseifen des Isoamylacetonyanhydrids (AUDEN, PERKIN, ROSE, P. Ch. S. Nr. 212; AUWERS, B. 32, 2574). — Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 66° (A., P., R.); 77° (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, wenig in Wasser. —  $Ag.A$ .

Methylester  $C_{10}H_{20}O_3 = C_9H_{17}O_3.CH_3$ . Flüssig.  $Kp_{43}$ : 127°.  $Kp_{760}$ : 215° (A.).

9)  $\alpha$ -Isoamyl- $\beta$ -Orybuttersäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(6)  $CH_3.CH(OH).CH(C_5H_{11}).CO_2H$ . B. Bei der Reduction von  $\alpha$ -Isoamylacetessigestern mit Natriumamalgam (A., P., R., P. Ch. S. Nr. 212). — Giebt beim Destilliren  $\alpha$ -Isoamylcrotonsäure.

9. \*Säuren  $C_{10}H_{20}O_3$  (S. 578).

1) \* $\gamma$ -Oxydekytsäure, Dekanol(4)-Säure(1)  $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH_2CO_2H$  (S. 578).

\*Anhydrid, Hexylbutyrolacton  $C_{10}H_{18}O_2$  (S. 578). B. Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Ketoximoxystearinsäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 190° (GOLDSOEBEL, B. 27, 3126).

2) \* $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutyrylhydracrylsäure von WOHLBRÜCK und HANTZSCH (S. 578). Die Säure muss eine andere Constitution haben: vgl. KOHN, M. 18, 194; siehe unten Nr. 4.

3) 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8)  $CH_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von 47 g 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8), gelöst in 600 g heissem, absolutem Alkohol, mit 80 g zerschnittenem Natrium (BAEYER, OHLER, B. 29, 29). — Syrup. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und das Anhydrid  $C_{10}H_{18}O_2$ . Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$   $\beta$ -Methyladipinsäure. —  $Ag.C_{10}H_{19}O_3$ . Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Anhydrid  $C_{10}H_{18}O_2$ . B. Beim Destilliren im Vacuum von 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8) (BAEYER, OEHLER, B. 29, 30). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 155–165°.

4) 2,6-Dimethyl-3-Methylsäureheptanol(4)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH.[CH(CH_3)_2].CO_2H$ . B. Durch Oxydation des Valeraldols mit Permanganat (KOHN, M. 18, 195). — Schmelzp.: 56°. Nicht identisch mit der Säure von HANTZSCH und WOHLBRÜCK (s. Hptw. Bd. I, S. 578, Nr. 2), welcher eine andere Constitution zukommen muss.

5) Diisobutylglykolsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäureheptanol(4)  $(C_4H_9)_2C(OH).CO_2H$ . B. Beim Durchleiten von Luft durch kalte alkalische Isovaleroinlösung,

neben Valeriansäure (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1224). Durch Behandlung des  $\alpha$ -Bromdiisobutyllessigsäureesters mit Aetzkali (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 66). — Biegsame, fettglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119,5—120° (B., KL.); 123—124° (BE., P.). Sublimiert leicht. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Petroleumäther, schwer in kaltem Petroleumäther.

### 9a. $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxypelargonsäure, 2, 2-Dimethyl-Nonanol (3)-Säure (I)

$C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Aethylester entsteht bei acht-tägigem Stehen, anfangs unter Kühlung, von 40 g Oenanthol mit 72 g Bromisobuttersäureester und frisch ausgeglühtem, granulirtem Zink (BARILOWICZ, *Z.* 28, 360). — Syrup. Elektrische Leitfähigkeit:  $K = 0,0019$  (SZYSKOWSKI, *Z.* 28, 667; *Ph. Ch.* 22, 175). Sehr wenig löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , wie auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff von 80% auf 100%, oder mit  $P_2O_5$  auf 125° in Wasser und das Lacton  $C_{11}H_{20}O_2$ . —  $Na \cdot C_{11}H_{21}O_3 + 9H_2O$ . Nadeln. Schmelzp.: 94—97°. Schmelzpunkt: 145—147° (wasserfrei). —  $Ca \cdot A_2 + 8H_2O$ . Krystalldrusen. Schwerlöslich in Wasser, leicht in Aether. —  $Cu \cdot A_2$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Ligroin.

### 10. \* Säuren $C_{12}H_{24}O_3$ (S. 578).

2) *Oxylaurinsäure*  $C_{11}H_{22}(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Dekylensäure aus Purginsäure durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure (HOEHNEL, *C.* 1897 I, 419). — Fast farblose, feinblättrige Masse. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylester  $C_{13}H_{26}O_3 = C_{12}H_{23}O_3 \cdot CH_3$ . Gelbliche, bei  $-25^\circ$  fest werdende Flüssigkeit (H.).

### 11a. Säuren $C_{15}H_{30}O_3$ .

1) *Oxypentadekylsäure*. *B.* Entsteht neben Methyläthyllessigsäure und Glykose durch Lösen von Convolvulin in Barytwasser und Kochen der von Baryt wieder befreiten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (TAVERNE, *R.* 13, 202). Durch Spaltung von Convolvulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure beim Durchleiten von überhitztem Wasserdampf:  $C_{45}H_{90}O_{29} + 5H_2O = 5C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3$  (HOEHNEL, *C.* 1897 I, 419). Wird durch fractionirte Fällung mittels Baryumacetat aus alkoholischer Lösung gereinigt. — Nadelchen aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.:  $50,5^\circ$  (T.);  $51,5^\circ$  (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Petroleumäther, leicht in Ligroin, Petroleumäther und Aether. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung oder mit  $HNO_3$  entsteht d-Methyläthyllessigsäure und eine zweibasische Säure  $C_7H_{12}O_4$ . Durch Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen Verbindungen  $C_{15}H_{30}BrO_3$  und  $C_{15}H_{30}ClO_3$ . —  $Ba \cdot A_2$ . —  $Ag \cdot A$ .

Methylester  $C_{16}H_{32}O_3 = C_{15}H_{30}O_3 \cdot CH_3$ . Schmelzp.:  $33,5^\circ$ .  $Kp_{15}$ : 206—208° (T.).

Aethylester  $C_{17}H_{34}O_3 = C_{15}H_{30}O_3 \cdot C_2H_5$ . Blütchen. Schmelzp.:  $22,5^\circ$  (HOEHNEL).

2) *Oxypentadekylsäure*. *V.* In kleiner Menge an Alkohol gebunden im Oel der Wurzel von Angelica Archangelica (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 1813). Man versift die höher siedenden Theile des Oels durch alkoholische Kalilauge. — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.:  $84^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr wenig in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Natriumamalgame und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr nicht verändert. —  $Ba(C_{15}H_{30}O_3)_2$ . Pulveriger Niederschlag.

Acetyloxyentadekylsäure  $C_{17}H_{32}O_4 = C_{15}H_{30}(C_2H_3O)_2$ . *B.* Aus Oxypentadekylsäure und Acetylchlorid (C., S., *B.* 29, 1815). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $59^\circ$ .

### 12. \* Säuren $C_{16}H_{32}O_3$ (S. 579).

3) *Jalapinotsäure*  $(CH_2)(C_2H_5)CH \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_{20} \cdot CO_2H$  (s. auch Hauptwerk Bd. III, S. 595). *B.* Durch Hydrolyse des sog. „falschen Jalapenharzes“ (KROMER, *J. pr.* [2] 57, 448—466). — Schmelzp.: 67—68°. Optisch inactiv. Wird bei längerer Einwirkung von Brom in Eisessig oder Chloroform substituirt. HJ reducirt zu einer Hexadekylsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ . Kaliumpermanganat oxydirt in alkalischer Lösung zu Methyläthyllessigsäure, Sebacinsäure und einer (ihr isomeren?) Säure. —  $Ag \cdot C_{16}H_{31}O_3$ .

Methylester  $C_{17}H_{34}O_3 = C_{16}H_{31}O_3 \cdot CH_3$ . *B.* 100 g der Säure werden in der zweifachen Menge Alkohol gelöst und unter Eiskühlung trockener HCl eingeleitet (KROMER, *J. pr.* [2] 57, 450). — Blättchen. Schmelzp.:  $50—51^\circ$ . Erstarrungspunkt:  $43—42^\circ$ .

Aethylester  $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3 \cdot C_2H_5$ . Derbe, nadelförmige, centimeterlange Gebilde. Schmelzp.:  $47—48^\circ$ . Erstarrungspunkt:  $41—40^\circ$  (KROMER, *J. pr.* [2] 57, 450).

Acetylderivat des Aethylesters  $C_{20}H_{38}O_4 = C_{15}H_{30}(O.C_2H_5O)CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen des Jalapinolsäureäthylesters mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf  $180^\circ$  (KROMER, *J. pr.* [2] 57, 451). — Hellgelbe, ölige Masse.  $Kp_{50}$ :  $224-225^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4) **Lanopalminsäure**. V. An Alkohole gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIP-SCHÜTZ, *B.* 29, 2891). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $87-88^\circ$ . Unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht in Alkohol u. s. w. Die geschmolzene Säure emulgirt sich mit Wasser.

#### 14. \* Säuren $C_{18}H_{36}O_3$ (S. 579).

2) \* **Oxystearinsäure** (S. 579). Die Säure entsteht auch aus Elaïdinsäure durch concentrirte Schwefelsäure und Kochen der Producte mit alkoholischem Kali (TSCHERBAKOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 57, 27).

3) \* **Oxystearinsäure** (S. 580).

\* Anhydrid (Stearolacton)  $C_{18}H_{34}O_2$  (S. 580). {B. . . . (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 84)} Vgl. auch DAVID, *C. r.* 124, 466.

4) **Isonitroso-Derivat der Oktodekanol(12)-Säure(1)** = Oxim der Ketoxy-stearinsäure s. *Spl. zu Bd. I, S. 690*.

\* Säuren  $C_{18}H_{34}O_3Br_2$  (S. 580). 3) **Bromverbindung der flüssigen Säure**  $C_{17}H_{32}(OH).CO_2H$  aus **Quittensamenöl**. B. Zu 1 g der flüssigen Säure, gelöst in 20 cem Petroleumäther, wird 1 g Brom in 20 cem Petroleumäther zugesetzt (HERRMANN, *Ar.* 237, 366). — Silberglänzende Nadeln aus warmem Petroleumäther. Schmelzp.:  $108^\circ$ .

14a.  **$\alpha$ -Oxyarachinsäure, Eikosanol(2)-Säure(1)**  $C_{30}H_{46}O_3 = CH_3.(CH_2)_{17}.CH(OH).CO_2H$ . B. Bei 20 stdg. Kochen von  $\alpha$ -Bromarachinsäure, gelöst in Alkohol, mit conc. alkoholischer Natronlauge (BACZEWSKI, *M.* 17, 534). — Seideglänzende Blättchen (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.:  $91-92^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn. —  $Na.C_{20}H_{39}O_3$ . —  $Ba.\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Flockiger Niederschlag.

Methylester  $C_{21}H_{42}O_3 = C_{20}H_{39}O_3.CH_3$ . Feine Nadeln. Schmelzp.:  $62-64^\circ$  (BACZEWSKI). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester  $C_{22}H_{44}O_3 = C_{20}H_{39}O_3.C_2H_5$ . Schmelzp.:  $62-66^\circ$  (BACZEWSKI).

Aethylätheroxyarachinsäure  $C_{22}H_{44}O_3 = (C_2H_5O).C_{20}H_{39}O_2$ . B. Bei 5-stdg. Kochen von 8 g  $\alpha$ -Bromarachinsäure, gelöst in absolutem Alkohol mit 0,9 g Natrium (BACZEWSKI, *M.* 17, 537). — Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $53-56^\circ$ . —  $Na.C_{22}H_{43}O_3$  (bei  $100^\circ$ ). Krystalle (aus Alkohol). —  $Ba.\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Amorpher Niederschlag. —  $Pb.\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester  $C_{24}H_{48}O_3 = C_{22}H_{46}O_3.C_2H_5$  (bei  $100^\circ$ ). B. Bei 5-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromarachinsäureäthylester mit 1 Mol.-Gewicht Natriumäthylat und Alkohol (B.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $35-37^\circ$ .

15a.  **$\alpha$ -Oxybehensäure**  $C_{22}H_{44}O_3$ . B. Aus Brombehensäure und 50%iger wässriger Kalilauge bei  $130^\circ$  (FILETI, *G.* 27 II, 298). — Schmelzp.:  $96-97^\circ$ . Schwer löslich in leicht-siedendem Petroleumäther, leicht in hochsiedendem Petroleumäther.

Aethylester  $C_{24}H_{48}O_3 = C_{22}H_{46}O_3.C_2H_5$ . Schmelzp.:  $70-71^\circ$  (F.).

$\alpha$ -Aethoxybehensäure  $C_{24}H_{48}O_3 = C_2H_5O.C_{22}H_{46}O_2$ . B. Aus Brombehensäure und alkoholischem KOH neben etwas Oxybehensäure (F.). — Schmelzp.:  $60^\circ$ .

15b. **Oxycerotinsäure**  $C_{26}H_{50}O_3$ . B. Beim Kochen von Bromcerotinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 227). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $86,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Benzol.

Anhydrid  $C_{26}H_{50}O_2$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf  $200^\circ$  (MARIE). — Amorph. Schmelzp.:  $76-77^\circ$ .

15c. **Oxycerotinsäure**  $C_{27}H_{54}O_3$ . V. An Alkohole gebunden in den Cocoblättern (HESSE, *A.* 271, 222). — Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $82^\circ$ . Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cerotolsäure (S. 208).

15d. **Oxymelissinsäure**  $C_{30}H_{60}O_3$ . B. Beim Kochen von Brommelissinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 233). — Sehr feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $96,5^\circ$ .

B. \* Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  (S. 580-614).

Lactone ungesättigter  $\gamma$ -Oxysäuren entstehen bei der Destillation der Lactone von  $\beta\gamma$ -Dioxyssäuren:  $R.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO.OH = R.CH.CH(OH).CH_2.CO + H_2O = R.$

$C:CH.CH_2.CO + 2H_2O$  (FITTING, A. 283, 57).

Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester aus den Esterchloriden zweibasischer Säuren durch Einwirkung von Zinkmethyl:  $2Cl.CO.C \dots CO_2.R + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3.CO.C \dots CO_2R + ZnCl_2$  (BLAISE, Bl. [3] 21, 641). —  $\gamma$ -Ketonsäuren entstehen durch Umlagerung aus  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Oxysäuren beim Kochen mit Salzsäure, z. B.:  $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H \rightarrow CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$  (FITTING, A. 299, 1). —  $\gamma$ -Ketonsäuren entstehen auch beim Kochen der Anhydride von ungesättigten  $\gamma$ -Oxysäuren mit Natronlauge  $R.C:CH.CH_2.CO + NaOH = R.CO.CH_2.CH_2.CO_2Na$ .

In Gegenwart von Kalk verbinden sich Ketonsäuren mit Formaldehyd zu mehratomigen Oxysäuren  $CH_3.CO.COOH + 3CH_2O + H_2 = (CH_2.OH)_3C.CH(OH).COOH$  (TOLLENS, A. 276, 83).

Isomere, ungesättigte Oxysäuren und gesättigte Ketonsäuren von entsprechender Stellung stehen zu einander im Verhältniss der Tautomerie, z. B.  $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$  und  $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ ; die Oxysäuren können als die „Enolformen“ (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 123) der Ketonsäuren bezeichnet werden. Nach SCHIFF (B. 31, 602) werden Enolformen von Ketonsäuren bezw. deren Estern durch Zusatz geringer Mengen Piperidin in Ketoformen, letztere durch Berührung mit geringen Mengen Na-Aethylat in Enolformen umgewandelt.

{Die monalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsproducte . . . Beim Erhitzen der zweifach gebromten Ester mit Alkalien entstehen zweibasische ungesättigte Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$ } (S. 582). Zur Erklärung dieses Vorganges s. SEMENOW, Z. 30, 1009; C. 1899 I, 781; CONRAD, B. 32, 1005.

**Glyoxylsäure**  $CHO.CO_2H$ , s. Hptw. Bd. I, S. 629 u. Spl. dazu.

1. \* Chloräthanalsäure  $C_2H_3Cl = CClO.CO_2H$  (S. 583).

\* Aethylester  $C_4H_5O_3Cl = C_2ClO_3.C_2H_5$  (S. 583). Zerfällt beim Durchleiten durch ein auf  $200^\circ$  erhitztes Rohr in CO und Chlorameisensäureester (GRASSI, G. 27 I, 32).

2. \* Säuren  $C_3H_4O_3$  (S. 584-588).

1) \*  $\beta$ -Oxyacrylsäure, Propen(1)-ol(1)-Säure(3), (Formylessigsäure)  $CH(OH):CH.CO_2H$  (S. 584). Das Natriumsalz des Aethylesters giebt mit Phenylcarbonimid die Verbindung  $CHO.CH(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$  (Schmelzp.:  $51-52^\circ$ ) (MICHAEL, B. 29, 1794). Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolon.

$\beta$ -Aethoxyacrylsäure  $C_5H_8O_3 = CH(OC_2H_5):CH.CO_2H$ . Die im Hauptwerk S. 584 Z. 4 v. u. als Aethyläthersäure der  $\alpha$ -Oxyacrylsäure beschriebene Verbindung von Merx und Otto ist wahrscheinlich  $\beta$ -Aethoxyacrylsäure (CLAISEN, B. 31, 1020).

$\beta$ -Carbäthoxyacrylsäureäthylester  $C_8H_{12}O_5 = CH(O.CO_2C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ . B. Man lässt 51 g Natriumformylessigsäureäthylester, vertheilt in 200 ccm absolutem Aether, 12 Stunden lang mit 40 g  $Cl.CO_2.C_2H_5$  stehen (NEF, A. 276, 216). — Oel.  $Kp_{25}$ :  $135^\circ$  (i. D.). Unverändert löslich in conc.  $HNO_3$ . Liefert mit Brom ein Dibromid.

S. 584, Z. 29 v. o. statt: „ $46^\circ$ “ lies: „ $46\text{ mm}^{\circ}$ “.

2) \* Oxyacrylsäure (Glycidsäure)  $CH_2.CH.CO_2H$  (S. 584).

$\alpha$ -Aethoxyacrylsäure  $C_5H_8O_3 = CH_2.C(OC_2H_5).CO_2H$  (nicht identisch mit der \* Säure von Otto und Merx [S. 584, Z. 4 v. u.], welche wahrscheinlich die  $\beta$ -Aethoxyacrylsäure ist). B. Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) (CLAISEN, B. 31, 1020). — Krystalle. Schmelzp.:  $62^\circ$ .

Aethylester  $C_7H_{12}O_3 = CH_2.C(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von  $P_2O_5$  auf das Acetal des Brenztraubensäureesters bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin (CLAISEN, B. 31, 1020). — Flüssig.  $Kp$ :  $180^\circ$ .

3) \* Brenztraubensäure, Propanonsäure  $CH_3.CO.CO_2H$  (S. 585). Darst. Man erhitzt im Oelbade auf  $230^\circ$  ein inniges Gemisch von je 350 g Weinsäure mit 550 g  $KHSO_4$  (ERLENMEYER, B. 14, 321; DÖBNER, A. 242, 269; SIMON, Bl. [3] 13, 335). Das Destillat wird im Vacuum fractionirt. — Die völlig reine Säure erstarrt im Kältemisch.

Schmelzpt.: 13,6° (SIMON).  $Kp_{10}$ : 65°.  $D^4$ : 1,2881.  $D^{25}$ : 1,2649. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 836. Lösungs- und Neutralisations-Wärme: SIMON, *Bl.* [3] 9, 112. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BETHELOT, *C. r.* 126, 688. Brenztraubensäure färbt ätherische  $FeCl_3$ -Lösung deutlich roth (GAZZAROLLI-TURNLACKH, *M.* 20, 478). — Brenztraubensäure verwandelt sich beim Stehen langsam in eine zweibasische Säure  $C_6H_6O_8$  vom Schmelzpt.: 116—117° (WOLFF, *A.* 305, 156). — Die Salze der Brenztraubensäure gehen spontan in kalter, wässriger Lösung, rascher bei Gegenwart bestimmter Condensationsmittel wie KCN, Aetzkali, Baryt, Ammoniak, Zink- und Bleisalzen (namentlich Acetaten) in Salze der Parabrenztraubensäure  $C_6H_8O_8$  (s. Spl. zu S. 809) über (*vgl. Hptc. S. 586, Z. II v. o.*). Bei Verwendung kleiner Mengen Condensationsmittel bilden sich die neutralen, durch grössere Mengen die basischen parabrenztraubensäuren Salze (W.). — Beim Erwärmen mit Barytwasser (*vgl. Hptc. S. 586, Z. 3 v. o.*) oder Natronlauge liefert Brenztraubensäure neben Oxalsäure die dreibasische Methyl-dihydrotrimesinsäure  $C_{11}H_{10}O_8$ , die durch Abspaltung von  $CO_2$  und Wasserstoff in Uvitätsäure übergeht (W., *A.* 305, 127). Beim Kochen mit conc. Natronlauge entsteht Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* 288, 137). — {Beim Sättigen von wässriger Brenztraubensäure mit  $H_2S$  entsteht  $\alpha$ -Thiomilchsäure  $C_6H_8O_3S$ . Giebt man zu dieser Lösung conc. HCl und lässt stehen, so wandelt sich die Anfangs ölige gefällte  $\alpha$ -Thiomilchsäure} in Trithiodilaktylsäure  $C_6H_{10}O_4S_3$  um (LOVÉN, *J. pr.* [2] 47, 174) (*vgl. Hptc. S. 585, Z. 25 v. u.*). — Mit Paraformaldehyd und Vitriolöl entstehen Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure und eine Säure vom Schmelzpt.: 284° bis 286,5° (KALTWASSER, *B.* 29, 2281). Condensirt sich mit Aceton in Gegenwart von conc. Schwefelsäure zu Acetondibrenztraubensäure  $C_9H_{10}O_5$  (DOEBNER, *B.* 31, 681). — Brenztraubensäure, in Aether gelöst, liefert mit Anilin Anilbrenztraubensäure  $C_9H_9O_2N$ , Aniluvitätsäure  $C_{11}H_9O_2N$  und einen Körper vom Schmelzpt.: 188—190° (SIMON, *Bl.* [3] 13, 336) (*vgl. Hptc. S. 585, Z. 3 v. u.*). Ebenso verhalten sich andere primäre Basen (Toluidin,  $\beta$ -Naphthylamin), während mit  $\alpha$ -Naphthylamin keine Reaction erfolgt. Durch Reaction mit Anilinbasen (oder paraalkylieren Anilinbasen) und Formaldehyd entstehen die „Hydroglauconinsäuren“, wie  $CH \left[ \begin{array}{l} C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} NH-CH(CH_3) \\ C(CO_2H):CH \end{array} \right. \end{array} \right]_3$ , bzw. ihre Oxydationsproducte: die „Glauconinsäuren“ (DOEBNER, *B.* 31, 686). Brenztraubensäure vereinigt sich mit Benzalanilin in Benzollösung zu einem Diphenyl-Diketo-Dihydropyrol (R. SCHIFF, GIELL, *B.* 31, 1310).

Reaction. Eine mit KOH versetzte Lösung giebt mit conc. Nitroprussidnatrium-Lösung violette Färbung; desgleichen die Salze und die Ester der Säure. Wird  $NH_3$  statt KOH angewandt, so bildet sich eine für die Säure charakteristische violettblaue Färbung, welche mit KOH in Dunkelroth, mit Essigsäure in Blau übergeht (SIMON, *C. r.* 125, 534).

\* Aethylester  $C_8H_{10}O_3 = C_3H_7O_2.C_2H_5$  (*S. 586*). *Darst.* Man kocht einige Stunden lang 1 Mol.-Gew. krystallisirte Brenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. absolutem Alkohol und fractionirt dann im Vacuum (SIMON, *Bl.* [3] 13, 477; *vgl. BÖTTINGER, B.* 14, 317; GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 377). —  $Kp$ : 155°.  $Kp_{18-20}$ : 66°.  $D^{14}$ : 1,080 (SIMON, *vgl. STEUDE, A.* 261, 25). — Anilin wirkt lebhaft ein unter Bildung des Esters  $C_{20}H_{20}O_3N_2$ . Bleibt der mit HCl-Gas gesättigte Ester 14 Tage stehen, so entsteht 2-Methyl-Penten(2)-on(4)-Disäureester  $C_6H_4O_3(C_2H_5)_2$ .

Isoamylester  $C_8H_{14}O_3 = C_3H_7O_2.C_5H_{11}$ .  $Kp$ : 185°.  $Kp_{14}$ : 86°.  $D^{17}$ : 0,978 (SIMON, *Bl.* [3] 13, 481).

1-Amylester  $C_8H_{14}O_3 = C_3H_7O_2.C_5H_{11}$ .  $Kp$ : 185—186°.  $Kp_{16}$ : 85—86°.  $D^{15}$ : 0,984.  $[\alpha]_D$ : 3,25°.  $n_D$ : 1,42062 (SIMON, *Bl.* [3] 11, 765).

Allylester  $C_8H_8O_3 = C_3H_5O_2.C_3H_5$ .  $Kp$ : 165°.  $Kp_{14}$ : 65°.  $D^{17,5}$ : 1,082 (SIMON, *Bl.* [3] 13, 482).

Trichlorbrenztraubensäure  $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$  s. Trichlor- $\alpha$ -Glycerinsäure, *Hptc. Bd. I, S. 632*.

### 3. \* Säuren $C_6H_6O_3$ (*S. 588—597*).

3) \*  $\beta$ -Oxyisocrotonsäure, Buten(2)-ol(3)-Säure(I)  $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$  (*S. 589*) (Enolform der Acetessigsäure).

\* Methyläthersäure  $C_6H_8O_3 = CH_3.O.C_3H_4.CO_2H$  (*S. 589*). *Ist wahrscheinlich die*

*Trans-Modification*  $\begin{array}{c} CH_3.C.OCH_3 \\ | \\ H.C.CO_2H \end{array}$  (v. PECHMANN, *B.* 28, 1628).

$\beta$ -Methoxy-cis-Crotonsäureäthylester  $C_7H_{12}O_3 = \begin{array}{c} CH_3O.C.CH_3 \\ | \\ H.C.CO.OC_2H_5 \end{array}$ . *Verschieden*  
von dem Ester von Enke im *Hptc. Bd. I, S. 589 Z. 24 v. o. B.* Bei 1—2tägigem Stehen

eines Gemisches aus 12 g Acetessigester mit der ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 20 cem Nitrosomethylurethan) (PECHMANN, *B.* **28**, 1627). — Oel.  $K_{p725}$ : 187—188°. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalklauge  $\beta$ -Methoxy-trans-Crotonsäure.

\* **Aethyläthersäure**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2H$  (*S.* 589). Schmelzp.: 141° (NEP, *A.* **276**, 234).

\* **Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3 \cdot C_2H_5$  (*S.* 589). *B.* Man leitet 10 Minuten lang bei  $-10^\circ$  trockenes HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigsäureester und 12 Mol.-Gew. absolutem Alkohol ein und lässt 48 Stunden stehen (CURTISS, *Am.* **17**, 437). Aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid (Höchster Farbwerke D.R.P. 80 739; *B.* **28** Ref., 662). — Schmelzp.: 31°.  $K_p$ : 199—200°.  $D^{20}$ : 0,9785.  $D^{40}$ : 0,9723. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,43 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826).

Essigsäureester,  $\beta$ -Acetyloxyisocrotonsäure  $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2H$ , *s. Spl. zu S.* 692.

Kohlensäureester, Acetessigkohlenensäure  $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot C(O \cdot CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  *s. Hptw. Bd. I, S.* 763 und *Spl. dazu*.

5) \*  $\beta$ -**Methylglycidsäure**  $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  (*S.* 590). Neutralisationswärme: PISARJEWSKY, *Z.* **29**, 343; *C.* 1897 II, 170. — Elektrolyse: PISARJEWSKY, *Z.* **29**, 333; *C.* 1897 II, 339.

10) \* **Acetylessigsäure, Butanon(3)-Säure(1)**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$  (*S.* 591—597). *Derivate, welche von der Enolfornm  $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$  herzuwzelen sind, s. unter  $\beta$ -Oxyisocrotonsäure Hptw. Bd. I, S.* 589 Nr. 3 und *Spl. dazu*.

\* **Methylester**  $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3 \cdot CH_3$  (*S.* 591).  $D^4$ : 1,0917.  $D^{15}$ : 1,0809.  $D^{25}$ : 1,0724. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,376 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Mol. Verbrennungswärme: 594,0 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

\* **Aethylester**  $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$  (*S.* 591—594). Zur Tautomerisation des Acetessigesters vgl.: SCHIFF, *B.* **31**, 603; SCHAUM, *B.* **31**, 1964. — Die Bildung aus Essigester ist durch die Gleichungen:  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = CH_3 \cdot C(O \cdot Na) : (O \cdot C_2H_5)$ ;  $CH_3 \cdot C(O \cdot Na) : (O \cdot C_2H_5) + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot C(O \cdot Na) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2C_2H_5 \cdot OH$  zu erklären (CLAISEN, *A.* **297**, 92).

Erstarrt nicht bei  $-80^\circ$  (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 25).  $D^{16,3}$ : 1,0307;  $D^{91}$ : 0,9839.  $D^{20}$ : 1,0282, unmittelbar nach der Destillation ist die Dichte etwas geringer (SCHAUM). Specifices Gewicht von Acetessigester-Lösungen und Aenderung desselben beim Stehen: J. TRAUBE, *B.* **29**, 1719. Brechungsexponent  $n_D$ : 1,41937 (SCH.). Neutralisationswärme: FORCRAND, *Bl.* [3] **11**, 921. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2030. Absorbt elektrische Schwingungen nicht (DRUDE, *B.* **30**, 951). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Magnetisches Drehungsvermögen: 6,50 bei  $16,3^\circ$  (PERKIN, *Soc.* **69**, 1236).

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. — Beim Chloriren entsteht ausschliesslich  $\alpha$ -Chloracetessigester, beim Bromiren entsteht zunächst  $\alpha$ -Bromacetessigester, der beim Stehen in  $\gamma$ -Bromacetessigester übergeht. Das Kupfersalz liefert mit Brom ausschliesslich  $\alpha$ -Bromacetessigester. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Acetessigester und absolutem Alkohol entsteht  $\beta$ -Aethoxycrotonsäureester  $C_8H_{14}O_3$  (*Z.* **6** v. o.). — Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Lösungen von Acetessigester entstehen durch Addition von 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Cyanimidacetylpropionester (*Spl.* zu *S.* 1226) bezw. Diimidodiacetylpropionester (*Spl.* zu *S.* 867) (TRAUBE, *B.* **31**, 2938). — Das Natriumsalz absorbt in Gegenwart von Natriumäthylat Stickoxyd und erzeugt das Natriumsalz des Isonitramacetessigesters (*Spl.* zu *S.* 1216) (TR., *B.* **27**, 1507; **28**, 1789). — Acetessigester zerfällt bei mehrtägigem Stehen mit Salpetersäure (*D.* 1,2) in Wasser und  $CO_2$ . Nebenbei entstehen Spuren von Essigsäure und Oxalsäure (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2684). Mit  $HNO_2$  (*D.* 1,4) entstehen Peroxydiisonitrosobornsteinsäureester (*s. S.* 181) und Essigester-Nitrosäure (*s. S.* 187). Beim Eintropfen von rauchender  $HNO_3$  in Acetessigester entsteht Peroxydiisonitrosobornsteinsäurediäthylester (BECKH, *B.* **30**, 152). — Mit 2 Mol.-Gew. salpetriger Säure entsteht *syn*-Isonitrosoacetessigester, mit 1 Mol.-Gew.  $HNO_2$  *anti*-Isonitrosoacetessigester (*s. S.* 239). — Die Spaltung des Acetessigesters durch Alkali geht viel rascher vor sich, als diejenige des Dimethylacetessigesters (E. FISCHER, *B.* **31**, 3275).

Diazomethan erzeugt  $\beta$ -Methoxy-cis-Crotonsäureäthylester (*S.* 236) (*v.* PECHMANN, *B.* **28**, 1626). — Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natronlauge entsteht  $\beta$ -Acetyloxyisocrotonsäureester  $C_8H_{10}O_4 \cdot C_2H_5$  und Diacetessigester. — Das Natriumsalz liefert mit

Acrylsäureester  $\alpha$ -Acetylglutarsäureester. — Beim Versetzen des Natriumsalzes mit  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureester entsteht Aceto- $\beta$ -Butyrendicarbonsäureester (RHEMANN, *Soc.* 71, 324). — Aus Natriumacetessigester und Chlormaleinsäureester (oder Chlorfumaräureester) entsteht Acetoacetonisäureester. — Acetessigester kann mit Aldehyden durch primäre oder sekundäre organische Basen im Verhältniss von 1 Mol.-Gew. Aldehyd mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester zu Verbindungen, wie Aethylidenacetessigester, condensirt werden (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 730; D.R.P. 94132; C. 1898 I, 228). Mit Benzaldehyd und alkoholischem  $\text{NH}_3$  entstehen in der Kälte Hydrobenzencacetessigesterimid und Hydrophenyl-lutidindicarbonsäureester, beim Erwärmen dagegen entsteht nur Hydrophenyllutidindicarbonsäureester. Mit Benzaldehyd und wenig Piperidin entsteht unterhalb  $-5^\circ$  Benzylidenacetessigester, bei höherer Temperatur dagegen Benzylidendiacetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* 29, 172; 31, 730). Vereintigt sich mit Benzalanilin zu einer Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ , die sich in drei Formen isoliren lässt (SCHIFF, *B.* 31, 205). — Beim Stehen eines mit HCl gesättigten Gemenges von Acetessigester und Aceton entsteht Isopropylidenacetessigester. Natriumacetessigester liefert mit Benzylidenacetone den Ester  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . — Reaction des Cu- und Na-Salzes mit Alkyl- bzw. Alkylen-Sulfocyanaten: KOHLER, *Am.* 22, 67). — Acetessigester liefert mit Benzylamin zwei isomere  $\beta$ -Benzylamino-crotonsäureester (MÖHLIG, v. HORNOSTEL, *B.* 27, 3376; vgl. *B.* 30, 3003). — Das Kupfersalz liefert mit Benzoylchlorid die Aethylster der Acetyllessigsäure,  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -Oxyisocrotonsäure, Dibenzoylacetyllessigsäure und der  $\beta$ -Benzoyloxyisocrotonsäure. — Ueber Anlagerung des Acetessigesters an  $\beta$ -Dihydro- $\alpha$ -Naphthoësäureester vgl. RABE, *B.* 31, 1896.

S. 593, Z. 24 r. o. statt: „ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ “.

S. 593, Z. 10 v. u. statt: „ $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_5$ “ lies: „ $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_5$ “.

\* Metallsalze (S. 594). \*  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 594). Darstellung nach HARROW: FORCRAND, *A. ch.* [7] 5, 409. Hält 1 Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösungs- und Bildungswärme: F. Nach den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmung (durch Siedepunkterhöhung) ist in alkoholischer Lösung die Mononatriumverbindung beständig, die Dinatriumverbindung dagegen in erstere und Na-Aethylat zerfallen (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* 32, 1876). —  $\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . *B.* Durch Zufügen von Acetessigester zu mit Salpetersäure angesäuertem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 2215). Weisses, leichtes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser. — \*  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 = \text{Cu}\cdot[\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2$  (S. 594). *Darst.* Man schüttelt eine ätherische Acetessigester-Lösung (1:2) mit der berechneten Menge wässriger Kupferacetat-Lösung (1:15) durch, filtrirt die in der ätherischen Lösung abgeschiedene Menge ab und gewinnt den Rest, indem man das ätherische Filtrat nochmals mit der Cu-Acetate-Lösung durchschüttelt und gleichzeitig mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction abstopft (WISLICIENUS, *B.* 31, 3153). Grüne Nadelchen aus Benzol. Schmelzp.:  $192-193^\circ$  (W.; v. PECHMANN, *A.* 278, 226). Liefert beim Kochen mit absolutem Methylalkohol die basische Kupferverbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , blaue Nadelchen aus viel absolutem Methylalkohol, die sich unter Zersetzung bei  $156-175^\circ$  verflüssigen und beim Erwärmen mit Acetessigester oder Kochen mit Benzol die grüne Kupferverbindung regeneriren.

\*  $\alpha$ -Chloracetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 594). Verändert sich auch bei monatelangem Stehen nicht (CONRAD, SCHMIDT, *B.* 29, 1045). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Chloraceton (PERATONER, *G.* 22 II, 40). Liefert mit alkoholischem Cyankalium das Kaliumsalz des Cyanacetessigsäureesters  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CN})\text{K}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und einen Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_9$  (glänzende Prismen, Schmelzp.:  $82^\circ$ ). Mit Cyankalium und Aether entstehen das Kaliumsalz des Cyanacetessigsäureesters und  $\alpha$ -Chloracetessigester-Cyanhydrin  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (EPRECHT, *A.* 278, 74). [Mit Phenylhydrazin entsteht] 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazo-Pyrazolon(5) (ВЕТСКАЯ, SPRAGUE, *B.* 22, 2548). Giebt mit je einem Mol.-Gew. Anilin und salzsaurem Hydroxylamin ein öliges Oxim, mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3(\text{OH})\cdot\text{HCl}$  das Oxim des  $\alpha$ -Chloracetessigsäureanilides, welches von conc. Natronlauge in Methylchlorisoxazon übergeführt wird (SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1159).

S. 595, Z. 16 r. u. statt: „ $\text{C}_7\text{HCl}_6\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ “.

S. 595, Z. 13 r. u. statt: „ $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_6\text{HCl}_6\text{O}_3$ “.

\* Bromacetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . 1) \*  $\alpha$ -Derivat  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 595). *Darst.* Man trägt unterhalb  $0^\circ$  1 Mol.-Gew. Brom in, mit 2 Vol. Wasser und Eisstückchen versetzten. Acetessigester ein und wäscht das Product sofort mit Wasser (CONRAD, SCHMIDT, *B.* 29, 1044). —  $\text{Kp}_{10}$ :  $90-100^\circ$  (EPRECHT, *A.* 278, 78). Beim Bromiren des freien Esters oder seines Kupfersalzes entsteht  $\alpha$ -Dibromacetessigester. Liefert mit Thioharnstoff 2-Amino-5-Methylthiazolcarbonsäure(4)-Aethylster  $\text{N} \begin{array}{l} \text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ .

Wandelt sich durch trocknen HBr in den  $\gamma$ -Ester um (HANTZSCH, B. 27, 356, 3168). Geht auch bei längerem Liegen in den  $\gamma$ -Bromacetessigester über. Liefert mit Natriumäthylat nicht Succinylbernstensäureester. { Liefert mit Phenylhydrazin } 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5).

2) \*  $\gamma$ -Derivat  $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$  (S. 595). Darst. Man tröpfelt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1—2 Vol.  $CS_2$  ein, und giesst das Product erst nach etwa 12 Stunden in kaltes Wasser (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1045). —  $Kp_{10}$ :  $125^\circ$  (EPPRECHT, A. 278, 77). Beim Bromiren des freien Esters oder seines Kupfersalzes entsteht  $\alpha\gamma$ -Dibromacetessigester. —  $*Cu(C_6H_5BrO_3)_2$  (S. 596). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ . Zersetzt sich bei  $161,5$ — $162^\circ$  (CURTIS, Am. 17, 442).

\*  $\alpha\alpha$ -Dibromacetessigsäureäthylester  $C_6H_5O_3Br_2 = CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$  (S. 596). Mit conc.  $NH_3$  entsteht Dibromacetamid. Mit Thioharnstoff entsteht  $\mu$ -Aminomethylthiazolcarbonsäureester (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1046).

$\alpha\gamma$ -Dibromacetessigsäureäthylester  $C_6H_5O_3Br_2 = CH_2Br.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Eintropfen von Brom in eine Lösung von  $\gamma$ -Bromacetessigester (oder dessen Kupfersalz), gelöst in wenig  $CS_2$  (EPPRECHT, A. 278, 85). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar. — Nadeln. Schmelzp.:  $45$ — $49^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Bromäthyl, Bromtetransäure u. s. w. —  $Cu(C_6H_4Br_2O_3)_2$ . Hellgelbgrüner Niederschlag. Schmelzp.:  $145^\circ$ .

$\alpha\alpha$ -Chlorbromacetessigsäureäthylester  $C_6H_5O_3ClBr = CH_3.CO.CClBr.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Sättigen von  $\alpha$ -Bromacetessigester mit Chlorgas (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1045). — Oel. Liefert mit conc.  $NH_3$  Chlorbromacetamid.

S. 596, Z. 9 v. u. statt: „Isonitrosomethylphenylpyrazolon ( $C_6H_5:CH_3:N.OH:O = 1:3:4:5$ )“ „lies: 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazo-Pyrazolon(5)“.

Isonitrosoacetessigsäureäthylester  $C_6H_5O_4N$ .

a) Synderivat  $CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung

von 1 Mol.-Gew.  $H_2SO_4$  von  $18^\circ$  in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 2 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2685; Bl. [3] 15, 227). Man extrahirt das nach 12 Stunden mit Wasser verdünnte Product mit Aether. — Aus dem Antiderivat mit 1 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  und  $H_2SO_4$  (von  $18^\circ$ ) (J.). — Gelbes Oel. Zersetzt sich bereits bei  $80$ — $90^\circ$ . Wird durch verdünnte Kalilauge fast momentan, unter Gelbrothfärbung, zersetzt. Wird von conc. HCl schon in 1 Stunde völlig zersetzt. 1 Mol.-Gew. Brom wirkt langsam ein, scheidet kein  $NH_4Br$  ab und liefert eine in Kalilauge unzersetzt lösliche Verbindung  $C_6H_5BrNO_4$  (s. u.). Durch mehr Brom entsteht ein Körper  $C_6H_4Br_2NO_4$  (JOVITSCHITSCH, Bl. [3] 15, 222). Liefert mit  $NH_3.O.HCl$  beim Erhitzen nur wenig Oximinomethylisoxazolone (s. S. 183), in der Kälte Diisonitrosobuttersäureester. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entstehen Essigester-Nitrolsäure und Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester. Mit salzaurem Phenylhydrazin entsteht 4-Isonitroso-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon.

b) \* Antiderivat  $CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5$  = dem jetzt als Nitrosoacetessigsäureäthylester

beschriebenen Körper (S. 596). Darst. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umrühren von  $1/2$  Mol.-Gew.  $H_2SO_4$  (von  $18^\circ$ ) in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und der conc. wässrigen Lösung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2683; Bl. [3] 15, 227). Unveränderter Acetessigester wird durch Ligroin entfernt. — Zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . Wird beim Stehen mit Alkalien nicht verändert, von conc. HCl erst nach 1—2 Tagen ganz zersetzt. 1 Mol.-Gew. Brom wirkt stürmisch ein und erzeugt HBr,  $NH_4Br$  und eine mit Kalilauge sich rasch zersetzende Verbindung  $C_6H_5BrNO_4$  (s. u.). Mit einem zweiten Mol.-Gew. Brom entsteht  $C_6H_4Br_2NO_4$  (JOVITSCHITSCH, Bl. [3] 15, 222). Mit  $HNO_3$  (D: 1,2) entstehen Essigsäure, Essigester-Nitrolsäure  $C_4H_6N_2O_5$  (S. 187) und Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester (S. 181). Wird von  $SnCl_2$  zu  $\alpha$ -Aminoacetessigester reducirt. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin entsteht Oximinomethylisoxazolone  $C_4H_7N_3O_3$  und 1-Methyl-3-Oximinäthyl-2-Isoxazoloxim  $C_6H_9N_3O_3$ , jedoch kein Diisonitrosobuttersäureester (JOVITSCHITSCH, B. 30, 2421). Geht mit  $HNO_2$  in das Synderivat über.

Bromisonitrosoacetessigester  $C_6H_5O_4NBr$ . a) Synderivat  $CH_2Br.CO.C.CO_2.C_2H_5$

B. Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Syn-Isonitrosoacetessigester in Aether (JOVITSCHITSCH, B. 28, 2686). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkalien. Wird bei mehrtägigem Stehen der alkalischen Lösung nicht verändert.

b) *Antiderivat*  $\text{CH}_2\text{Br.CO.C.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ . *B.* Wie das entsprechende Synderivat (JOVITSCH, *B.* 28, 2686). — Gelbes Oel. Wird durch verdünnte Kalilauge rasch zersetzt.

*S.* 597, *Z.* 26 v. o. statt: „A. 257, 258“ lies: „A. 257, 358“.

*S.* 597, *Z.* 16 v. u. statt: „10. Isoacetessigsäureäthylester“ lies: „11. Iso . . .“.

*S.* 597, *Z.* 11 v. u. statt: „11. Methylformylessigsäure“ lies: „12. „Methyl . . .“.

13)  $\beta$ -*Aldehydpropionsäure (Butanalsäure)*  $\text{CHO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetylmalonsäure für sich oder mit Wasser auf  $180-190^\circ$  (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* 75, 16). — Bräunliche, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Reducirt in frischem Zustande FEHLING'sche Lösung, giebt mit Rosanilinhydrochlorid blassrothe Färbung. Wird beim Stehen an der Luft oder rascher durch Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  zu Bernsteinsäure oxydirt, von Natriumamalgam zu Butyrolacton reducirt. Beim Eindampfen mit verdünnter Natronlauge entsteht in kleiner Menge Terephthalsäure.

14)  $\gamma$ -*Oxycrotonsäure, Buten(2)-ol(4)-Säure*  $\text{OH.CH}_2\text{.CH:CH.CO}_2\text{H}$ . *B.* Siehe das Anhydrid (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 284). —  $\text{Ba(C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Gummi.

Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Beim Eintragen von Zinkgranalien in eine auf  $100^\circ$  erhitzte Lösung von Dibromoxycrotonsäure-Anhydrid in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HILL, CORNELISON). Man destillirt das gebildete Anhydrid im Dampfströme ab.

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH:CCl.CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . *B.* Man löst  $\beta\delta$ - oder  $\gamma\delta$ -Dichlorbrenzschleimsäure, vertheilt in 25 Thln. Wasser, in Soda, gießt 2 Mol.-Gew. Brom hinzu und lässt über Nacht stehen. Das hierbei gebildete Oel behandelt man mit Zinkstaub und Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 291). — Lange Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $52-53^\circ$ .

$\beta$ -Chlor- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CCl:CH.CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl.  $\alpha\beta$ -Dichloroxycrotonsäureanhydrid in 2 Thl. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 289). Beim Kochen von  $\beta\delta$ -Dichlorbrenzschleimsäure mit Schwefelsäure (D: 1,43) (H., C.). — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $25-28^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}$ :  $124-125^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol; wenig in Ligroin.

$\alpha\beta$ -Dichlor- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CCl:CCl.CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . *B.* Beim Behandeln von Mucoclorsäurebromid mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 285). Man fällt durch Wasser. — Beim Kochen von Trichlorbrenzschleimsäure mit Schwefelsäure (von 50%). — Beim Behandeln von  $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure mit Brom (H., C.). — Lange, seidglänzende Nadeln oder 6-seitige Tafeln. Schmelzp.:  $150-151^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}$ :  $114-115^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Conc.  $\text{HNO}_3$  wirkt langsam ein und erzeugt Mucoclorsäure. HJ erzeugt bei  $100^\circ$  Chlorjodoxycrotonsäure-Anhydrid. Anilin erzeugt das Anilid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClO}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ . Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht  $\beta$ -Chloroxycrotonsäure-Anhydrid.

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH:CBr.CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Brommaleinsäurebromid und 1,5 Thln. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 278). Entsteht in kleiner Menge auch beim Behandeln von  $\beta$ -Brombrenzschleimsäure mit Bromwasser (H., C.). — Lange, diamantglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $77^\circ$  (rasch erhitzt). Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in kaltem  $\text{CS}_2 + \text{Ligroin}$ . Trocknes Brom erzeugt zunächst  $\alpha\beta$ -Dibromoxycrotonsäure-Anhydrid. Mit Bromwasser entsteht Mucobromsäure. Anilin erzeugt das Anilid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ .

$\beta$ -Brom- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CBr:CH.CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$ . *B.* Bei längerem Kochen von  $\beta\delta$ -Dibrombrenzschleimsäure mit conc. Bromwasserstoffsäure, oder besser beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Zinkstaub in die abgekühlte Lösung von 1 Thl. Dibromoxycrotonsäureanhydrid in 1 Thl. Essigsäure von 80% (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 211). Man erwärmt schliesslich und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $58^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}$ :  $140^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Verbindet sich direct mit Brom. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf  $100^\circ$  entsteht Mucobromsäurebromid.

Dibromid des Anhydrids  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_2 = \begin{matrix} \text{CBr}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CHBr.CO} \end{matrix} > \text{O}$ . *B.* Beim Stehen von  $\beta$ -Bromoxycrotonsäurebromid mit 1 Mol.-Gew. Brom (H., C.). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $63-64^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

$\alpha\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $C_4H_4O_3Br_2 = CH_2(OH).CBr:CBr.CO_2H$ . Anhydrid  $C_4H_2O_2Br_2$ . B. Beim Stehen von  $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure mit 1 Mol.-Gewicht Bromwasser (TÖNNIES, B. 12, 1203; HILL, SANGER, A. 232, 89; HILL, CORNELISON, Am. 16, 204). Beim Kochen von Tribrombrenzschleimsäure mit conc. Chlorwasserstoffsäure. Beim Behandeln von Mucobromsäure mit  $P_2O_5$  und dann mit Wasser (H., C.). Beim Behandeln von Mucobromsäurebromid mit salzsauerm Zinnchlorür (H., C.). — Täfelchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°.  $Kp_{18}$ : 145°. Löslich in 30—40 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Ligroin, leicht in  $CHCl_3$  und Benzol. Bei längerem Kochen mit  $HNO_3$  (D: 1,42) entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleinsäure. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° entsteht Mucobromsäurebromid. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Bromoxycrotonsäureanhydrid übergeführt. Mit Jodwasserstoff entsteht Bromjodoxycrotonsäureanhydrid. Anilin erzeugt das Anilid  $C_4H_2BrO_2.NH.C_6H_5$ .

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Jod- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $C_4H_4O_3ClJ = CH_2(OH).CCl:CJ.CO_2H$ .

Anhydrid  $C_4H_2O_2ClJ$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha\beta$ -Dichloroxycrotonsäureanhydrid oder von Mucobromsäurebromid mit Jodwasserstoff auf 100° (H., C., Am. 16, 288). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

$\beta$ -Brom- $\alpha$ -Jod- $\gamma$ -Oxycrotonsäure  $C_4H_4O_3BrJ = CH_2(OH).CBr:CJ.CO_2H$ .

Anhydrid  $C_4H_2O_2BrJ$ . B. Bei kurzem Kochen von Mucobromsäurebromid oder  $\alpha\beta$ -Dibromoxycrotonsäureanhydrid mit Jodwasserstoff ( $Kp$ : 127°) (H., C., Am. 16, 209). — Lange, schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in  $CHCl_3$ , Benzol und in siedendem Alkohol. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in  $\beta$ -Bromoxycrotonsäureanhydrid umgewandelt. Liefert mit Anilin das Anilid  $C_4H_2BrO_2.NH.C_6H_5$ .

#### 4. \* Säuren $C_5H_8O_3$ (S. 597—602).

2) \*  $\beta$ -Acetylpropionsäure, Lävulinsäure, Pentanon(4)-Säure(I)  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 598). B. Durch Erhitzen von Nucleinsäure aus Störhoden mit 30%iger Schwefelsäure (NOLL, H. 25, 430). Bei der Oxydation von 2-Methyl-Hepten(2)-on(6), Geraniol oder Linalool mit  $KMnO_4$ -Lösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2129). Bei der Oxydation von Trimethyldehydrohexon (S. 116) mit  $KMnO_4$ -Lösung (VERLEY, Bl. [3] 17, 190). Der Aethyl ester entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Bernsteinaldehyd-esteressäurechlorid ( $CICO.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ) (BLAISE, C. r. 128, 185; Bl. [3] 21, 647). Bei der Destillation von Oxallävulinsäure (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, B. 31, 625). Bei der Oxydation von Lävulinaledehyd mit  $Ag_2O$  (HARRIES, B. 31, 44). Entsteht glatt durch mehrstündiges Kochen der Penten(2)-ol(4)-Säure(5) (s. S. 242) (bezw. des Cyanhydrins des Crotonaldehyds) mit verdünnter Salzsäure, wobei als intermediäres Product das

neutrale Oxylacton wahrscheinlich von der Formel  $CH_3.CH.CH(OH).CH_2$  auftritt (FITTIG,

B. 29, 2583; FITTIG, SCHAACK, A. 299, 5, 42). — Flüchtigkeit im Vacuum über Kalk und über Schwefelsäure: BERTHELOT, ANDRÉ, A. ch. [7] 11, 66.  $Kp$ : 250—253° (corr.).  $D_4^1$ : 1,153.  $D_{25}^2$ : 1,1367. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 285; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Verbrennungswärme bei const. Vol. pro 1 g = 4975,2 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, C. r. 124, 645). Neutralisationswärme: TANATAR, A. 273, 52. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 838. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 688.

S. 598, Z. 21 v. u. statt: „alkoholischer“ lies: „alkalischer“.

\* Aethyl ester  $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5.H_2O_2.C_2H_5$  (S. 599).  $Kp_{24}$ : 103—104° (B., Bl. [3] 21, 649). Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310. Absorbt nicht elektrische Schwingungen (D., B. 30, 950). Einwirkung von Natriumalkoholat und Methyljodid: MONTEMARTINI, G. 27 II, 176.

\* Anhydrid  $C_5H_6O_3$  (Gemisch der Angelicalactone) (S. 599). Verbrennungswärme bei const. Vol. pro 1 g: 6112,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, C. r. 124, 646).

\* Dichlorlävulinsäure  $C_5H_6O_3Cl_2$  (S. 600). Vitriolöl erzeugt 2,4-Dichlorcyclopentendion(1,3) (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 192).

\* Dibromlävulinsäure  $C_5H_6O_3Br_2$  (S. 600). 1) Die im Hptw. als  $\beta$ -Säure aufgeführte Verbindung ist die  $\beta\delta$ -Säure  $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$  (WOLFF, B. 26, 2216). Conc.  $HNO_3$  erzeugt zunächst Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure, dann Fumarsäure und Oxalsäure (W., B. 26, 2217). Vitriolöl erzeugt 2,4-Dibromcyclopentendion(1,3), während stark rauchende  $H_2SO_4$  2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) liefert.

Anhydrid  $C_{10}H_{10}O_5Br_4 = (C_5H_5Br_2O_2)_2O$ . B. Bei  $1/2$ stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Dibromlävulinsäure mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 204).

— Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyläthylbromlävulin-säure(?), welche, auf 165° erhitzt, eine Verbindung  $C_5H_8Br_2O_2$  (Schmelzp.: 87°) hinterlässt.

3) \* *Propenylglykolsäure, Angelactinsäure, Penten(2)-ol(4)-Säure(5),  $\alpha$ -Oxy-pentensäure*  $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$  (S. 601). *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von conc. HCl in die Lösung von reinem Crotonaldehydrocyanid in Aether (FIRRO, *B.* 29, 2583; F., SCHAAK, *A.* 299, 5, 37). — Dicker, farbloser Syrup. Löslich in Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. Aus den Lösungen mittels  $CS_2$  und Ligroin syrupös gefällt. Spaltet schon im Vacuum Wasser ab. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure glatt in Lävulinsäure über. Gibt mit Brom die  $\beta\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -Oxyvaleriansäure. —  $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 3H_2O$ . Blätter aus warmem Wasser. Derbe Aggregate von Prismen aus verdünntem Alkohol. Unlöslich in Alkohol. — \*  $Ba(C_5H_7O_3)_2$ . Derbe Warzen und Blätter aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol, weniger löslich als das Calciumsalz. —  $Zn(C_5H_7O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht lösliche Nadelkugeln. —  $Ag(C_5H_7O_3)$ . Silberglänzende, verfilzte Nadeln (aus warmem Wasser); zunächst krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4) \* *Methylacetessigsäure, 2-Methylbutanon(3)-Säure(1)*  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 601). \* *Aethylester*  $C_7H_{12}O_3 = C_6H_5O_2.C_2H_5$  (S. 601). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. — Beim Behandeln mit Brom und Waschen des Productes nach 12 Stunden mit Wasser entsteht  $\gamma$ -Bromacetessigsäuremethyl-ester. Behandelt man das aus Methylacetessigsäuremethyl-ester und Brom erhaltene Product sofort mit Wasser, so bildet sich  $\alpha$ -Bromacetessigsäuremethyl-ester. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Chlorformarsäure-ester entsteht Acetoallylendicarbonsäureester  $C_7H_{10}O_5(C_6H_5)_2$  (RUHMANN, *Soe.* 71, 325). Stickoxyd + Natriumäthylat erzeugt Isonitraminmethylacetessigester, welcher durch Natron-lauge in Essigsäure, Alkohol und Isonitraminpropionsäure gespalten wird. Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf das Natriumsalz vgl. SACHS, *B.* 32, 61.

$\alpha$ -Brommethylacetessigsäure  $C_6H_7O_3Br = CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2H$ .

Methyl-ester  $C_6H_8O_3Br = C_5H_6BrO_2.CH_3$ . *Darst.* Beim Eintragen unterhalb 0° von 1 Mol.-Gew. Brom in mit 1 Vol. Wasser und Eisstücken versetzten Methylacetessigester (CONRAD, KREICHOAUER, *B.* 29, 1047). Man wäscht das Product sofort mit Wasser. — Geht bei längerem Liegen teilweise in  $\gamma$ -Brommethylacetessigester über. Reagirt nicht mit Thioharnstoff. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht wenig Tetrinsäure.

\* *Aethylester*  $C_7H_{11}O_3Br = C_6H_6BrO_2.C_2H_5$  (S. 602). Nach FREER (*Am.* 17, 790) ent- steht beim Bromiren von Methylacetessigsäureäthylester ein Gemenge des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Deri- vates. Nur das  $\gamma$ -Derivat zerfällt bei 100° in  $C_2H_5Br$  und Tetrinsäure.

$\gamma$ -Brommethylacetessigsäure  $C_6H_7O_3Br = CH_2Br.CO.CH(CH_3).CO_2H$ .

Methyl-ester  $C_6H_8O_3Br = C_5H_6BrO_2.CH_3$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. Methylacetessigester (CONRAD, KREICHOAUER, *B.* 29, 1046). Man schüttelt das Product nach 12 Stunden mit Wasser. — Bei mehrwöchentlichem Liegen von  $\alpha$ -Brommethylacetessigester (C., K.). — Oel. Mit Thioharnstoff entsteht  $\gamma$ -Aminothia- zylpropionsäureester. Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade grössten- theils in Tetrinsäure über.

5) \* *Isobutyrylameisensäure, 2-Methyl-Butanon(3)-Säure(4)*  $(CH_3)_2CH.CO.CO_2H$  (S. 602). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen des entsprechenden Amids (s. d.) mit HCl (D: 1,1) (BRUNNER, M. 15, 761). Bei der Oxydation des 3,3,5-Trimethylhexanon(2)- olics(1,4) mittels  $KMnO_4$  (neben Isobuttersäure) (KOHN, *M.* 19, 522). — Leicht löslich in Wasser. Das Oxim schmilzt bei 102°, das Hydrazon bei 137°. —  $Ag.C_5H_7O_3$ . Krystall- körner. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

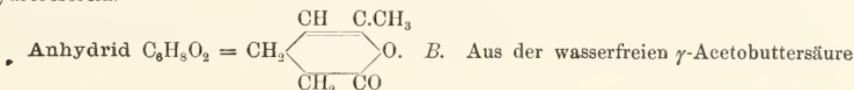
6) \*  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxycrotonensäure, 2-Methyl-Buten(2)-ol(3)-Säure(1)*  $CH_3.C(OH):C(CH_3).CO_2H$  (S. 602) (Enolform der Methylacetessigsäure, s. oben Nr. 4). *Carboxyl-Aethersäure, Carboxyl-Methylacetessigsäure*  $C_6H_8O_5 = CH_3.C \begin{array}{l} \diagup O.CO.H \\ \diagdown C.(CH_3).CO_2H \end{array}$ . *Diäthylester*  $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natrium-Methyl- acetessigsäureester und Chlorameisensäureester (HORI, *B.* 25, 1776; MICHAEL, *Am.* 14, 511). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 136—137° (H.).  $Kp_{20}$ : 137° (corr.).  $D^{15}$ : 1,085. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. Natriumäthylat bewirkt Spaltung in  $CO_2$  und Methylacet- essigsäureester.

9)  *$\beta$ -Aldehydoisobuttersäure, 2-Methylbutanalensäure(1)*  $CHO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetylmalonsäure mit Wasser auf 180° (PERKIN jun., SPRANKING, *Soe.* 75, 19). — Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  Methylbernstein- säure.

5. \* Säuren C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (S. 602—606).

3) \**γ*-Acetylbuttersäure, Hexanon(5)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O (S. 602). B. Man kocht 8—10 Stdn. lang 1 Vol. α-Acetylglutarsäureäthylester mit 5 Vol. HCl (1 Vol. conc. HCl, 2 Vol. Wasser), sättigt die noch warme Lösung mit festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schüttelt 6 Mal mit Aether aus (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 69, 1511; VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 318). {Entsteht auch bei der Oxydation von Acetobutylalkohol CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH mit Chromsäuregemisch (LIPP, B. 18, 3251; A. 289, 196). Bei der Oxydation von 11 g 1-Methyleyclohexen(1)-on(3) C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O mit einer Lösung von 42 g KMnO<sub>4</sub> und 2 g KOH in 1 L. Wasser bei 0° (HAGEMANN, B. 26, 887). Bei 20-stdg. Kochen von 1 Thl. Dihydroresorcin (s. Hptw. Bd. II, S. 905) mit 6 Thln. kristallisiertem Acetzbyrot und 25 Thln. Wasser (V., A. 294, 272): C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. — Kp<sub>65</sub>: 195—200°. Beim Behandeln des Aethylresters mit Natriumäthylat entsteht Dihydroresorcin. Beim Kochen mit verdünnter HNO<sub>3</sub> entsteht Bernsteinsäure.

Aethyl ester C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp<sub>60</sub>: 195—197° (BENTLEY, PERKIN). Kp: 221—222° (VORLÄNDER, A. 294, 270). — Gibt mit alkoholfreiem Natriumäthylat Dihydroresorcin.



durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 319). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 194—195°; mischbar mit Alkohol, Aether, wenig löslich in kalter Natronlauge; giebt beim Erwärmen mit Natronlauge Acetobuttersäure. Zieht an feuchter Luft Wasser an.

4-Isonitroso-Hexanon(5)-Säure(1), Hexanon(5)-Oxim(4)-Säure(1) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.C(N.OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Man schüttelt 5 g Acetylglutarsäureäthylester mit einer Lösung von 5 g KOH in 100 g Wasser, lässt 12 Stunden stehen, fügt 2,5 g NaNO<sub>2</sub>, gelöst in 60 g Wasser, hinzu, säuert unter Kühlung mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, macht nochmals alkalisch, säuert wieder an und extrahirt mit Aether (BALDRACCO, *J. pr.* [2] 49, 191). — Grosse, Chloroform-haltige Prismen (aus CHCl<sub>3</sub>). Schmelzp.: 97—97,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem CHCl<sub>3</sub> und Benzol, unlöslich in CS<sub>2</sub> und Ligroin. — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Grosse Prismen.

Oxim, 4,5-Diisonitrosohexansäure, Hexandioxim(4,5)-Säure(1) C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N.OH).C(N.OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Aus 4-Isonitrosohexanon(5)-Säure(1) und NH<sub>4</sub>O (BALDRACCO, *J. pr.* [2] 49, 199). — Kleine, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether.

4) \*Aethylacetessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2) CH<sub>3</sub>.CO.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 603).

\*Aethyl ester C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 603). Specificsches Gewicht und magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 837. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, B. 24, 2030. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. — Beim Erhitzen mit m-Phenyldiamin entsteht ein Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin (BYVANCK, B. 31, 2145).

S. 603, Z. 27 v. u. statt: „Wedel, A. 210, 100<sup>u</sup> lies: „Wedel, A. 219, 100<sup>u</sup>“.

5) \*α-Propronylpropionsäure, 2-Methyl-Pentanon(3)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 604).

\*Aethyl ester C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 604). Reaction mit Ammoniak bezw. Aminen und Cyanessigestern: SABBATANI, C. 1897 I, 904.

7) \*β-Acetylisobuttersäure, 2-Methyl-Pentanon(4)-Säure(1) CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 605). Kp<sub>3</sub>: 153—156° (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 1454).

Anhydrid (Methylangelicalacton) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH <  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ . B. Beim Destilliren der β-Acetylisobuttersäure (SPRANKLING, *Soc.* 71, 1163). — Kp: 210—214°. Bei 0° und 100° leichter in Wasser löslich als bei dazwischen liegenden Temperaturen.

8) \*β-Oxy-α-Aethyltetracrylsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-ol(2) CH<sub>3</sub>.C(OH).C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 605) (Enolform der Aethylacetessigsäure, s. oben Nr. 4).

Carboxyl-Aethersäure, Carboxyl-Aethylacetessigsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{array}{c} \text{O.CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Natrium-Aethylacetessigsäureester und Chlorameisensäureester (MICHAEL, *Am.* 14, 507). — Flüssig. Kp<sub>20</sub>: 146° (nicht ganz unzersetzt). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. — Natrium-

äthylat bewirkt Spaltung in Aethylacetessigsäureester,  $\text{CO}_2$  und Kohlensäureester. Freies Phenylhydrazin erzeugt das Derivat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

9) \* *Dimethylacetessigsäure*, 2, 2-Dimethyl-Butanon(3)-Säure(1)  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 606).

Methylester  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\cdot\text{CH}_3$ . Kp:  $175-175,5^\circ$  (corr.).  $D_4^{15}$ : 1,0220.  $D^{15}$ : 1,0118.  $D^{25}$ : 1,0038. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,138 (PERKIN, Soc. 65, 826). Reagirt mit Na bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei  $110-120^\circ$  jedoch unter Entwicklung von H und Bildung von Isobuttersäuremethylester und  $\gamma$ -Acetyl- $\alpha$ -Dimethyl-Acetessigsäuremethylester (CONRAD, GAST, B. 31, 1340).

\* Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 606).  $D^{15}$ : 0,9915.  $D^{15}$ : 0,9813.  $D^{25}$ : 0,9736. Magnetisches Drehungsvermögen: 8,169 (PERKIN, Soc. 65, 827). Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140.

$\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Dimethyl-Acetessigsäuremethylester  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br} = \text{BrCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim tropfenweisen Zugeben von Br zu  $\alpha$ -Dimethylacetessigsäure unter Kühlung (CONRAD, KREICHGAUER, B. 30, 856). — Gelbes, schweres Oel. Kp $_{760}$ :  $225-230^\circ$  unter theilweiser Zersetzung (C., GAST, B. 31, 2728). — Das Br-Atom ist leicht austauschbar gegen  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{O}\cdot\text{COCH}_3$  und  $\text{CH}(\text{COOCH}_3)$ . Geht bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  oder Aminen in 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidon(5) bzw. seine 1(N)-Alkylderivate (s. Spl. zu Bd. IV, S. 49) über (CONRAD, HOCK, B. 32, 1200). — Ueber die Condensation mit o-Phenylendiamin vgl.: C., H., B. 32, 1208.

10) \* *Trimethylbrenztraubensäure*, 2, 2-Dimethyl-Butanon(3)-Säure(4)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 606). Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Kp $_{15}$ :  $67-68^\circ$ .  $D^0$ : 0,9716.  $D^{15}$ : 0,9583 (CARLINFANTI, G. 29 I, 271).

13) *Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1)*  $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Man übergießt feingepulvertes KCN mit einer Lösung von 1 Thl. Cyclopentanon in 10 Thl. Aether und tropfelt zu dem Gemisch unter Kühlung rauchende HCl (GÄRTNER, A. 275, 333). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $103^\circ$ . Sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin. Bei der Reduction mit HJ und Phosphor entsteht zunächst ein Körper  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  und dann Cyclopentan-Carbonsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppiger Niederschlag. — Ag.Ä. Schuppiger Niederschlag.

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . B. Beim Erhitzen von Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf  $150^\circ$  (G., A. 275, 337). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $120^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig.

14) *Oxyhydrosorbinsäure*  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Barytwasser (DÖBNER, B. 27, 348). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Amorph.

Anhydrid, Parasorbinsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . V. In den reifen Vogelbeeren (HOFMANN, A. 110, 129; DÖBNER, B. 27, 345). Darst. Man sättigt den Saft der reifen Beeren unvollständig mit Kalkmilch bei Siedehitze und dampft die vom ausgeschiedenen äpfelsauren Calcium getrennte Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Soda, auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand versetzt man mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und destillirt die Parasorbinsäure im Dampfstrom über (D.). — Oel. Kp:  $221^\circ$  (nicht ganz unzersetzt). Kp $_{30}$ :  $136^\circ$  (D.).  $D^{15}$ : 1,068 (H.).  $D^{21}$ : 1,0628 (D.).  $\alpha_j$ :  $+40,8^\circ$  (MAERCKER, B. 27, 348). Mol. Verbrennungswärme: 758,4 Cal. (STOHMANN, B. 27, 348). Ziemlich löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. — Bei der Destillation entsteht wenig einer Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Geht beim Erwärmen mit festem Kali oder mit Vitriolöl in Sorbinsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  (S. 209) über. Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung der Säure entsteht Sorbinsäureester. Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf.  $\text{KMnO}_4$  oxydirt in alkalischer Lösung ausschließlich zu Oxalsäure. Wirkt Brechen erregend.

Parasorbinsäuredibromid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ . B. Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Parasorbinsäure in  $\text{CS}_2$  mit überschüssigem Brom (DÖBNER, B. 27, 349). — Oel.

6. \* Säuren  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  (S. 606—608).

1) \*  $\omega$ -Acetylvaleriansäure, Heptanon(6)-Säure(1)  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 606). B. Bei der Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren auf Acetyl adipinsäureester (FICHTER, GULLY, B. 30, 2047).

4) \*  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetpropionsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(5)  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 607). \* Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (S. 607). Bei  $0^\circ$  und  $100^\circ$  leichter löslich in Wasser als zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  (SPRANKLING, Soc. 71, 1161).

6) \**α-Oxy-β-Propylidenbuttersäure, 3-Methylhexen(3)-ol(2)-Säure(1)* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH:C(CH<sub>3</sub>).CH(OH).CO<sub>2</sub>H. (S. 607). Zerfliessliche Blättchen. Schmelzp.: 43° (JOHANNY, M. 15, 418). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub>, Benzol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen Ameisensäure, 2-Methylpentan und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CJ(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Ba.Ä<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Trimetrische (STENGEL, M. 15, 197) Platten. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Zn.Ä<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadelchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

S. 607, Z. 20 v. u. statt: „Methylester“ lies: „Aethylester“.

8) \**Methyläthylacetsigsäure, 3-Methyl-3-Methylsäurepentanon(2)* CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 607).

*γ-Brommethyläthylacetsigsäureäthylester* C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br = CH<sub>2</sub>Br.CO.C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO.O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp<sub>75</sub>: 164° (LAWRENCE, Soc. 75, 422).

9) \**Mesitonsäure, α-Dimethylävlinsäure, 2,2-Dimethylpentanon(4)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 607). — Ag<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>. Blättchen (WEIDEL, M. 13, 612).

11) *Methylallyl-äthylidenmilchsäure, 2-Methylhexen(5)-ol(2)-Säure(1)* CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH)(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Allylacetone wird in Aether gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Cyankalium zugesetzt und unter Kühlung die theoretische Menge Salzsäure zugetröpfelt. Nach zwei Tagen wird die ätherische Lösung verdunstet. Das zurückbleibende, unreine Nitril wird zur Verseifung mit ätherischer Salzsäure 14 Tage stehen gelassen (FITTIG, HAVEN-BOYD, A. 303, 173). — Bräunliche, syrupöse Flüssigkeit. Wird von Natriumamalgam nicht verändert, von siedender Natronlauge nicht umgelagert, geht aber beim Kochen mit Salzsäure in Dimethylhydrofuran-carbonsäure über. — Ca(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O. Weisse, blättrige Krystalle (aus Wasser). 100 Thle. der wässrigen Lösung enthalten bei 20° 4,94 Thle. wasserfreies Salz. — Ba(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Weisse, flache Nadeln aus verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser.

12) *β-Dimethylävlinsäure, 3,3-Dimethylpentanon(4)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Der Aethylester entsteht, wenn eine Lösung von Dimethylbernsteinsäureanhydrid in Alkohol mit Natriumäthylat unter Eiskühlung behandelt und die aus dem entstehenden Natriumsalz durch Ansäuern gewonnene Säure mit der theoretischen Menge PCl<sub>5</sub> auf 60° erhitzt, das Chlorid darauf mit Zinkmethyl behandelt wird (BLAISE, C. r. 128, 183; Bl. [3] 21, 715). Bei der Oxydation von Campholen (S. 28) durch KMnO<sub>4</sub> (TIEMANN, B. 30, 597). — Kp<sub>15</sub>: 151—152° (BL.). — Mit alkalischer Bromlösung entsteht *α*-Dimethylbernsteinsäure und Bromoform.

Aethylester C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp<sub>20</sub>: 106—107° (BL., Bl. [3] 21, 718).

13) *δ-Dimethylävlinsäure, ω-Dimethylävlinsäure, 2-Methylhexanon(3)-Säure(6)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Behandeln von 2-Methylheptandion(3,6) mit einer alkalischen Bromlösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 434). Beim Behandeln von *β*-Tanacetogendicarbonsäure mit einer verdünnten Lösung von KMnO<sub>4</sub> (T., S.), und bei der Oxydation von Tanacetophoron mit KMnO<sub>4</sub> (T., S., B. 31, 2311). Beim längeren Kochen des Methylresters der 1,1-Dimethyl-2-Keto-4-Carboxyladipinsäure mit verdünnter Schwefelsäure: (CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub> + 3CH<sub>3</sub>.OH (CONRAD, B. 30, 865). Das Baryumsalz entsteht beim

Kochen des Anhydrids (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C:CH.CH<sub>2</sub>  
O—CO (s. u.) mit Barytwasser (FITTIG, SILBERSTEIN,

A. 283, 275). Bei 6—7-stdg. Kochen von 10 g 3,4-Dibrom-5-Methylhexansäure mit der Lösung von 7,4 g wasserfreier Soda in 100 ccm Wasser (FITTIG, WOLFF, A. 288, 183). — Zerfliessliche, lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 41° (T.); 42—43° (T., S.). Kp<sub>20</sub>: 145—146° (T., S.). Leicht löslich in Wasser, CHCl<sub>3</sub>, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroin. — Ca(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. — Ba.Ä<sub>2</sub>. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Auusserst leicht löslich in Wasser. — Zn(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Rosettenförmig gruppirte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ä. Niederschlag. Glänzende Schuppen.

Anhydrid, Isoheptenlacton C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C:CH.CH<sub>2</sub>. B. Bei der trockenen Destillation des Oxyisoheptolactons  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH(OH).CH<sub>2</sub>  
O—CO (FITTIG, SILBER-

STEIN, A. 283, 274). Entsteht neben *δ*-Dimethylävlinsäure und Oxyisoheptolacton bei 24-stdg. Kochen von 3,4-Dibrom-5-Methylhexansäure(1) mit 35 Thlu. Wasser (FITTIG,

WOLFF, A. 288, 183). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 225—230°. Schwer löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Dimethylävalulinsäure.

14) *Isobutylbrenztraubensäure, 2-Methylhexanon(5)-Säure(6)*  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Oxydation von Isobutylmesaconsäure mit Kaliumpermanganat (neben etwas Isocapronsäure) (FITZIG, KAEHLBRANDT, A. 305, 60). — Strahlig-kristallinische Masse. Schmelzp.: 22°. Zerfliesslich. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. —  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus kaltem Wasser (+  $1\text{H}_2\text{O}$  aus heissem Wasser). Nadelchen. —  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3.\text{Ag}$ . Käsiges Niederschlag.

15) *Cyclohexanol(1)-Carbonsäure(1),  $\alpha$ -Oxyhexamethylencarbonsäure*  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Nitril entsteht beim Eintropfen eines geringen Ueberschusses von rauchender Salzsäure in ein eiskaltes Gemisch aus 10 g Cyclohexanon, gelöst in 100 g Aether, und 10 g gepulvertem KCN (BUCHNER, B. 27, 1231). Man verdunstet die abgehobene Aetherschicht und kocht den öligen Rückstand mit rauchender Chlorwasserstoffsäure. — Blättchen (aus Benzol und Ligroin). Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Löslich in ca. 14 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° entsteht Cyclohexancarbonsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Ag.Ä. Niederschlag, aus Blättchen bestehend.

16) *Säure*  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH} \end{matrix} > \text{CH}(\text{OH})? \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen des Oxyketons  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (aus Campherchinon) mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (MANASSE, SAMUEL, B. 31, 3259). — Schmelzpunkt: 50—51°.

*Hexahydrosticcyssäure, Hexahydrooxybenzoessäure* s. Hptw. Bd. II, S. 1483 bis 1484 und Spl. dixu.

## 7. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (S. 608—610).

S. 608, Z. 5 v. u. statt: „ $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}(\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$ “ lies: „ $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$ “.

7) \* *Diäthylacetessigsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäurepentanon(2)*  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 609). \* Aethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_7.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 609). Kp: 215° bis 216° (corr.). D<sup>4</sup>: 0,9832. D<sup>15</sup>: 0,9743. D<sup>25</sup>: 0,9674. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,115 (PERRIN, Soc. 65, 827). Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 142.

$\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Diäthylacetessigsäureäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br} = \text{BrCH}_2.\text{CO}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Eintropfen der berechneten Menge Brom in Diäthylacetessigester (CONRAD, GAST, B. 31, 2954). — Oel. Kp: 245—255° (unter theilweiser Zersetzung). Kp<sub>75</sub>: 164° (LAWRENCE, Soc. 75, 423).

9) \* *Oxysuberensäure, Cycloheptanol(1)-Carbonsäure(1),  $\alpha$ -Oxyheptamethylencarbonsäure*  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (S. 610). B. {Beim Be-

handeln von Suberonhydrocyanid  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}.\text{HCN}$  mit conc. Chlorwasserstoff (SPIEGEL, A. 211, 118; } BUCHNER, B. 30, 1949). Beim Verseifen ihrer Amides (B., B. 30, 1950). Aus  $\alpha$ -Bromocycloheptancarbonsäure durch Kochen mit Baryt (WILLSTÄTTER, B. 31, 2505). — Schmelzp.: 79—80° (SP., Soc. 39, 541). Entwickelt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Kohlsäure. Wird durch Chromsäure oder  $\text{PbO}_2$  zu Suberon oxydirt (W., B. 31, 2505). — Salze:  $\text{Na}.\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen aus 80%igem Alkohol. Wird — wie die folgenden Salze — bei 50° wasserfrei. In Wasser oder NaOH nicht allzu leicht löslich. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Büschelförmige, glänzende Nadeln. — Ag. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Glänzende Nadeln (BUCHNER, JACOBI, B. 31, 460).

10)  $\gamma$ -*Butyrylbuttersäure, Oktanon(5)-Säure(1)*  $\text{C}_8\text{H}_{17}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben Essigsäure und 5-Aminooctanon(1) bei 8-tägigem Stehen von 30,5 g Coniin, gelöst in 405 g Wasser und 270 g Aceton, mit 305 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% und wenig Platinschwamm (WOLFFENSTEIN, B. 28, 1464). Man extrahirt das mit HCl angesäuerte und eingeeengte Product mit Aether und destillirt den Rückstand nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges. Zur Reinigung wird das  $\text{NH}_3$ -Salz dargestellt. — Erstarrt in der Kälte. Schmelzp.: 34°. Kp: 280—285°. Fast unlöslich in Wasser. — Ag. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$ . Amorph. Schwer löslich in Wasser.

11) *ω-Isopropyläcylinsäure, 2-Methylheptanon(4)-Säure(7)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Isooktenlacton — dargestellt durch langsame Destillation von Oxyisooktolacton  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH(OH).CH_2$  — mit überschüssigem

Barytwasser (FITTIG, DE Vos, A. 283, 294). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.A_2$ . Gummiartig. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ä. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

12) *ββ-Dimethyl-γ-Acetobuttersäure, 3,3-Dimethylhexanon(5)-Säure(1)*  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Neben anderen Producten bei der Oxydation von Isoacetophoron mit verdünntem Permanganat (BREDT, RÜBEL, A. 299, 177; vgl. auch KERF, A. 290, 142). Aus dem bei demselben Process entstehenden Anhydrid  $C_8H_{12}O_2$  (s. u.) durch Erwärmen mit starkem Alkali (B., R.). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Malonsäureester auf Phoron (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 19). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 145—147° (B., R.). Liefert mit  $KMnO_4$  oxydirt *α*-Dimethylbernsteinsäure. —  $Ca(C_8H_{13}O_5)_2 + 2H_2O$ . Krystallisiert aus Wasser. — Ag.  $C_8H_{13}O_3$ .

Methylester  $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$ .  $Kp$ : 213—217° (V., G.). Giebt beim Erwärmen mit Natriumalkoholat das Dimethylhydroresorcin.

Aethylester  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$ . Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 104° (B., R., A. 299, 179).

Anhydrid  $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \text{CH}_2.CO \\ >O \\ \text{CH}:C.CH_3 \end{matrix}$ . B. Neben anderen Producten bei

der Oxydation des Isoacetophorons mit verdünntem Permanganat (B., R., A. 299, 179). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 80°. Wird durch heisses Wasser und heisse Sodalösung nicht verändert. Reducirt  $KMnO_4$ ; addirt Brom. Conc. Kalilauge löst erst bei 40—50° zu einem Salz, das beim Ansäuern die Dimethyl-Acetobuttersäure liefert.

13) *3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6)*  $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht neben *αα*-Dimethylglutarsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 35 Thln. *β*-Dioxydihydrocampholensäure, gelöst in 400 g Wasser, mit der Lösung von 57 Thln.  $CrO_3$  in 300 Thln. Wasser und 84 Thln.  $H_2SO_4 + 200$  Thln. Wasser (TIEMANN, B. 30, 253). Man destillirt das Product mit Wasserdampf und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Ligroin, wobei Dimethylglutarsäure ungelöst zurückbleibt. — Entsteht neben *αα*-Dimethylglutarsäure bei allmählichem Eintragen der Lösung von 15—20 Thln.  $KMnO_4$  in der 40—50-fachen Menge Wasser in eine gekühlte, wässrige Emulsion von 20 Thln. Isoacetophoron (T., B. 30, 257). — Bei 7-stdg. Kochen von 2 Thln. Campholenoxysäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , vertheilt in 50 cem Wasser, mit 3 Thln.  $CrO_3$  und 10 Thln.  $H_2SO_4$  (von 50%) (T., B. 30, 418). — Bei der Oxydation von Isolauronsäure (S. 211) mit Chromsäure und  $H_2SO_4$  (BLANC, Bl. [3] 19, 534; PERKIN, Soc. 73, 844). — Durch Oxydation von 1,1,2-Trimethyl-1<sup>3</sup>-Cyclopenten (s. S. 28) mit  $KMnO_4$  (BLANC, Bl. [3] 19, 702). — Der Aethylester entsteht aus *αα*-Dimethylglutarsäureanhydrid durch folgeweise Einwirkung von  $C_2H_5.ONa$ ,  $PCl_5$  und Zinkmethyl (BLAISE, C. r. 128, 183; Bl. [3] 21, 719). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 48° (T., B., B.). Schmelzp.: 50—51° (P.).  $Kp_{10}$ : 150°.  $Kp_{13}$ : 160,5°.  $Kp_{20}$ : 178°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin (T., B. 28, 2175). Bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung entsteht 2,2-Dimethylpentandisäure. — Ammoniumsalz. Schmelzp.: 110°.

14) *1-Methylcyclohexanol(2)-Carbonsäure(4)*  $CH_3.CH \begin{matrix} \text{CH(OH).CH}_2 \\ \text{CH}_2.CH_2 \end{matrix} > CH$ .  $CO_2H$ . B. Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-4-Aethylcyclohexanol(2) (s. S. 96) mit 4 Mol.-Gew. Brom, gelöst in überschüssiger Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2143). — Krystalle (aus Aethylacetat + Ligroin). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Brom auf 190° entstehen *p*-Tolylsäure und 2-Oxy-*p*-Tolylsäure.

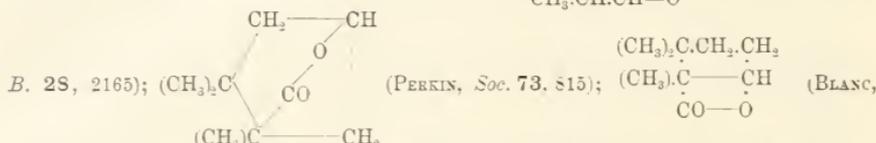
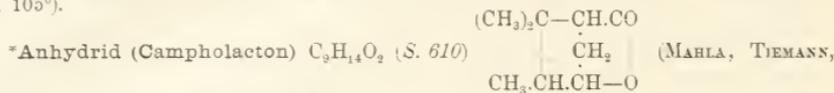
15) *2,2-Dimethyl-Hexanon(5)-Oxim(3)-Säure(1)-Methylester*  $CH_3.CO.CH_2.C(=NOH).C(CH_3)_2.CO.OCH_3$ . s. Spl. zu I, 694.

16) *ω-Methylot-Hexahydrobenzoesäure*  $C_6H_{10}(CO_2H)(CH_2.OH)$  s. Spl. zu Bd. II, S. 1484.

## 8. \* Säuren $C_9H_{16}O_3$ (S. 610).

1) *\* Isoamylacetessigsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanon(6)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$  (S. 610). \*Aethylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$  (S. 610).  $Kp_{767}$ : 234—235° (BISCHOFF, B. 28, 2627).  $[α]_D$ : +7,71° (WELT, Bl. [3] 13, 186).

4) \***Campholactensäure, Trimethylcyclopentanolcarbonsäure** (S. 610). *B.* Das Anhydrid entsteht aus  $\gamma$ -Lauronolsäure (s. S. 212) und verdünnter  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  (WALKER, HENDERSON, *Soc.* 67, 342; NOYES, *B.* 28, 555; *Am.* 17, 434). —  $Ba(C_9H_{13}O_3)_2$  (bei  $105^\circ$ ).



*Bl.* [3] 19, 352). — Schmelzp.:  $45-49^\circ$  (NOYES). Aeusserst beständig gegen  $KMnO_4$ .

**Nitrosocampholacton**  $C_9H_{13}O_3N = C_9H_{13}O_2.NO$ . *B.* Aus Hydroxylaminocampholacton durch Ferrichlorid (SCHRYVER, *Soc.* 73, 564). — Grüne Tafeln. Schmelzp.:  $117^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt die LIEBERMANN'SCHE Reaction.

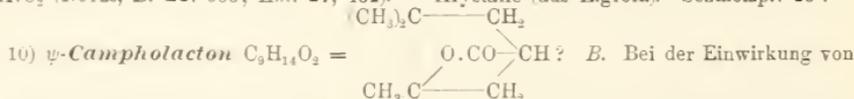
**Nitrocampholacton**  $C_9H_{13}O_4N = C_9H_{13}O_3.NO_2$ . *B.* Aus Lauronolsäure (S. 211) durch mässige kurze Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1,45) oder besser durch Einwirkung von Stickstoffdioxid-Dämpfen (SCHRYVER, *Soc.* 73, 561). — Scalenoeder-Vierlinge. Schmelzp.:  $171^\circ$ . Flüchtig unter  $100^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Neutral. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydroxylamino-Campholacton, von Zinn und Salzsäure zu Aminocampholacton reducirt.

6) **Dihydrohydroxycampholytsäure**  $C_9H_{14}(OH).CO_2H$ . *Darst.* Man giesst eine  $20\%$ ige Lösung von 1 Mol.-Gew.  $NaNO_3$  vorsichtig unter eine Lösung von 20 g Aminodihydrocampholytsäure in 19 ccm verdünnter  $H_2SO_4$  (1:5) und 60 ccm  $H_2O$ , übersättigt zum Schluss mit verdünnter  $H_2SO_4$  und entfernt dann durch Ligroin Campholytsäure. Hierauf wird durch Aether die Dihydrohydroxycampholytsäure ausgezogen (NOYES, *B.* 28, 547; *Am.* 17, 425). — Kleine Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.:  $132^\circ$ . Sehr wenig löslich in Ligroin, mässig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Geht durch Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  in cis-Campholytsäure (S. 211) über. Beständig gegen  $KMnO_4$ . Mit rauchender  $HBr$  (+ Ligroin) entsteht cis-trans-Campholytsäure-Hydrobromid  $C_9H_{15}O_2Br$  (s. S. 202).

7)  **$\alpha$ -Hydroxydihydrociscampholytsäure**. *B.* Aus dem Aethylester der  $\alpha$ -Bromdihydrociscampholytsäure (S. 202) durch mehrtägiges Schütteln bei  $30-40^\circ$  mit Barytlösung (als Hauptproduct entsteht hierbei cis-Campholytsäure) (NOYES, *B.* 32, 2291). — Nadeln. Schmelzp.:  $112^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leichter in Benzol.

8) **Hydroxylauronolsäure**  $OH.C_9H_{14}.CO_2H$ . *B.* Der Aethylester entsteht aus dem Aethylester der Aminolauronolsäure und  $HNO_3$  (NOYES, *B.* 29, 2326). — Flüssig. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Cu(C_9H_{15}O_3)_2 + H_2O$ . Hellgrünes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

9) **Isocampholacton**  $C_9H_{14}O_2$ . *B.* Beim Behandeln von Aminolauronolsäure mit  $HNO_3$  (NOYES, *B.* 28, 553; *Am.* 17, 432). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.:  $23^\circ$ .



$AlCl_3$  auf Camphersäureanhydrid (neben anderen Producten) (LEES, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 193). — Oel.  $Kp_{75}$ :  $153-164^\circ$ . Behandelt man  $\psi$ -Campholacton mit  $PBr_5$  und giesst das Reactionsproduct in Methylalkohol, so entsteht Bromdihydro- $\psi$ -Lauronolsäuremethyl-ester (s. S. 203). Liefert beim Erhitzen mit conc.  $H_2SO_4$  auf  $90^\circ$  Xylylsäure (1:3:4; Schmelzp.:  $126^\circ$ ). Wird durch  $KOH$  in die Oxyssäure  $C_9H_{14}(OH).CO_2H$  verwandelt, welche leicht wieder in das Lacton übergeht. Bei der Einwirkung von Baryt auf  $\psi$ -Campholacton entsteht eine syrupöse Säure  $C_9H_{16}O_3$ , die sich in zwei Isomere vom Schmelzp.:  $109^\circ$  und  $152^\circ$  zerlegen lässt (L., P., *P. Ch. S.* Nr. 203).

11) **Amylacetessigsäure, 3-Methylsäure-Oktanon(?)**  $CH_3.CO.CH(CH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . Aethylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_9H_{15}O_3.C_2H_5$ . *B.* Aus Natriumacetessigester und normalem Amyljodid (PONZIO, PRANDI, *G.* 28 II, 280). —  $Kp_{735}$ :  $242-244^\circ$ .

12) **Isogeronsäure, 2,2-Dimethyl-Heptanon(6)-Säure(1)**  $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . *B.* Aus Isogeraniumsäure (s. S. 215) durch Oxydation erst mit Permanganat in der Kälte, dann mit Chromsäuregemisch in der Wärme (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 31, 883). — Oel. In Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Liefert eine Semicarbazonsäure (Schmelzpt.:  $195^\circ$ ). Wird durch Bromnatron gespalten zu  $\alpha,\alpha$ -Dimethyladipinsäure und  $CHBr_3$  bezw.  $CBr_4$ .

13) **Geronsäure, 4,4-Dimethyl-Heptanon(6)-Säure(1)**  $CH_3CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation des Jonons (s. Hptw. Bd. III, S. 117) mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, *B.* 31, 859). — Oel. Geht durch Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in eine kristallisierende Semicarbazonsäure über, aus der sie durch alkoholische Schwefel-säure als Oel regeneriert wird. Brom und NaOH oxydirt zu  $\beta,\beta$ -Dimethyladipinsäure.

14) **2,6-Dimethyl-Heptanon(5)-Säure(1)**  $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Bei Oxydation von Carvenon mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 31, 2892). — Flüssig. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $166-168^\circ$ .  $D_{20}$ : 1,0214.  $n_D$ : 1,4488. Zerfällt durch Oxydation in Aceton und  $\alpha$  Methylglutarsäure.

15)  **$\alpha$ -Isobutylävalinsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Heptanon(6)**  $CH_3CO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Hydrolyse von Acetylisobutylbernsteinsäure-ester mit conc. Salzsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soe.* 73, 57). — Oel.  $Kp_{30}$ :  $190^\circ$ . Giebt bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit Isobutylbernsteinsäure.

16) **2-Methyl-3-Methylsäure-Hepten(5)-ol(2)**  $(CH_3)_2C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Cineol- oder Cineolensäure mit Wasser auf  $160^\circ$  (RÜPE, *C.* 1898 II, 1055). — Kleine Nadeln aus Wasser. Schmelzpt.:  $53-54^\circ$ .  $Kp_{13}$ :  $158-160^\circ$ . — Mg Salz. Unlöslich in Wasser.

17)  **$\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -Acetobuttersäure, 3-Methoxyethyl-Hexanon(5)-Säure(1)**  $CH_3CO.CH_2.CH(CH_2CH_2CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Aethylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_9H_{15}O_3.C_2H_5$ . *B.* Isobutylidenacetessigester und Malonsäureester werden in Gegenwart von Kaliumäthylat condensirt (BARBIER, FRIGNARI, *C. r.* 126, 251). — Aetherisch riechendes Oel.  $Kp$ :  $170^\circ$ . Giebt bei Einwirkung von Na-Aethylat Diisopropylhexendisäureäthylester.

## 9. \* Säuren $C_{10}H_{18}O_3$ (S. 611–612).

5) **\*Oxymenthylsäure, 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8)** (S. 611)  $CH_3.CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Menthon bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 30 Thln. Menthol, gelöst in 30 Thln. Eisessig, in das Gemisch aus 22,5 Thln.  $CrO_3$ , 22,5 Thln. Wasser und 150 g Eisessig (BECKMANN, MEHLRÄNDER, *A.* 289, 368). Zur Reinigung wird das Baryumsalz und aus diesem das Silbersalz dargestellt. — Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. 2,6-Dimethyloktanoxim(3)-Säure mit 5 Thln. verdünnter  $H_2SO_4$  (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 27). — Beim Kochen von 1-Methyl-4-Isobutylcyclopentanon(3) mit Wasser (B., O.). — Goldgelbes Oel.  $Kp_{19}$ :  $182-185^\circ$  (WAGNER, *B.* 27, 1642).  $Kp_{20}$ :  $186-187^\circ$  (B., O.).  $Kp$ :  $292^\circ$  (fast unzersetzt) (B., M.). Elektrisches Leitvermögen:  $K = 0,0021$ . Mit Brom (+  $CHCl_3$ ) entsteht ein Dibromderivat. Bei der Oxydation entsteht  $\beta$ -Methyladipinsäure. Beim Kochen mit Natrium (+ absolutem Alkohol) entsteht 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure. — Baryum-Salz. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. —  $Cu(C_{10}H_{17}O_3)_2$ . Blaigrüne Nadelchen.

\* Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$  (S. 611).  $Kp_{25}$ :  $153-155^\circ$  (BAEYER, OEHLER). — Zerfällt mit Natrium (+ Xylol) in 1-Methyl-4-Isobutylcyclopentanon(3) und Alkohol.

Bromderivat  $C_{10}H_{16}O_3Br_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxymenthylsäure und 3 Mol.-Gew. Brom (+  $CHCl_3$ ) (BECKMANN, MEHLRÄNDER, *A.* 289, 374). — Hellbrauner Syrup.

8) **Oxydihydrogeraniumsäure, 2,6-Dimethyl-Okten(2)-ol(6)-Säure(8)**  $CH_3.C(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2(OH).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus dem Aethylester durch Verseifung mit alkoholisch-wässrigem Kali von  $15\%$  (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 393; TIEMANN, *B.* 31, 826). — Zähes, hellgelbes Oel.  $Kp_8$ :  $168^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,020.  $n_D$ : 1,46998. Liefert mit  $H_2SO_4$  von  $70\%$  Isogeraniumsäure. Mit Acetanhydrid gekocht Geraniumsäure (S. 214–215).

Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$ . *B.* Durch Condensation von Methylheptanon mit Jodessigsäureäthylester (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 393) oder Bromessigsäure-äthylester (TIEMANN, *B.* 31, 826) in Gegenwart von Zink und Zersetzung des Condensationsproductes mit  $H_2O$ . — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_7$ :  $125-135^\circ$ .  $K_{25}$ : ca.  $150^\circ$ .  $D^{16}$ : 0,9621.  $n_D$ : 1,45759. Wird durch wässrig-alkoholisches Kali langsam zur Säure verseift. Beim Kochen mit Eisessig und  $ZnCl_2$  entsteht Geraniumsäureäthylester. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat ( $Kp_7$ :  $140^\circ$ ;  $Kp$ :  $250^\circ$ ).

9) **4,4-Dimethyl-Oktanon(2)-Säure(8)**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-2,2-Dimethylcyclohexanon(6) mit alkoholischem KOH (LÉSER, *C. r.* 128, 734; *Bl.* [3] 21, 548). —  $\text{Kp}_{20}$ : 190—191°. Wird von Hypobromit zu Dimethylpimelinsäure oxydiert. — Baryum-Salz. Zerfliesslich. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$ -Ag. Löslich in siedendem Wasser.

**Aethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Fruchttartig riechendes Oel.  $\text{Kp}_{20}$ : 149° (LÉSER, *C. r.* 128, 734).

10) **3-Methoxyethyl-Heptanon(6)-Säure(1)**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 50 g Tetrahydrocarvon und 40 g Isoamylnitrit während eines Tages, unter Kühlung und Umrühren, mit 30 g conc. HCl und kocht die nach 24 Stunden durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Aether erhaltene Oximidosäure 2 Stunden lang mit 12 Thln. verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 31). Zur Reinigung wird das Semicarbazon dargestellt und durch 2—3-stdg. Kochen von 18 g mit 15 Thln. Kalilauge von 20% zersetzt. — Bei 1-stdg. Kochen von 1-Acetyl-4-Isopropylcyclopentanon(2) mit verdünnter Kalilauge (B., O.). — Krystalle. Scheidet sich aus wässriger Lösung zuerst ölig ab. Schmelzp.: 40°.  $\text{Kp}_{20}$ : 192°. Liefert beim Kochen mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 5% Isopropylbernsteinsäure.

**Aethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}_{12}$ : 143—146° (BAEYER, OEHLER). Mit Natrium + Xylol entsteht 1-Acetyl-4-Isopropylcyclopentanon(2).

11) **Aethylisobutylacetessigsäure, 2-Methyl-4-Aethyl-4-Methylsäure-Hexanon(5)**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Isobutylacetessigeste, Natriumäthylat und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (GUYE, JEANPRÉTRE, *Bl.* [3] 13, 188). —  $\text{Kp}$ : 230—233°.  $\text{D}^{15}$ : 0,954.

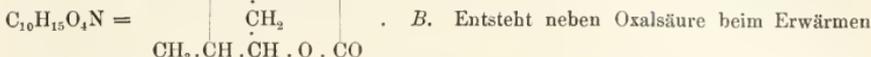
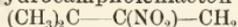
12) **Oxydihydrocampholensäure** 
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ | \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 \end{array} \quad (?)$$

a) **Syn-Form** (OH und  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  in cis-Stellung). *Darst.* Man kocht 3 Vol. des Anhydrids (s. u.) mit 1 Vol. Natronlauge von 30% und fällt vorsichtig durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (TIEMANN, *B.* 30, 408). — Glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroin, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Ist in reinem Zustande sehr beständig. Beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser erfolgt aber sofort Bildung von Anhydrid. Wird von alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung langsam verbrannt. — Ammoniumsalz. Schmelzp.: 138°. Zerfällt bei 200° in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Anhydrid. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt nicht bis 250°. —  $\text{Na}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Wird aus der Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge durch wenig Alkohol und Aether in langen Prismen (Schmelzp.: 89°) gefällt. Wird durch  $\text{CO}_2$  zerlegt.

**Anhydrid, Dihydrocampholenlacton**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxydihydrocampholenamid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_2$  mit Säuren (TIEMANN, *B.* 30, 329). Beim Stehen von Dihydrocampholenimid  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  mit Mineralsäuren (T., *B.* 30, 329). Bei 3-tägigem Stehen von act. Campholenamid-Hydrojodid an feuchter Luft (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 839). Bei kürzerem Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  mit HJ (T., *B.* 30, 405). Bei längerem Kochen von Campheroxim mit mässig verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (T., *B.* 30, 405). Scheidet sich beim Stehen der wässrigen Lösung von salzsaurem Isoaminocampher aus (TIEMANN, *B.* 28, 1084, 2170). Zur Reinigung leitet man  $\text{NH}_3$  in die ätherische Lösung des Lactons, filtriert die gefällten Salze ab, schüttelt das ätherische Filtrat mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und destilliert es im Vacuum. — Erstarrt im Kältegemisch zu farnkrautartigen Krystallen. Schmelzp.: 30°. Siedet bei 256° ohne sich in Campholensäure umzuwandeln.  $\text{Kp}_{15}$ : 139°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Inactiv. Molekulare Verbrennungswärme: 1352,8 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 48). — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht das Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  der Dioxydihydrocampholensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (T., *B.* 28, 2174). Bei raschem Verseifen mit alkoholischem Kali entstehen Oxydihydrocampholensäure und Campholen  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ .

$\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br} = \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CHBr} \quad \quad \quad \text{CH} \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  . *B.* Bei

allmählichem Eintragen von 90 g Brom + 100 g  $\text{CHCl}_3$  in die Lösung von 100 g  $\beta$ -Campholensäure in 300 cc  $\text{CHCl}_3$  (TIEMANN, *B.* 30, 414). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Wird von kalter Natronlauge nicht angegriffen. Conc. Kalilauge erzeugt Campholenoxydsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

**Nitrodihydrocampholenlacton** (Nitrocampholensäure, Nitrocampholenolid)

eines Gemisches aus 2 Thln. Campholensäure und 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. conc.  $HNO_3$  (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 648; ZÜRREK, *B.* 18, 2228). — Beim Einleiten, schliesslich unter Kühlung, von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $NO_2$  in inactive Campholensäure (BÉHAL, BLAISE, *Bl.* [3] 15, 27). Man lässt etwas stehen und krystallisiert dann aus Alkohol um. — Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxydihydrocampholenlacton  $C_{10}H_{15}O_3$  mit  $HNO_3$  (D: 1,27) (TIEMANN, *B.* 30, 412). — Wollige, monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.:  $175^\circ$  (B., B.). Unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in  $CHCl_3$  und Aether. Beim Erhitzen mit  $NaHCO_3$  entsteht Campholenlacton  $C_{10}H_{14}O_2$  (S. 260) und beim Erhitzen mit Kalilauge Campholenoxydsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (T.).

**Aminodihydrocampholenlacton**  $C_{10}H_{17}O_3N$ . *B.* Beim Behandeln von Nitrocampholensäure mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 650; BÉHAL, BLAISE, *Bl.* [3] 15, 29). — Geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Campholenlacton  $C_{10}H_{14}O_2$  über (TIEMANN, *B.* 30, 413). —  $C_{10}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ . Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei  $250^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $(C_{10}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

b) *Anti-Form* (OH und  $CH_2 \cdot CO_2H$  in trans-Stellung). *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen von Pinonsäure (S. 262) mit conc. alkoholischem Kali auf  $280^\circ$  (TIEMANN, *B.* 30, 409). — Nadeln. Destilliert unzersetzt. Schmelzpt.:  $105^\circ$ . — Wird von Oxydationsmitteln zu Pinonsäure oxydirt.

13) *Säure*  $C_{10}H_{18}O_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydroeucarvon mit  $KMnO_4$  (BAEYER, *B.* 31, 2073). — Gibt bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung eine Säure vom Schmelzpt.:  $101-102,5^\circ$ , welche wahrscheinlich gem.-Dimethylpimelinsäure ist.

Oxim  $C_{10}H_{19}O_3N = C_{10}H_{18}O_2 \cdot N(OH)$ . Glasglänzende Prismen. Schmelzpt.:  $101-102^\circ$  (B.).

14) *Thujamenthonketonsäure*  $C_{10}H_{18}O_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Thujamenthon mit Chromsäure (WALLACH, *B.* 30, 427). — Gibt ein bei  $174,5^\circ$  schmelzendes Semicarbazon. Liefert bei Einwirkung von Natriumhypobromit eine zweibasische Säure  $C_9H_{16}O_4$  unter Abspaltung von  $CBr_4$ .

15) *Lacton*  $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{12} \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown O \\ \diagup O \end{array}$ . *B.* Durch Oxydation von  $\alpha$ -Fenchocarbonensäure mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *A.* 300, 304). — Schmelzpt.:  $64,5^\circ$ . Unlöslich in kaltem Alkali.

16) *Campholid*  $C_{10}H_{16}O_2$ . Lacton einer Säure  $C_{10}H_{18}O_3$  s. S. 215.

**10. \* Säuren**  $C_{11}H_{20}O_3$  (S. 612).

3) *Undekanon(10)-Säure(1)*  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$  (?). *B.* Durch 3-tägiges Stehen bei  $0^\circ$  eines unter Kühlung bereiteten Gemisches aus 1 Thl. Undekolsäure (S. 216) mit 5 Thln. Vitriolöl (vorher verdünnt mit 12% Wasser) (WELANDER, *B.* 28, 1449). Man gießt auf Eis. — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzpt.:  $49^\circ$ . —  $Ag \cdot C_{11}H_{19}O_3$ . Niederschlag.

**11. \* Säuren**  $C_{12}H_{22}O_3$  (S. 612).

4) *Lanolinsäure*. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5 g Lanolinalkohol  $C_{12}H_{24}O$  (S. 87) mit 10 g  $CrO_3$  und 200 g Eisessig (MARCHETTI, *G.* 25 I, 47). — Krystallpulver. Schmelzpt.:  $75-77^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Ligroin. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Niederschlag.

5) *o-Oxyamyl-Hexahydrobenzoësäure*  $\approx C_6H_{10} \cdot (CO_2H) \cdot [CH(OH) \cdot C_4H_9]$  s. *Spl. zu Bd. II, S. 1484*.

**14. \* Säuren**  $C_{16}H_{30}O_3$  (S. 612).

4) *Ketopalmitinsäure, Hexadekanon(8)-Säure(1)*  $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Palmitolsäure (S. 216) in Vitriolöl (BODENSTEIN, *B.* 27, 3400). — Schmelzpt.:  $74^\circ$ . — Wird das entsprechende Oxim mit Vitriolöl erwärmt und das gebildete Umwandlungsproduct mehrere Stunden mit rauchender  $HCl$  auf  $190^\circ$  erhitzt, so entstehen Pelargonsäure, Oktylamin, Korksäure und Aminoheptylsäure.

15. \* Säuren  $C_{18}H_{34}O_3$  (S. 612-614).

2) \* **Ricinolsäure, cis-Oktadeken(9)-ol(12)-Säure (I)** (S. 613)  $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH:CH.C_7H_{14}.CO_2H$  (GOLDSOBEL, B. 27, 3121) =  $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.C.H$   
 $CO_2.H.C_7H_{14}.C.H$  Schmelzp.: 4-5° (JULLIARD, Bl. [3] 13, 246). Für die Lösung in Aceton ist  $[\alpha]_D$ : +6,25° bei  $c = 4,8$  (WALDEN, B. 27, 3472). Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Condensationsmittel, allmählich in Polyricinolsäuren über. Aus letzteren kann die Ricinolsäure durch Verseifen mit heissem, alkalolischem KOH wieder gewonnen werden (H. MEYER, Ar. 235, 186).

Triricinolein (künstliches Ricinusöl)  $C_{57}H_{104}O_9 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$ . B. Bei 6-stdg. Erhitzen auf 230° von 42 g Glycerin mit 200 g Ricinolsäure (JULLIARD, Bl. [3] 13, 244). — Darst. 200 g Ricinolsäure werden mit 42 g trockenem Glycerin unter Einleiten von  $CO_2$  auf 280-300° erhitzt, bis nur noch wenig Wasserdampf entweicht (MEYER, Ar. 235, 189). — Fast farbloses, neutrales, abführend wirkendes Oel. D: 0,959-0,984.  $[\alpha]_D$ : +5,16°. Mischbar mit absolutem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin. Bei 2-stdg. Kochen mit 3 Thln. Toluol entstehen die Anhydride  $C_{57}H_{92}O_8$  (mischbar mit Ligroin) und  $C_{114}H_{206}O_{17}$  (schwer löslich in Ligroin). Gibt mit salpetriger Säure kein festes Ricinelaidin, wie natürliches Ricinusöl. Zeigt Neigung zur Polymerisation, wobei das spezifische Gewicht sich erhöht.

\* Ricinelaidsäure, trans-Oktadeken(9)-ol(12)-Säure (I)  $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.C.H$

H.C.C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 613). Darst. Die rohe Säure aus 500 g Ricinusöl wird mit 200 ccm  $HNO_3$  von 50° auf 55° erwärmt, dann allmählich 15 g  $KNO_3$  gelöst in 200 ccm  $H_2O$ , zugesetzt und 10 Minuten lang auf 100° erwärmt. Man krystallisiert das Product aus Ligroin um (MANGOLD, M. 15, 308). — Für die Lösung in absolutem Alkohol bei  $c = 12$  ist  $[\alpha]_D$ : +6,67° (WALDEN, B. 27, 3472). Beim Destilliren im Vacuum entsteht die Säure  $C_{18}H_{32}O_2$  (S. 217, Nr. 14, 4). Wird von HJ + Phosphor und Jod zu Stearinsäure reducirt. S. 613, Z. 3 v. u. statt: „ $C_{28}H_{52}Br_2O_3$ “ lies: „ $C_{18}H_{32}Br_2O_3$ “.

4) \* **Rapinsäure** (S. 614). Rapinsäure hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{34}O_2$ . Sie wird von HJ zu Stearinsäure reducirt (ZELLNER, M. 17, 311).

6) **9-Ketostearinsäure, Oktodekanon(9)-Säure (I)**  $CH_3.(CH_2)_5.CO.(CH_2)_7.CO_2H$ . B. Entsteht neben ihrem Aethylester bei mehrstgd. Erwärmen von 12-Chlor-9-Ketostearinsäure, gelöst in Alkohol, mit Zink und HCl auf 85° (BEHREND, B. 29, 807). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°.

12-Chlor-9-Ketostearinsäure  $C_{18}H_{33}O_3Cl = CH_3.(CH_2)_5.CHCl.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$ . B. Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Lösung von 9-Keto-12-Oxystearinsäure in Eisessig (BEHREND, B. 28, 2248). — Krystalle (aus Alkohol von 96%). Schmelzp.: 64°. Beim Kochen mit Zinkstaub + Eisessig (+ wenig HCl) entsteht Stearolsäure. Mit Natriumamalgam entsteht 9-Keto-11,12-Oelsäure (S. 264).

12-Brom-9-Ketostearinsäure  $C_{18}H_{33}O_3Br = CH_3.(CH_2)_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$ . B. Beim Einleiten von HBr-Gas in die Lösung von 9-Keto-12-Oxystearinsäure in Eisessig (BEHREND, B. 29, 806). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 55°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol. Wird schon bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol in Ketoxy-stearinsäure zurückverwandelt.

11,12-Dibrom-9-Ketostearinsäure  $C_{18}H_{32}O_3Br_2 = CH_3.(CH_2)_5.CHBr.CHBr.CH_2.CO.(CH_2)_7.CO_2H$ . B. Aus 9-Keto-11,12-Oelsäure, gelöst in  $CS_2$ , und 1 Mol.-Gew. Brom (BEHREND, B. 28, 2249). — Oel. Beim Erhitzen mit HJ auf 180° entsteht Stearinsäure.

Isonitrosoketostearinsäure s. Spl. zu Bd. I, S. 695 (Ketoxyketostearinsäure).

7) **10-Ketostearinsäure, Oktodekanon(10)-Säure (I)**  $C_6H_{17}.CO.(CH_2)_5.CO_2H$ . B. Bei 3-4-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Thl. Stearolsäure in 5 Thln. Vitriolöl (BARUCH, B. 27, 174). Man giesst in Wasser. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. —  $NH_3O$  erzeugt Ketoxy-stearinsäure. Diese giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° Sebacinoketyl-amidsäure  $NH(C_8H_{17}).CO.(CH_2)_5.CO_2H$  und Nononyl-9-Aminononansäure  $NH(CO.C_8H_{17}).(CH_2)_5.CO_2H$ .

Aethylester  $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{36}O_3.C_2H_5$ . Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41° (BARUCH).

8) **Lichesterylsäure**. B. Durch 6-stdiges Kochen von Lichesterinsäure (s. Hptw. I, 625 u. Spl. dazu) mit der 20fachen Menge 10%iger Kalilauge unter  $CO_2$ -Abspaltung (SINN-

HOLD, *Ar.* 236, 515). — Rhombische Blättchen oder Prismen. Schmelzpt.: 83,5—84°. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform. Scheidet in Wasser suspendirt, mit  $NH_3$  kein krystallinisches Ammoniumsalz ab (Unterschied von Lichesterinsäure). Giebt, mit conc. HJ und amorphem P 8—10 Stunden auf 220—250° erhitzt, ein dickes, geruchloses, in Wasser unlösliches phosphorhaltiges Oel. Wird von Brom und Permanganat nicht angegriffen. — Salze:  $Cu(C_{15}H_{33}O_3)_2$ . Amorph hellblau, unlöslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, Petroleumäther, Alkohol und Benzol. — Ein basisches Cu-Salz entsteht auf Zusatz von  $CuSO_4$  zu einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak als krystallinischer Niederschlag. —  $Ag.C_{15}H_{33}O_3$ . Amorph, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther, löslich in  $CS_2$ , warmem Chloroform und warmem Alkohol.

9) *Säure aus Quittensamen.* V. Im fetten Oel des Quittensamens, zumeist als Glycerid gebunden (HERRMANN, *Ar.* 237, 364). — Hellgelbes Oel. D: 0,8931. Oxydirt sich leicht an der Luft. — Ag-Salz. Voluminöser, sich schnell zersetzender Niederschlag. —  $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ba$ . Gelbliche, durchschimmernde Masse aus Aether. Schmelzpt.: 79°. Aethylester  $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$ . Bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{7,5}$ : 223—226°. D: 0,8861 (HERRMANN, *Ar.* 237, 364).

## 17. \* Säuren $C_{22}H_{42}O_3$ (S. 614).

3) *Ketobehensäure*  $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.CO_2H$ . B. Man übergießt Behenolsäure mit Vitriolöl und giest nach 3 Stunden in Wasser (HOLT, BARUCH, *B.* 26, 835; 27, 176). Bei 3-stdg. Stehen von 5 g Chlorbrassidinsäure mit 150 g Vitriolöl (D: 1,83) (FILETI, *G.* 23 II, 399). Bei 6-stdg. Kochen von 1 Thl. Chlorerucasäure mit 10 Thln. Vitriolöl (F., BALDRACCO, *G.* 24 II, 290). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 83—84°. Unlöslich in Ligroin, leicht in  $CHCl_3$ , sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol. — Na.Ä (bei 100°). Mikroskopische Nadeln (F.). —  $Ag.C_{22}H_{39}O_3$  (bei 105°). Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylester  $C_{23}H_{44}O_3 = C_{22}H_{41}O_3.CH_3$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 57—58° (FILETI).

Aethylester  $C_{24}H_{46}O_3 = C_{22}H_{41}O_3.C_2H_5$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 54° (FILETI).

Ketobehensäurehydrazon  $C_{44}H_{84}O_4N_2 = C_8H_{17}.C[(CH_2)_{12}.CO_2H]:N.N:C(C_8H_{17}).(CH_2)_{12}.CO_2H$ . B. Bei 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Ketobehensäure mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat und 3 Mol.-Gew. NaOH (BARUCH, *B.* 26, 1872). — Schmelzpt.: 56°.

Isonitrosoketobehensäure (Ketoximketobehensäure) s. *Spl. zu Bd. I, S. 696*.

## C. \* Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (S. 614—625).

### I. \* Säuren $C_4H_6O_3$ (S. 615—616).

1) *\*Buten(2)-al-Säure*  $CHO.CH:CH.CO_2H$  (S. 615).

\*Mucochloresäure (S. 615)  $C_4H_6O_3Cl_2$ . Zur Constitution vgl. HILL, *Am.* 19, 627. — *Darst.* (vgl. auch DUNLAP, *Am.* 19, 641): Durch Erhitzen von Furfurol mit  $MnO_2$  und Salzsäure (SIMONIS, *B.* 32, 2085). — Monokline Prismen aus Aether und Ligroin. Schmelzpunkt: 127°.

Mucochlorylchlorid  $C_4HO_3Cl_3 = CHO.CCl:CCl.COCl$ . B. Aus Mucochloresäure durch Erhitzen mit  $PCl_5$  (DUNLAP, *Am.* 19, 641). —  $Kp_{15}$ : 100—101°.

Mucochloresäurebromid  $C_4HO_3Cl_2Br = CHO.CCl:CCl.COBr$ . Grosse Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 36° (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 285). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Mit  $SnCl_2 + HCl$  entsteht Dichloroxycrotonsäure-Anhydrid (s. S. 240). Mit HJ entsteht bei 100°  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Jodoxycrotonsäure-Anhydrid.

\*Mucobromsäure  $C_4H_2O_3Br_2 = \begin{matrix} Br.C.CHO \\ | \\ Br.C.CO_2H \end{matrix}$  (S. 615). Zur Constitution vgl. HILL,

*Am.* 19, 627. B. Beim Eintragen von  $AgNO_3$ -Lösung in die ammoniakalische Lösung von Tetrabromcrotonsäure (PINNER, *B.* 28, 1886). — *Darst.* Durch Kochen von Furfurol mit Brom und Wasser (SIMONIS, *B.* 32, 2085). — Wasserklare, monokline Krystalle vom Habitus rhombischer Tafeln aus Ligroin. Schmelzpt.: 125° (S.). Schmelzpt.: 120—122° (P.). —  $NaNO_2$  erzeugt Nitromalonsäurealdehyd (s. *Spl. zu Bd. I, S. 966*) (HILL, TORREY, *Am.* 22, 89).  $PJ_2$  erzeugt  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromoxycrotonsäureanhydrid  $C_4Br_2O_3$  und Bromjodoxycrotonsäureanhydrid. Liefert mit  $NH_3O$  das Oximinhydrid  $C_4HO_2NBr_2$  (S. 193). Einwirkung

von Anilin vgl. auch LIEBERMANN, *B.* 30, 694. Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydrazin vgl. BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* 32, 534.

\*Dibrommaleinsäurealdehyd  $C_4H_3O_2Br_2$  (*S.* 615). *Der Körper hat die Constitution*  

$$\begin{array}{l} CBr.CH_2 \\ CBr.CO \end{array} > O.$$
 *Siehe daher Anhydrid der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -Oxyerotsäure S. 241.*

\*Mucobromsäurebromid  $C_4HO_2Br_3 = CHO.CBr.CBr.COBr$  (*S.* 615). *B.* 3 Mol.-Gew. Mucobromsäure werden mit 1 Mol.-Gew.  $PBr_3$  auf  $100-115^\circ$  erwärmt und das Product mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 45; HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 202). Findet sich unter den Einwirkungsproducten von Bromwasser auf  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure (H., C., *Am.* 16, 204). — Schmelzp.:  $56-57^\circ$ . Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromoxyerotsäure-Anhydrid (*S.* 241). Beim Erhitzen mit Brom auf  $130^\circ$  entsteht der Körper  $C_4O_2Br_4$  (s. u.). Bei kurzem Kochen mit HJ entsteht Bromoxyerotsäure-Anhydrid  $C_4H_2BrJO_2$  (*S.* 241).

Verbindung  $C_4O_2Br_4 = \begin{array}{l} CBr.CBr_2 \\ CBr.CO \end{array} > O(?)$ . *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäurebromid mit 1 Mol.-Gew. Brom auf  $125^\circ$  (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 207). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $58-59^\circ$ . Riecht stechend. Außerst löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dibrommaleinsäure. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht das Säureanhydrid  $C_4H_2Br_2O_2$ .

\*Stickstoffhaltige Umwandlungsproducte der Mucobromsäure (*S.* 616).

b) \*Säure  $C_5H_5O_4N$  (*S.* 616). *Die Verbindung ist als Nitromalonsäurealdehyd*  $CH_2NO_2(CHO)_2$  *erkannt worden* (HILL, TORRAY, *Am.* 22, 89); *s. daher Spl. zu Bd. I, S. 966*. Hydroxylamin-Derivate der Mucobromsäure und Mucobromsäure s. *S.* 192 bis 193.

## 2. \*Säuren $C_5H_5O_3$ (*S.* 616—619).

2) \*Tetrinsäure,  $\alpha$ -Methyltetrinsäure (*S.* 616). *Constitution:* 
$$\begin{array}{l} H_2C.O.CO \\ HO.C=C.CH_3 \end{array} ?$$

vgl. CONRAD, GAST, *B.* 31, 2726. *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von  $\gamma$ -Brommethylacetessigester (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* 29, 1047). — *Darst.* {Man übergiesst 72 g Methylacetessigester mit 10 g Wasser und setzt, unter Abkühlen, allmählich 80 Thle. Brom hinzu.} Man wäscht das Product mit Eiswasser und erhitzt es 2 Stunden lang auf  $130^\circ$  (WOLFF, *A.* 288, 16; {vgl. DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 451; *Bl.* 33, 518}). — Lange Nadeln oder trikline Prismen (aus Wasser). — Kp:  $292^\circ$  (unter theilweiser Zersetzung). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, *B.* 24, 2027. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in  $CO_2$ , Propionsäure, Glykolsäure und eine syrupförmige Säure. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  entstehen  $CO_2$ , Propionsäure und Aethylketol. Beim Kochen mit Anilin entsteht Methyltetrinsäureanilid. Mit Brom und Wasser entsteht Brommethyltetrinsäure und dann  $\alpha$ -Dibrommethylketol. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  u. s. w. entstehen  $CO_2$ , Diacetyl, Ameisensäure, Propionsäure und Aethylketol(?). Liefert mit  $NaNO_2$  und Eisessig oder Salpetersäure Nitrosomethyltetrinsäure und Oximinopropioglykolsäure. Mit  $NaNO_2$  und Wasser entsteht  $\alpha$ -oximinopropioglykolsaures Natrium. Der Rückstand nach dem Eindampfen von Tetrinsäure mit sehr verdünnter  $NaNO_2$ -Lösung wird durch wenig conc.  $HNO_3$  blau gefärbt. (Mit  $NH_3O$  entsteht die bei  $166^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Verbindung  $C_4H_5N_2O_3$  (WOLFF, *A.* 291, 229). —  $Ca(C_5H_5O_3)_2$ . Feine Nadeln. Löslich in 6 Thln. Wasser, weniger in warmem Wasser (W.).

Methylester  $C_6H_5O_3 = \begin{array}{l} H_2C.O.CO \\ CH_3O.C=C.CH_3 \end{array}$ . *B.* Aus tetrinsaurem Ag und  $CH_3J$  in Benzol (CONRAD, GAST, *B.* 31, 2731). — Flüssig. Kp:  $215-220^\circ$ .

Chlorid  $C_5H_5O_3Cl$ . Beim Behandeln von Tetrinsäure, in Gegenwart von etwas  $CHCl_3$ , mit  $PCl_5$  entsteht ein Chlorid  $C_5H_5O_2Cl$  (Kp<sub>26</sub>:  $106,5-107,5^\circ$ ), das im Kältegemisch Prismen (Schmelzp.:  $30^\circ$ ) ausscheidet.

\*Bromtetrinsäure, Brommethyltetrinsäure  $C_5H_5O_3Br = CH_3.CBr \begin{array}{l} CO.CH_2 \\ CO.O \end{array}$  (*S.* 617). *B.* Beim Schütteln von 10 g Tetrinsäure, gelöst in 50 g  $CHCl_3$ , mit 14 g Brom (+ 4 ccm Wasser) (WOLFF, *A.* 288, 24; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 28, 2608). — Lange Nadeln (aus  $CHCl_3$  + Ligroin). Schmelzp.:  $87-88^\circ$ . Leicht löslich in Aether, Alkohol und  $CHCl_3$ , ziemlich leicht in Wasser, schwer in Ligroin. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  in HBr,  $CO_2$ , Diacetyl, Tetrinsäure und Bromäthylketol(?).  $NH_3O.HCl$  erzeugt Oximinobrommethylbutyrolacton (s. *S.* 255).

Nitrosomethyltetrensäure  $C_5H_5O_4N = CH_3.C(NO) < \begin{matrix} CO.CH_2 \\ CO.O \end{matrix}$ . B. Beim Einleiten

(unter Kühlung) von  $N_2O_3$  in mit Eisessig übergossene Tetrinsäure (WOLFF, A. 288, 28). — Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.:  $130-131^\circ$  (unter Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (oder conc. HCl) in  $HNO_2$ , Tetrinsäure, und wenig  $\alpha$ -Oximinopropionsäure. Wird von kalter conc. HCl nicht angegriffen. Zerfällt mit kaltem conc.  $NH_3$  in  $HNO_2$ , Tetrinsäure,  $\alpha$ -Oximinopropionsäureamid und Glykolsäure(?). Beim Kochen mit Natriumacetat entsteht  $\alpha$ -Oximinopropiolykolsäure.

Oximinobrommethylbutyrolacton  $C_5H_6O_3NBr = \begin{matrix} C(N.OH).CH_2 \\ CBr(CH_3).CO \end{matrix} > O$ . B. Aus 2 Thln.

gepulverter Brommethyltetrensäure (s. S. 254) und 1 Thl.  $NH_3.O.HCl$ , gelöst in Wasser (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 250). — Grosse Prismen (aus absolutem Aether + Ligroïn). Schmelzp.: gegen  $128^\circ$ . Zerfällt mit Wasser bei  $80-90^\circ$  in  $CO_2$ , Diacetyl u. s. w. Löslich in  $NH_3$  und Soda, unter Gelbfärbung.

3) \*Acetylacrylsäure, Penten(2)-on(4)-Säure(1)  $CH_3.CO.CH:CH.CO_2H$  (S. 617). B. Bei 10 Minuten langem Kochen von 10 g Chloralacetone  $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$  mit 50 cc Sodalösung von 4% (KÖNIGS, WAGSTAFFE, B. 26, 555). Beim Behandeln von Methylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (HILL, JENNINGS, Am. 15, 172).

Dichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäure, 3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5H_3O_3Cl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen des entsprechenden Amids oder des 1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopenten(2) mit conc. Salzsäure auf  $100^\circ$  (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1673). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.:  $106-107^\circ$ . Ziemlich löslich in Wasser, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Trichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäure, 3,5,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5H_2O_3Cl_4 = CCl_3.CO.CCl:CH.CO_2H$ . B. Man übergießt fein zerriebenes Pentachlor-m-diketo-R-hexen bei  $0^\circ$  mit 30 Thln. Chlorkalklösung (mit 1,12—1,15% HClO) (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 506). Beim Behandeln einer Lösung von Dichlordiketo-R-Penten  $CH.CO > CHCl$  in verdünnter Essigsäure mit Chlorkalklösung (Z., F., B. 26, 518). Aus dem

entsprechenden Amid und conc. Salzsäure bei  $100^\circ$  (Z., F., B. 26, 1675). Beim Sättigen einer Lösung von Dichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäure in Soda mit Chlor (Z., F., B. 26, 1679). — Atlasglänzende, fettige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $126^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn. Beim Stehen mit Soda erfolgt Spaltung in  $CHCl_3$  und Chlormaleïnsäure.

Methylester  $C_6H_4O_3Cl_4 = C_5HClO_3.CH_3$ . Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $71^\circ$  (Z., F.).

Dichloracetyl- $\alpha\beta$ -Dichloracrylsäure, 2,3,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5H_2O_3Cl_4 = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Amid und conc. Salzsäure (Z., F., B. 26, 1680). Bei 8—10-stdg. Erhitzen auf  $150^\circ$  von 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopenten(2) mit conc. HCl (Z., F., B. 26, 1679). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.:  $71^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn.

\*Perchloracetylacrylsäure, 2,3,5,5,5-Pentachlorpenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5HO_3Cl_5 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CO_2H$  (S. 618). B. Aus 2,3,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Säure (s. o.) und HClO (Z., F., B. 26, 1680). Man übergießt Trichloracetyl-tetrachlorcrotonsäure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CO_2H$  mit Wasser, fügt in drei Portionen  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda hinzu, bis zur schwach alkalischen Reaction, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Das in dem Aether übergegangene Product behandelt man mit verdünnter Chlorkalklösung (Z., F., B. 26, 511). — Schmelzp.:  $51-52^\circ$ . Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $85-86^\circ$  (Z., F., B. 26, 1677).

Bromacetylacrylsäure, Brompenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5H_5O_3Br$ . B. Beim Behandeln von Brommethylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (HILL, JENNINGS, Am. 15, 179). — Schmelzp.:  $61^\circ$ .

Tribromacetylacrylsäure, 5,5,5-Tribrompenten(2)-on(4)-Säure(1)  $C_5H_3O_3Br_3 = CBr_3.CO.CH:CH.CO_2H$ . B. Bei 2—3-stdg. Kochen von 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) mit 72 g Salpetersäure (1 Thl. conc. Säure, 2 Thle. Wasser) (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 199). Die vom gebildeten Oel abgehobene Lösung wird über Kalk im Vacuum eingeeengt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und extrahiert den Rückstand mit warmem  $CHCl_3$ . — Nadelchen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $156^\circ$  (rasch erhitzt). Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in  $CHCl_3$ . Soda bewirkt Spaltung in  $CHBr_3$  und Maleïnsäure.

**Tribromacetylbromacrylsäure, Tetrabrompenten(2)-on(4)-Säure(1)**  $C_5H_2O_3Br_4$  =  $CBR_3.CO.CBr:CH.CO_2H$  =  $CBR_3.CO.CH:CBBr.CO_2H$ . *B.* Aus 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) und  $HBrO$  oder beim Kochen von 2,2,4-Tribromcyclopentendion(1,3) mit verdünnter  $HNO_3$  (W., R., A. 294, 200). — Prismen oder Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $160^\circ$ . Leicht löslich in Aether, weniger in kaltem  $CHCl_3$ , Benzol und Wasser. Soda spaltet  $CHBr_3$  ab.

### 3. \* Säuren $C_6H_8O_3$ (S. 619-621).

2) \***Aethylenacetessigsäure, Acetyltrimethylencarbonsäure**  $CH_3.CO.C \begin{pmatrix} <CH_2 \\ >CH_2 \end{pmatrix}$ .  $CO_2H$  (S. 619). Liefert mit  $N_2H_4$  3-Methyl-4-Aethylenopyrazolon  $C_6H_8N_2O$  (Hptw. Bd. IV, S. 822, Z. 15 v. u.).

4) \***Aethylidencetessigsäure, 3-Methylsäurepenten(2)-on(4)**  $CH_3.CO.C(CH_3).CO_2H$  (S. 620). \***Aethylster**  $C_8H_{12}O_3$  =  $C_6H_7O_3.C_2H_5$  (S. 620). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Acetessigester bei niedriger Temperatur durch Piperidin (oder  $NH_3$  oder Diäthylamin) (KNOEVENAGEL, B. 31, 735; D.R.P. 94132; C. 1898 I, 228; D.R.P. 97734; C. 1898 II, 695). In geringer Menge aus Aldehydammoniak und Acetessigester bei niedriger Temperatur (K., B. 31, 745). —  $Kp_{15}$ :  $101^\circ$  (K.).  $Kp_{15}$ :  $115^\circ$ .  $D^{20}$ : 1,1082.  $D^{25}$ : 1,0914. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 837. Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Liefert mit  $N_2H_4$  3,5-Dimethylpyrazol(4)-Carbonsäureester (s. Hptw. Bd. IV, S. 545)  $C_8H_7N_2O_2.C_2H_5$ . Giebt durch Einwirkung von  $NH_3$  den Dihydrocollidindicarbonsäureester (GUARESCHI, QUENDA, C. 1897 I, 903, 927).

5) \***Pentinsäure** (S. 620). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, B. 24, 2027.

6) \***Säure**  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH:CH \end{matrix} > C(OH).CO_2H$  bezw.  $\begin{matrix} CH.CH_2 \\ | \\ CH.CH_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$  (S. 620-621).

\***Säuren**  $C_6H_2O_3Cl_6$ , a) Die im Hptw. als  $\beta\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy- $r$ -Pentensäure (S. 620) beschriebene Verbindung (Schmelzp.:  $111^\circ$ ) hat wahrscheinlich die Constitution  $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ | \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$  (ZINCKE, A. 296, 143). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht Hexachlorindenon  $C_6Cl_4 < \begin{matrix} CO \\ | \\ CCl \end{matrix} > CCl$  (s. Hptw. Bd. III, S. 168).

b) Die im Hptw. als  $\gamma\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy- $r$ -Pentensäure (S. 621) beschriebene Verbindung (Schmelzp.:  $186^\circ$ ) hat wahrscheinlich die Constitution  $\begin{matrix} CCl:CCl \\ | \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$  (ZINCKE, A. 296, 143). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht Hexachlorindenon  $C_6Cl_6O$ .

7) \***Hexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $CH_3.CO.CH:CH.CH_2.CO_2H$ . Die im Hptw. S. 621 sub Nr. 7 beschriebenen gechlorten Säuren leiten sich nicht von der Hexen(2)-on(5)-Säure(1), sondern von der Hexen(3)-on(5)-Säure(1) ab.

\***Dichloracetyltrichlorerotonsäure, 2,2,4,6,6-Pentachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $C_6H_3O_3Cl_5$  =  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$  (S. 621). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Dichlorcyclopentendion  $C_5H_2O_2Cl_2$ . Liefert mit  $NH_3$  1,3-Dichlor-4-Iminocyclopenten(2)  $C_5H_3ONCl_2$ .

\***Dichloracetyltetrachlorerotonsäure, 2,2,3,4,6,6-Hexachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $C_6H_2O_3Cl_6$  =  $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$  (S. 621). Beim Stehen der Lösung in Soda entsteht Hexachlorindenon  $C_6Cl_6O$ . Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Trichlorcyclopentendion  $C_5HCl_3O_2$  (s. Spl. zu S. 1023).

**Trichloracetyltrichlorerotonsäure, 2,2,4,6,6,6-Hexachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $C_6H_2O_3Cl_6$  =  $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von Pentachlor- $m$ -diketo- $R$ -hexen (Hptw. Bd. I, S. 1023) in  $1\frac{1}{2}$  Thl. Eisessig mit 4-5 Thln. Chlorkalklösung (von 3,5-4%  $HClO$ ) (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 504). — Kristalle (aus Ligrofin). Schmelzp.:  $96^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entstehen  $CO_2$  und das Keton  $CCl_3.CO.CCl:CH.CHCl_2$ . Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Trichlorcyclopentendion  $C_5HCl_3O_2$ . Liefert mit  $NH_3$  1,3,3-Trichlor-4-Imino-Cyclopenten(2)  $C_5H_2Cl_3NO$  (s. Spl. zu S. 1011).

\***Trichloracetyltetrachlorerotonsäure, 2,2,3,4,6,6-Heptachlorhexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $C_6HO_3Cl_7$  =  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$  (S. 621). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Tetrachlorcyclopentendion. Stark überschüssige Chlorkalklösung erzeugt Dichlor-

maleinsäure. Beim Behandeln mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht das Keton  $CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2$ . Liefert mit  $NH_3$  1,3,3,5-Tetrachlor-4-Imino-Cyclopentenon(2)  $C_5HCl_4NO$  und Tetrachlorglutaconsäureimid  $C_5HCl_4NO_2$ .

9) **2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1)**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**3,5,5-Trichlor-2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1)**, Dichloracetylchloromethacrylsäure  $C_6H_5O_3Cl_3 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von 1 Thl. 2,4,4-Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3) mit 20 Thln. conc. Salzsäure (*Z., F., B.* 26, 1680). — Glänzende Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.:  $105-106^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

**3,5,5,5-Tetrachlor-2-Methylpenten(2)-on(4)-Säure(1)**, Trichloracetylchloromethacrylsäure  $C_6H_4O_3Cl_4 = CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man löst Trichloracetylchloromethylcrotonensäure  $CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$  (S. 258) in Soda, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit Chlorkalklösung (*Z., F., B.* 26, 511). Das Amid der Säure entsteht beim Uebergiessen des Imids  $CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CCl_2 : NH$  mit Natronlauge (*Z., F., B.* 26, 1678). Die Säure entsteht aus der Säure  $CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CO_2H$  (s. o.) und  $HClO$  (*Z., F.*). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin + Benzol). Schmelzp.:  $135^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin und heissem Wasser. Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen Chlorcrotonensäure und  $CHCl_3$ .

10) **Ketopentamethylencarbonensäure, Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)**  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \end{array}$ . Aethylester  $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einwirkung von

Na (1 Mol.-Gew.) auf Adipinsäureester (1 Mol.-Gew.) unter Zusatz von etwas Alkohol (DIECKMANN, *B.* 27, 103). —  $Kp_{22}$ :  $120^\circ$  (W. WISLIZENUS, SCHWANHAEUSSER, *A.* 297, 112).

4. \* Säuren  $C_7H_{10}O_3$  (S. 621—623).

1) \* **Allylacetessigsäure, 3-Methylsäurehexen(5)-on(2)** (S. 621). \* Aethylester  $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3 \cdot C_2H_5$  (S. 621). Brechungsvermögen: BAÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. Liefert mit  $N_2H_4$  3-Methyl-4-Allylpyrazolon  $C_7H_{10}N_2O$ . Giebt bei Einwirkung von  $JCl$  Krystalle vom Schmelzp.:  $61^\circ$  (HENRY, *C.* 1898 II, 663).

2) \* **Oxymesitencarbonensäure**  $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  (?) (S. 622).

\* Anhydrid (Mesitenlacton), Dimethylcumalin  $C_7H_8O_2 = C_6H_6 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  (S. 622).  $Kp_{11}$ :  $126^\circ$  (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 154). — Mit  $CH_3J$  (und Kali) entsteht Trimethylcumalin  $C_8H_{10}O_2$  (s. u.).

\* Bromderivat  $C_7H_7O_2Br = C_6H_7Br \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  (S. 622). Schmelzp.:  $106-107^\circ$ .  $Kp_{20-25}$ :  $194-196^\circ$  (KERP, *A.* 274, 279). — Beim Erhitzen mit conc.  $NH_3$  entsteht Brompseudo-lutidostyryl  $C_7H_5ONBr$ .

Trimethylcumalin  $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$ . *B.* Beim Kochen unter Druck von 8 g Dimethylcumalin mit 45 g  $CH_3J$  und einer Lösung von 14 g  $KOH$  in 14 ccm Holzgeist (CRAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 849). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $45-46^\circ$ . Die wasserfreie Substanz schmilzt bei  $74^\circ$ .

5) \* **Hexinsäure**  $C_7H_{10}O_3$  (S. 623). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, *B.* 24, 2027.

7) **Ketohexahydrobenzoësäure** (S. 623) s. *Bd. II, S. 1484 u. Spl. dazu*.

8)  **$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Acetylcrotonensäure, 3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Dichloracetyltrichloromethylcrotonensäure, **2, 2, 4, 6, 6-Pentachlor-3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1)**  $C_7H_5O_3Cl_5 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 : C(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man gießt eine Lösung von 1 Thl. Pentachlor-m-Orcin in 3 Thln. warmen Eisessig in 20 Thle. Natriumacetatlösung (von 10%) (ZINCKE, *B.* 26, 319). Man versetzt mit conc. Salzsäure und lässt 12 Stunden lang stehen. — Grosse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $115^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , schwerer in Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit Wasser entstehen die Ketone  $C_6H_5OCl_5$  und  $C_6H_5O_2Cl_3$ . Soda erzeugt einen Körper  $C_6H_5OCl_5$  und eine ölige Säure, die beim Erwärmen in Methyl-Dichlor-m-Diketo-R-Penten  $CH_3 \cdot C_5HCl_2O_2$ ,  $CO_2$  und  $HCl$  zerfällt. Beim Behandeln mit Chlorkalk und verdünnter Essigsäure entsteht Trichloracetyltrichloromethylcrotonensäure (s. S. 258).

Methylester  $C_5H_7O_3Cl_5 = C_7H_4Cl_5O_3.CH_3$ . Dicke Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $113^{\circ}$  (ZINCKE).

Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure, 2, 2, 4, 6, 6-Hexachlor-3-Methyl-Hexen(3)-on(5)-Säure(1)  $C_7H_4O_3Cl_6 = CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CO_2H$ . B. Man versetzt eine Lösung von 3 g Orcin in 10 g Eisessig mit 160–180 g Chlorkalklösung (mit 3,5–3,6% HClO) (ZINCKE, B. 26, 322; vgl. STENHOUSE, A. 163, 181). Beim Behandeln von Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure (s. S. 257), gelöst in verdünnter Essigsäure, mit Chlorkalklösung (Z., FUCHS, B. 26, 511). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $140,5^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Eisessig, schwer in  $CS_2$ . — Löst sich unzersetzt in heisser Salpetersäure. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Behandeln mit HJ und Phosphor scheint kein Trichlororcin zu entstehen. Liefert mit  $NH_3$  die Verbindung  $C_6H_4ONCl_3$  (s. u.). Geht beim Behandeln mit Chlorkalklösung in Trichloracetylchlor-methacrylsäure  $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CO_2H$  (s. S. 257) über. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Trichloridketoethyl-R-Penten  $C_6H_3O_2Cl_3$ .

Methylester  $C_5H_6O_3Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_3.CH_3$ . Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.:  $93,5^{\circ}$  (ZINCKE).

Verbindung  $C_6H_4ONCl_3$ . B. Man versetzt, unter Kühlung, in Wasser verteilte Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure allmählich mit verdünntem  $NH_3$  und säuert dann mit Essigsäure an (ZINCKE, B. 26, 324). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $178,5^{\circ}$ . Leicht löslich in warmem Alkohol, in Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, unverändert in Vitriolöl, leicht in Natronlauge.

9) Isopropylidenacetessigsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-on(4)  $(CH_3)_2C:C(CO.CH_3).CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht neben Mesityloxid und Isodehydracetsäureäthylester beim Sättigen eines Gemisches von 200 g Acetessigsäureäthylester und 100 g Aceton unter starker Kühlung mit HCl-Gas (PAULY, B. 30, 482). Man giesst nach 8 Tagen auf Eis, neutralisirt mit Soda und destillirt das abgehobene Oel bei  $80^{\circ}$  unter 8 mm. Den Rückstand destillirt man mit 50 g Chinolin bei  $80-145^{\circ}$  unter 8 mm. Das Destillat wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fractionirt. — Erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$ . Kp:  $214-216^{\circ}$ .  $D_{20}^{20}$ : 1,001. Riecht geraniolartig. Unlöslich in Wasser, leicht in HCl. Liefert beim Kochen mit conc.  $Ba(OH)_2$ -Lösung Essigsäure und Dimethylacrylsäure. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entstehen Isopropylidenphenylmethylpyrazolon und Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon.

10) 1-Methyl-Cyclopenten(1)-ol(5)-Carbonsäure(5)  $CH_2 \begin{matrix} \overline{CH_2} \\ \overline{CH:C(CH_3)} \end{matrix} > C(OH)$ .  $CO_2H$ . B. Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils  $C_7H_9ON$  mit rauchender HCl (LOFT, B. 27, 1541). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $87-88^{\circ}$  (unscharf). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Salze sind amorph und meist sehr leicht löslich in Wasser.

11) 1-Methyl-Cyclopentenol(2)-Carbonsäure  $C_5H_5(CH_3)(OH).CO_2H$ .

Methylpentachlor-R-Pentenoxy-carbonsäure  $C_7H_5O_3Cl_5 + H_2O = C_5Cl_5(CH_3)(OH).CO_2H + H_2O$ . B. Aus 1-Methyl-2,3-Diketopentachlor-R-Hexen durch Sodalösung (PRENTZELL, A. 296, 187). — Durchsichtige, glänzende Krystallblättchen aus Benzol und Benzin. Schmelzp.:  $90^{\circ}$ . Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Benzin. Verliert im Vacuum Wasser und hat dann den Schmelzp.:  $123^{\circ}$ . Ist in feuchtem Zustande sehr unbeständig, ebenso die Salze. Durch Chromsäure entsteht  $\alpha$ -1-Methylpentachlor-2-Keto-R-Penten, durch überschüssige Sodalösung eine indifferente Verbindung  $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ .

Acetylderivat  $C_9H_7O_4Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O).CO_2H$ . Grosse, wasserklare, monokline (?) Krystalle. Schmelzp.:  $160^{\circ}$ . Leicht löslich in heissem Benzol, wenig in Aether und Benzin (PRENTZELL, A. 296, 188).

12) 1-Methyl-Cyclopentenol(3)-Carbonsäure  $C_5H_5(CH_3)(OH).CO_2H$ .

Methylpentachlor-R-Pentenoxy-carbonsäure  $C_7H_5O_3Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OH).CO_2H$ . B. In sehr schlechter Ausbeute aus 1-Methyl-4,5-Diketopentachlor-R-Hexen (s. Spl. zu Bd. I, S. 1024) durch Soda; Hauptproduct ist die indifferente Verbindung  $C_{12}H_8O_2Cl_6$  (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 164). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.:  $99,5^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Aether, schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Wird durch Soda, Natriumacetat und durch Wasser in die Verbindung  $C_{12}H_8O_2Cl_6$  übergeführt. Chromsäure oxydirt zum flüssigen Keton  $C_6Cl_5(CH_3)O$ .

Acetylderivat  $C_9H_7O_4Cl_5 = C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O).CO_2H$ . Kleine weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.:  $161^{\circ}$  (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 166).

13)  $\gamma$ -Oxy- $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoëssäure  $OH.C_6H_6.CO_2H$  s. Bd. II, S. 1484 und Spl. dazu.

5. \* Säuren  $C_8H_{12}O_3$  (S. 623—624).3) \* *Heptinsäure* (S. 624). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, B. 24, 2029.4) \* *Isobutylidenacetessigsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(3)-on(5)* (S. 624).S. 624, Z. 18 v. u. statt: „ $CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$ “ lies: „ $CH_3.CO.C[CH.CH(CH_3)_2].CO_2H$ “.\* *Aethylester*  $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$  (S. 624). B. Aus äquimolekularen Mengen Isobutyraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, B. 31, 736). —  $Kp_{12}$ : 118—124°. Wird beim Kochen mit NaOH in Isobutylidenessigester und Essigsäure gespalten.5) *Verbindung*  $C_8H_{12}O_3 = C_7H_{11}O.CO_2H$  (?). B. Bei der Reduktion von 1-Phenyl-essigsäuredihydrobromid, neben Cycloheptancarbonsäure (BUCHNER, B. 31, 2245). — Kleine Prismen aus Aether. Schmelzp.: 125—126°. In Sodalösung gegen  $KMnO_4$  beständig.6) *Trimethylcumalin*  $C_8H_{10}O_2$  s. S. 257.6. \* Säuren  $C_9H_{14}O_3$  (S. 624).1) \* *Isoamylidenacetessigsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-on(6)*  $CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$  (S. 624). \* *Aethylester*  $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$  (S. 624). B. Aus gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, B. 31, 737). —  $Kp_0$ : 136—138°.  $D^{25}$ : 0,9623. Wird durch Acetessigester und Piperidin in Isoamylidenacetessigester verwandelt.3) *Isooktinsäure*  $C_9H_{14}O_3$ . B. Aus Bromisoamylacetyllessigsäureäthylester und alkoholischem Kali (WALDEN, B. 24, 2029). — Schmelzp.: 128—129°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN.4) *Pinonsäure*  $CH_3.CO.CH < \underset{C(CH_3)_2}{\overset{CH_2}{C}} > CH.CO_2H$  (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY). B. Entsteht neben  $\alpha$ -Pinonsäure (S. 261) und einer Säure vom Schmelzp.: 103—104° bei der Oxydation, unter Kühlung, von französischem Terpentinöl mit 1 Mol.-Gew.  $KMnO_4$ -Lösung von 1% (W., E., B. 29, 881). Man behandelt das Product mit Holzgeist + HCl-Gas und destillirt den entstandenen Ester im Vacuum oder destillirt das Product direct im Vacuum. — Entsteht auch bei mehrwöchentlichem Stehen des aus Pinen erhaltenen Oxydationsproductes  $C_{10}H_{16}O_2$  mit Silberoxyd (W., E.). — Rhomboëder und Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 128—129°.  $Kp_{17}$ : 187—193°. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Mit  $NH_3O$  entsteht das Oxim  $C_9H_{15}O_3N$ . NaBrO erzeugt  $CBr_4$ ,  $CHBr_3$  und eine Säure  $C_8H_{12}O_4$ .Methylester  $C_{10}H_{16}O_3 = C_9H_{13}O_3.CH_3$ .  $Kp_{14}$ : 130—135° (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY). Oxim  $C_9H_{15}O_3N = CH_3.C(N.OH).C_8H_{11}O_2$ . Grosse Prismen (aus Aether). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178—180° (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY, B. 29, 882).5) *Dihydroisolauronsäure*  $CH(OH) < \underset{C(CH_3)_2}{\overset{C(CO_2H).CH_2}{C}} >$  (?) (PERKIN). B. Durch Reduktion von Isolauronsäure (S. 266) in Sodalösung mit 3%igem Natriumamalgam (P., Soc. 73, 845). — Nadeln (aus heissem Wasser), Blättchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 88—89°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in organischen Flüssigkeiten. Gibt kein Lacton.6) *Allo-Ketodihydrocampholysäure, Camphononsäure*  $(CH_3)_2C < \overset{CH_2}{\overset{CO}{C}} > CO$   
oder  $(CH_3)_2C < \overset{CO}{\overset{CH_2}{C}} > CH_2$  (?). B. Beim Erhitzen von Anhydrohomocamphoronsäure  $C_{10}H_{14}O_5$  auf 200—260° (LAPWORTH, CHAPMAN, P. Ch. S. Nr. 212). Der Aethylester entsteht neben Campholysäureester bei der Elektrolyse einer conc. wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Camphersäure-Allo-Monoäthylesters (WALKER, HENDERSON, Soc. 69, 755). — Schmelzp.: 228° (corr.).  $Kp$  gegen 280°. 100 Thele. Wasser lösen bei 17° 1,4 Thele. Unlöslich in Ligroin. — Semicarbazon. Nadeln. Schmelzp.: 230—232° (unter Zersetzung). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 174°, das p-Bromphenylhydrazon bei 194—195°.7) *Camphoconsäure*  $\begin{array}{c} CH_2-CH.CO_2H \\ | \\ CH_3.C-CH_3 \\ | \\ CO-CH.CH_3 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} CH_2-CH.CO_2H \\ | \\ CH_3.C-CH_3 \\ | \\ CH-CO.CH_3 \end{array}$  ? B. Bei der Destil-

lation der Dihydroxycamphoceansäure  $C_9H_{16}O_4$  im Vacuum (neben Oxycamphoceanlacton) (JAGELKI, B. 32, 1507). — Weisse, glänzende Krystalle. Schmelzp.:  $173^\circ$ .  $K_{P_{15}}$ :  $184^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — Oximsäure.  $C_9H_{14}O_2 \cdot NOH$ . Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $150-156^\circ$  (Zersetzung).

### 7. \* Säuren $C_{10}H_{16}O_3$ (S. 625).

3) \* *Oxyfenchensäuren* (S. 625)  $C_9H_{14}C(OH)CO_2H$ . a) \* D-d-Oxyfenchensäure (S. 625). B. Durch Oxydation von D-d-Fenchon mit  $KMnO_4$  (WALLACH, A. 302, 378). — Prismen (aus verdünntem Aceton). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $138-139^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+7,69^\circ$  in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Gibt bei der Oxydation in saurer Lösung D-l-Fenchocamphoron.

b) D-l-Oxyfenchensäure. B. Durch Oxydation von D-l-Fenchon und von Fenchylchlorid mit  $KMnO_4$  (WALLACH, A. 284, 333; 300, 314; 302, 377, 382). — Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.:  $152-153^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-56,8^\circ$  in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Wenig löslich in kaltem Wasser. Gibt bei der Oxydation in saurer Lösung D-d-Fenchocamphoron.

c) L-d-Oxyfenchensäure. B. Das aus L-d-Fenchylalkohol durch Einwirkung von  $PCl_5$ , Abspalten von HCl und Erwärmen mit alkoholischer  $H_2SO_4$  entstehende Fenchon wird mit  $KMnO_4$  oxydiert (WALLACH, A. 302, 379). — Schmelzp.:  $152-153^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+57,29^\circ$  in ca. 7%iger ätherischer Lösung.

d) i-Oxyfenchensäure. B. Durch Mischen gleicher Mengen von D-l-Oxyfenchensäure und L-d-Oxyfenchensäure (WALLACH, A. 302, 379). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.:  $142-143^\circ$ .

4) *2-Methyl-Nonen(2)-on(6)-Säure(9)*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Durch Verseifung ihres Aethylesters (BARBIER, LÉSER, Bl. [3] 17, 751). — Weisse Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $57^\circ$ .

Aethylester  $C_{12}H_{20}O_3 = C_{10}H_{16}O_3.C_2H_5$ . B. Bei Einwirkung von Monochloressigester auf Natriumacetylmethylhepton in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung (BARBIER, LÉSER, Bl. [3] 17, 751). — Wie Tresterbranntwie riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{14}}$ :  $152-154^\circ$ .  $D_4$ : 0,988. — Sein Phenylhydrazon schmilzt bei  $93^\circ$ .  $K_{P_{15}}$ :  $235-240^\circ$ .

5)  *$\alpha$ -Tanacetonsäure,  $\alpha$ -Thujaketonsäure* s. Bd. II, S. 1484 und Spl. dazu.

6)  *$\beta$ -Tanacetonsäure, 3-Methoxyäthyl-Hepten(2)-on(6)-Säure(1)* s. Bd. II, S. 1485 und Spl. dazu.

7) *Isothujaketonsäure (Isotanacetonsäure)* =  $CH_3.CO.CH:CH.CH.CH_2.CO_2H$  ?  
 $CH(CH_3)_2$

B. Bei der Oxydation von Isothujon mit  $KMnO_4$  (WALLACH, B. 30, 426). — Oel.  $K_{P_{12}}$ :  $142-143^\circ$ .  $K_{P_{700}}$ :  $271-273^\circ$  (fast ohne Zersetzung). Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Isopropylbernsteinsäure.

Oxim  $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_3(NOH)$ . Schmelzp.:  $153^\circ$  (WALLACH, B. 30, 426).

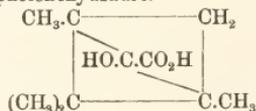
8) *Säure  $C_{10}H_{16}O_3$  aus Pulegensäure*. Anhydrid, Pulegenolid  $C_{10}H_{14}O_2$ . B. Durch Kochen des bei Einwirkung von Hypobromit auf Pulegensäure (S. 216) entstehenden gebromten Lactons mit Natriummethylatlösung. — Aus dem durch Oxydation der Pulegensäure entstehenden Oxylacton  $C_{10}H_{16}O_3$  durch folgeweise Behandlung mit  $PCl_5$  und Natriummethylat (WALLACH, A. 300, 262). — Schmelzp.:  $44-45^\circ$ .  $K_p$ :  $265-268^\circ$ . — Gibt beim andauernden Kochen mit wässriger Kalilauge die Oxysäure  $C_{10}H_{16}O_3$  vom Schmelzp.:  $95^\circ$ . Addirt nicht Brom in Eisessiglösung.

### 9) *Säure $C_{10}H_{16}O_3$ des Campholenlactons*.

Anhydrid, Campholenlacton  $C_{10}H_{14}O_2 =$   $(CH_3)_2C - C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH \\ \diagup CH \\ \diagdown OCO \end{array}$  (nach TIEMANN).

B. Aus Nitrodihydrocampholenlacton (vgl. auch BÉHAL und BLAISE, C. r. 121, 258) durch Erhitzen mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung. Darst. Aus Campholenoxysäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (s. Spl. zu S. 688) bei der trockenen Destillation oder durch Erhitzen mit Säuren (T., B. 30, 416). — Schmelzp.:  $32-34^\circ$ .  $K_{P_{28}}$ :  $160-161^\circ$ . — Riecht cumarinartig. Gibt beim Behandeln mit KOH Campholenoxysäure.

### 10) *Camphenylsäure*



? B. Findet sich unter den Oxy-

dationsproducten des Camphens und des Camphenglykols  $C_{10}H_{18}O_2$  (s. S. 96) durch  $KMnO_4$  (WAGNER, *Z.* 28, 73). — Schmelzp.: 171,5—172,5°. Inactiv. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht ein Keton  $C_9H_{14}O$ . Giebt durch Wasser-Entziehung Dehydrocamphenylsäure  $C_{10}H_{14}O_2$  (s. S. 218), durch Oxydation mit feuchtem Bleioxyd Camphenylon  $C_9H_{14}O$ . —  $Na.C_{10}H_{15}O_3 + H_2O$ . Farblose Nadeln. —  $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2 + H_2O$ . Prismatische Nadeln (MAJEWSKI, WAGNER, *Z.* 29, 124; *C.* 1897 I, 1056). —  $Ag.C_{10}H_{15}O_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

11) **Säure**  $C_{10}H_{16}O_3$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von  $\alpha$ -Bromcampholid  $C_{10}H_{15}BrO_2$  (S. 215) mit Barytwasser (FORSTER, *Soc.* 69, 51). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin + Essigäther). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Ligroin, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2$  (bei 130°). Nadeln.

12) **Säure**  $C_{10}H_{16}O_3$  **aus Campherchinon**. *B.* Durch Eintragen von feingepulvertem Campherchinon in die 15fache Menge eisgekühlter, reiner, concentrirter Schwefelsäure und Gießen der Flüssigkeit auf Eis (MANASSE, SAMUEL, *B.* 30, 3157). — Aus Wasser: Nadeln mit  $1H_2O$  (Schmelzp.: 67—68°), die bei 50° das Krystallwasser verlieren. — Aus Ligroin: lange, feine, wasserfreie Nadeln, vom Schmelzp.: 97—98°, die leicht 1 Mol.-Gew.  $H_2O$  aufnehmen. Beide Formen sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Säure ist einbasisch, zeigt Aldehyd- oder Keton-Charakter, giebt mit Wasser und Silberoxyd Spiegelbildung und liefert folgende Derivate:

**Oxim**  $C_{10}H_{17}O_3N$ . Schimmernde Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 163—164°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol.

**Phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_2N_2$ . Feine Kryställchen aus verd. Alkohol. Schmelzp.: 123—124°.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_3N_3$ . Feinkrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 217—218°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Sodälösung.

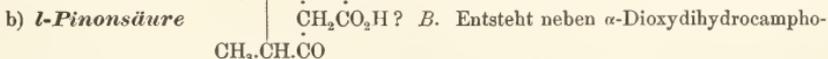
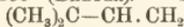
13) **Camphotonensäure**  $C_{10}H_{16}O_3$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\beta$ -Campholensäure (S. 213) mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, *B.* 30, 252). — Oelige Flüssigkeit, in Form ihres Semicarbazons (Schmelzp.: 224°) isolirt. Unterscheidet sich von der isomeren Pinonsäure (s. u.) dadurch, dass sie bei Einwirkung von  $H_2SO_4$  in ein nach Campherphoron riechendes Keton, nicht in Methoxyheptanonlid verwandelt wird.

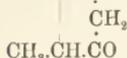
#### 14) **Pinonsäuren**.



*B.* Entsteht beim Schütteln von Rohpinen (neben Nopinsäure, S. 262) oder von reinem Pinen mit angesäuertem  $KMnO_4$ -Lösung (BAEYER, *B.* 29, 22, 26, 326). Man engt die aus 3 Darstellungen erhaltene und filtrirte Lösung auf 2 L. ein, schüttelt 10 Mal mit Aether aus, säuert mit  $H_2SO_4$  an, sättigt mit  $(NH_4)_2SO_4$  und extrahirt 10 Mal mit Aether. Man neutralisirt den Rückstand des ätherischen Auszuges mit  $NaHCO_3$ , wobei sich zunächst das Nopinsäuresalz abscheidet. — Entsteht neben Pinonsäure (s. S. 259) und einer bei 103—104° schmelzenden Säure bei der Oxydation von französischem Terpentinöl mit  $KMnO_4$ -Lösung unter Kühlung (WAGNER, ERTSCHIKOWSKI, *B.* 29, 883). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* 31, 481). Schmelzp.: 103—105°.  $Kp_{14}$ : 180—187°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , fast unlöslich in Aethylnitrit. Optisch inactiv (*B.*, *B.* 29, 2786). — Mit  $NaBrO$  entsteht Pinsäure. Geht beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  (von 50%) in 3-Methoxyheptanon(6)-olid(1,3') über. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Pinsäure, wenig Terebinsäure und Oxalsäure.

$\alpha$ -Pinonsäureoxim  $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}(N.OH)O_2$ . Dicke Tafeln oder Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 150° (BAEYER). — Inactiv.

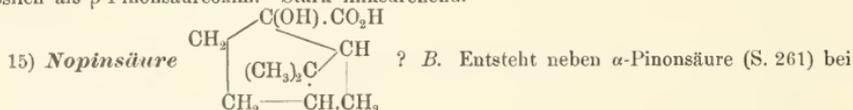


c) *Oelige Pinonsäure*? *B.* Bei allmählichem Eintragen

unter Kühlung und Umrühren von 700 g  $KMnO_4$ , gelöst in 6 L. Wasser, in ein Gemisch aus 300 g rohem Pinen und 2 L. Wasser unterhalb  $+6^\circ$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 1345, 1778; 29, 532; vgl. auch BAEYER, *B.* 29, 278). — Oel. Kp:  $310-315^\circ$  (unter geringer Zersetzung). Kp<sub>22</sub>:  $193-195^\circ$ . Rechtsdrehend. — Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht Terebinsäure. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  entstehen Essigsäure, Isocamphoronsäure, Isoketocamphersäure und Terebinsäure. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entstehen Dimethyltricarbaldehydsäure, Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_7$  und Oxytrimethylbernsteinsäure. Beim Erhitzen mit conc. alkoholischem Kali auf  $280^\circ$  entsteht Anti-Oxydihydrocampholensäure  $C_{10}H_{18}O_3$  (S. 251).

$\beta$ -Pinonsäureoxim  $C_{10}H_{17}O_3N$  (Oxim der  $\alpha$ -Pinonsäure?). *B.* Man destilliert die Mutterlaugen von der Darstellung der  $\alpha$ -Pinonsäure im Vacuum, behandelt das Destillat (Kp<sub>50</sub>:  $210-220^\circ$ ) mit  $NH_3.O.HCl$ , Kaliumacetat und Essigsäure, und trennt die gebildeten Oxime durch Holzgeist, der  $\beta$ -Pinonsäureoxim löst und das  $\gamma$ -Oxim hinterlässt (BAEYER, *B.* 29, 2786). — Grosse Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $128^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Stark rechtsdrehend.

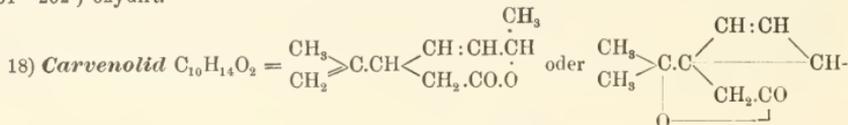
$\gamma$ -Pinonsäureoxim  $C_{10}H_{17}O_3N$ . *B.* Siehe das  $\beta$ -Pinonsäureoxim (BAEYER, *B.* 29, 2787). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.:  $190-191^\circ$ . Viel schwerer löslich als  $\beta$ -Pinonsäureoxim. Stark linksdrehend.



der Oxydation von Robpinen mit  $KMnO_4$  (BAEYER, *B.* 29, 25). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $126-128^\circ$  (BAEYER, VILLIGER, *B.* 29, 1923). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. — Mit  $HBr$  entsteht Bromtetrahydrocuminsäure  $C_{10}H_{16}BrO_2$ . Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dihydrocuminsäure  $C_{10}H_{14}O_2$ , beim Kochen mit  $PbO_2$  Nopinon  $C_9H_{10}O$ . — Salze (B., V., *B.* 29, 1923). —  $Na.C_{10}H_{13}O_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Glänzende Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.A. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

16) *Säure*  $C_{10}H_{16}O_3$ . *Lacton*  $C_{10}H_{14}O_2$ . *B.* Bei Umsetzung des *i*-Carvontribromids mit alkoholischem  $NH_3$  (WALLACH, *C.* 1898 I, 574). — Ist eine ungesättigte Verbindung.

17) *Carvenolsäure*  $C_{10}H_{16}O_3$ . *B.* Durch längeres Kochen von Carvenolid  $C_{10}H_{14}O_2$  (s. Nr. 18) mit viel überschüssigem Alkali (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* 305, 251). — Krystalle (aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $133^\circ$  (active Modification). Schmelzp.:  $135-136^\circ$  (inactive Modification). Aus *d*-Carvon entsteht *d*-Carvenolsäure,  $[\alpha]_D: +178,7^\circ$  (in ätherischer Lösung; p: 3,5). Aus *l*-Carvon entsteht *l*-Carvenolsäure. — Geht beim Erhitzen nicht in Carvenolid über, addirt Brom und liefert beim Schmelzen mit  $KOH$  neben flüchtigen flüssigen Säuren eine Säure  $C_7H_{10}O_2$  (Schmelzp.:  $130-131^\circ$ ). Durch  $CrO_3$ -Gemisch oder  $HNO_3$  wird sie zu einer Säure  $C_7H_{14}O_4$  (Schmelzp.:  $201-202^\circ$ ) oxydirt.



$CH_3$ ? *B.* Durch Einwirkung von Alkali oder von siedendem Wasser auf die aus Carvontribromid durch  $NH_3$  entstehende Ketobase  $C_{10}H_{13}ONH_2$ :  $C_{10}H_{13}ONH_2 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{14}O_2$  (WALLACH, *A.* 286, 125; W., OHLIGMACHER, *A.* 305, 249). Durch Zerlegung der durch Einwirkung von  $NH_3.OH$  auf die Ketobase gebildeten Verbindung  $C_{10}H_{13}(OH)NOH$  mittels verdünnter Schwefelsäure (W., O.). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.:  $41-42^\circ$ , wenn aus activem Carvontribromid; Schmelzp.:  $71-72^\circ$ , wenn aus inactivem Carvontribromid dargestellt. Kp<sub>10</sub>:  $123^\circ$ . Das Carvenolid aus *d*-Carvon ist linksdrehend,  $[\alpha]_D: -138,5^\circ$ ; dasjenige aus *l*-Carvon ist rechtsdrehend,  $[\alpha]_D: +143,3^\circ$  (in ätherischer Lösung; p: ca. 6,5). Addirt Brom. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst ein Alkalisalz, aus dem durch Mineralsäure Carvenolid regenerirt wird; durch längeres Kochen mit überschüssigem Alkali aber erfolgt Umwandlung in Carvensäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (s. o. Nr. 17).

Carvenliddibromid  $C_{10}H_{14}O_3Br_2$ . B. Durch Addition von Brom an Carvenolid in Eisessig-Lösung (WALLACH, A. 286, 126; WALLACH, OHLMACHER, A. 305, 251). — Kristalle (aus Eisessig und Essigester). Schmelzp.: 97—99° (aus aktivem Carvenolid). Schmelzp.: 95—96° (aus i-Carvenolid). D-1-Carvenolid-Dibromid ist linksdrehend,  $[\alpha]_D$ : —67,05°. — Geht durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wieder in Carvenolid über.

### 8. \* Säuren $C_{11}H_{18}O_3$ (S. 625).

2) \* *Rangiformsäure* (S. 625). Hat die Zusammensetzung  $C_{21}H_{36}O_3$  (HESSE, J. pr. [2] 57, 275). Siehe daher *Spl. zu Bd. II, S. 1990*.

3) *Oenanthylidenacetessigsäure, 3-Methylsäure-Deken(3)-on(2)*  $CH_3(CH_2)_5$ . CH: C(CO.CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. Aethylester  $C_{13}H_{22}O_3 = C_{11}H_{17}O_2.C_2H_5$ . B. Aus Oenanthol und Acetessigester wie Äthylidenacetessigester (s. S. 256) (KNOVENAGEL, B. 31, 737). —  $Kp_{10}$ : 145°.  $D^{25}$ : 0,9647. Lagert in Gegenwart von Piperidin Acetessigester an und bildet dann nach intramolekularer Wasserabspaltung 1-Methyl-3-Hexyl-2,4-Dicarboxäthyl-Cyclohexanon(5).

4) *Menthonmonocarbonsäure, 1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexanon(3)-Carbonsäure(2)*  $CH_3.CH < \begin{matrix} CH(CO_2H).CO \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{matrix} > CH.C_6H_7$ . B. Neben der Dicarbonsäure bei der Einwirkung von Natrium und CO<sub>2</sub> auf Menthon (ODDO, G. 27 II, 97). — Farbloses, dickes Oel, welches sich beim Erwärmen langsam zersetzt, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert, mit Eisenchlorid violette Färbung ergibt, einen in Alkalien löslichen Ester liefert und durch Natriumnitrit in Isonitrosomenthon übergeführt wird. —  $Ag.C_{10}H_{17}O_3$ . Zersetzt sich gegen 100°.

### 5) *Fenchocarbonsäuren* $C_{10}H_{16}(OH)(CO_2H)$ .

a) *α-Säure*. B. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in eine mit 1 g Natriumdraht versetzte Lösung von 5 g Fenchon in 50—60 ccm Aether; wird von der gleichzeitig gebildeten β-Fenchocarbonsäure durch Waschen mit kaltem Petroleumäther befreit (WALLACH, A. 300, 297). — Prismen. Schmelzp.: 141° (wird durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst).  $Kp_{11}$ : 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther und Wasser.  $[\alpha]_D$ : +11,28° in 4,5% iger ätherischer Lösung. — Bei der Destillation des Pb-Salzes entsteht Oxycarbofenchonon  $C_{11}H_{18}O_2$  (s. *Spl. zu Bd. III, S. 116*). Durch Destillation der freien Säure unter gewöhnlichem Druck (auch durch Schmelzen mit Aetzkali) entsteht Anhydrofenchoncarbonsäure (s. S. 218). Durch Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung entsteht Fenchon, durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung Fenchon bezw. das Lacton  $C_{10}H_{16}O_2$  (s. S. 251). —  $Pb(C_{11}H_{17}O_3)_2$ . Kann durch Lösen in Aether und Verdunsten der Lösung gereinigt werden, giebt beim Ueberhitzen ein Keton  $C_{11}H_{16}O_2$ . —  $Ag.C_{11}H_{17}O_3$ . Lichtbeständig. Sehr wenig löslich in Wasser.

b) *β-Säure*. B. Neben α-Fenchocarbonsäure bei der Einwirkung von Natrium + CO<sub>2</sub> auf Fenchon in Aether. — *Darst.* Durch Behandeln von Oxycarbofenchonon mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade (WALLACH, A. 300, 303). — Schmelzp.: 76° bis 77°, dreht schwächer rechts, als die α-Säure. Giebt bei Einwirkung von saurer  $KMnO_4$ -Lösung oder von Natriumhypobromit Fenchon. Beim Destillieren des Pb-Salzes entsteht Oxycarbofenchonon, aus der freien Säure Anhydrofenchoncarbonsäure. —  $Ag.C_{11}H_{17}O_3$ .

c) *Inactive Fenchocarbonsäure*. Schmelzp.: 91—92° (WALLACH, C. 1898 I, 575).

### 8a. Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ s. *Spl. zu Bd. II, S. 1485*.

### 8b. Caparrapinsäure $C_{16}H_{26}O_3$ s. *Spl. zu Bd. II, S. 1485*.

9. \* *Lichesterinsäure* (S. 625). Hat die Zusammensetzung  $C_{19}H_{32}O_4 = C_{18}H_{31}O_2.CO_2H$  (SINNHOLD, Ar. 236, 506). V. In Platysma cucullatum (Bell.) Nyl. (neben Usninsäure) (ZOPF, A. 306, 292). *Darst.* Isländisches Moos wird mit Aether extrahirt und der dunkelgrüne schmierige Aetherextract in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade vom Alkohol völlig befreit und der Rückstand mit leichtsiedendem Petroleumäther angerührt. Die hierbei zurückbleibende rohe Säure wird Anfangs aus heissem, verdünntem Alkohol (ca. 45% iger) unter Zusatz von Thierkohle und dann aus Eisessig umkristallisirt (S., Ar. 236, 506). — Perlmutterglänzende Platten. Schmelzp.: 124,5—125°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroleumäther, leicht in heissem Eisessig, heissem Benzol, CS<sub>2</sub> und Chloroform. — Wird von Permanganat oder Brom nicht angegriffen. Kochende Kalilauge führt die Säure in Lichesterylsäure  $C_{18}H_{34}O_3$  (s. S. 252—253) unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> über. — Salze.  $NH_4.C_9H_{21}O_4$ . Atlasglänzende Prismen. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und

Chloroform. — K.Ä. Weisse Nadelchen aus Aceton, hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. —  $\text{Ca.}\bar{\text{A}}_2$ . Amorph. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2$ . Himmelblauer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther. — \*Silbersalz. Unlöslich in Wasser, Chloroform, leicht in Aether, heissem Alkohol, Benzol und  $\text{CS}_2$ .

Methylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4 = \text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_4.\text{CH}_3$ . B. Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (SINNHOLD, *Ar.* 236, 513). — Farblose Prismen. Schmelzpt.: 96—97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Aethylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4 = \text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . Schmelzpt.: 60° (SINNHOLD, *Ar.* 236, 514).

Ueber Verschiedenheiten, welche die aus *Cetraria islandica* verschiedener Fundorte bereitete „Lichesterinsäure“ zeigt, vgl.: HESSE, *J. pr.* [2] 57, 303; 58, 547.

## 10. \* Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (S. 625).

1) \* *Ricinstearolsäure, Oktodekin(9)-ol(12)-Säure(1)*  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_7.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 625) (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3122). B. Bei 8-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. bromirtem Ricinusöl mit 9 Mol.-Gew. KOH (MANGOLD, *M.* 15, 314). — Für die Lösung in Aceton bei  $c = 6,4$  ist  $[\alpha]_D^{20} = +13,67^\circ$  (WALDEN, *B.* 27, 3475). Mit Vitriolöl entsteht Ricinostearoxylsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (Ketoxyestearinsäure).

2) *9-Keto-11,12-Oelsäure, Oktodeken(7)-on(10)-Säure(18)*  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}(\text{CH}_2)_7.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Behandlung von 9-Keto-12-Chlorstearinsäure mit Natriumamalgam (BEHREND, *B.* 28, 2248). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 58°.

## D. \* Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$ (S. 626—629).

I. \* *Pyromeconsäure*  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 = \begin{array}{c} \text{CH.O.CO} \\ \text{CH.CO.CH}_2 \end{array}$  (S. 626). B. Beim Erhitzen von Mecon-

säure im  $\text{CO}_2$ -Strome auf 300° (PERATONER, LEONE, *G.* 24 II, 79; vgl.: {ROBIQUET, *A.* 5, 102}). Man behandelt das Destillationsproduct mit  $\text{CHCl}_3$ , welches nur Pyromeconsäure aufnimmt, die man durch Sublimation reinigt (P., L.; vgl.: {OST, *J. pr.* [2] 19, 181; IHLÉE, *A.* 188, 31}). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes im  $\text{CO}_2$ -Strome auf 180° entsteht wenig Komensäure.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erzeugt Chlorpyromeconsäure. — Liefert mit Jodsäure in der Kälte Jodpyromeconsäure und Pentajodacetone, in der Wärme Pentajodacetone und  $\text{CO}_2$  (PERATONER, LEONARDI, *G.* 28 II, 298). —  $\text{Na.C}_5\text{H}_3\text{O}_3$ . Sehr zerfliessliches Salz, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine Lösung der Säure in Benzol (P., L.).

Chlorpyromeconsäure  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}$ . B. Bei allmählichem Uebergiessen von Pyromeconsäure mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (PERATONER, LEONE, *G.* 24 II, 84). — Breite Nadeln. Schmelzpt.: 181°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerlegt nicht Carbonate.

\* Jodpyromeconsäure  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{J}$  (S. 626). B. Aus Pyromeconsäure und Jodsäure in der Kälte (PERATONER, LEONARDI, *G.* 28 II, 299). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpt.: 108—110° (aus Chloroform durch Petroleumäther).

S. 627, Z. 11 v. o. statt: „[2] 29, 190“ lies: „[2] 19, 190“.

Ia. *Carbacetessigsäure*  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C} \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{CH.CO}_2\text{H}$ . Methylester  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C} \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{CH.CO}_2\text{CH}_3$ . B. Analog dem Aethylester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 122). — Nadeln. Schmelzpt.: 76°.  $\text{Kp}_{30}$ : 188°.

Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 14 tägigem Stehen von Acetessigsäure-Aethylester, der im Kältegemisch mit trockenem HCl-Gas gesättigt ist (DUISBERG, *A.* 213, 177; GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 9; *Bl.* [3] 7, 586):  $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 17—18°.  $\text{Kp}_{35}$ : 195—196°.  $\text{Kp}$ : 285° (nicht unzersetzt).  $D^{20}$ : 1,18 (flüssig).  $D^{27}$ : 1,186. Mischbar mit Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. — Beim Erhitzen mit HCl-haltigem Wasser auf 170° entstehen  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Aceton und Alkohol. Beim Erhitzen mit Baryt entstehen Essigsäure und zwei isomere Säuren  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . —  $3\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 2\text{HgCl}_2$ . Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Chlorderivat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ . B. Beim Eintropfen von 1 Mol.-Gew.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf Carbacetessigester bei 0° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 98). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 57°. Wenig löslich in Aether. Mit verdünnter Salzsäure entstehen bei 250°  $\text{CO}_2$ , Essigäther und  $\text{CH}_2\text{Cl.CO.CH}_3$ .

Trichlorderivat  $C_8H_7O_3Cl_3 = CCl_3.C \begin{array}{l} \diagup CH.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CH.CO \end{array}$ . B. Durch Einleiten von Chlor

bei 0° in Carbacetessigsäureester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 101). — Syrup. D°: 1,3. — Wird von HCl-haltigem Wasser bei 250° zerlegt in  $CO_2$ , Essigäther und  $CCl_3.CO.CH_3$ .

Bromderivat  $C_8H_9O_3Br = CH_2Br.C \begin{array}{l} \diagup CH.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CH.CO \end{array}$ . B. Beim Stehen von Carbacetessigester, gelöst in  $CHCl_3$ , mit 1 Mol.-Gew. Brom (GENVRESSE).

## Ib. Säuren $C_7H_8O_3$ .

1) *Säure*  $C_7H_7BrO_3$ . B. Bei der Spaltung der Tetrabromflicinsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1028) durch Alkalien, sowie beim Behandeln derselben mit conc. Sodalösung (Böhm, *A.* **307**, 274). — Farblose Prismen,  $1\frac{1}{2}H_2O$  enthaltend (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 179—180° (krystallwasserfrei). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Giebt mit  $FeCl_3$  in wässriger Lösung feuerrothe Färbung, wird durch  $KMnO_4$  nicht angegriffen. —  $(C_7H_6BrO_3)_2Ba$ . Farblose Nadeln (aus Wasser), ziemlich leicht löslich in Wasser.

2) *Dihydrooxybenzoësäure* s. *Hptv.* Bd. II, S. 1485 und *Spl.* dazu.

## 2. \* Säuren $C_8H_{10}O_3$ (S. 627).

2) *1-Methyl-Cyclohexenoncarbonsäure(4)*. a) *Enol-Form, 1-Methyl-Cyclohexadien(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*  $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH.C(OH) \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{array} > C.CO_2H$ . Aethylester  $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Aethylester der Ketoform bei 15 bis 20 Minuten langem Kochen einer, mit 100 g Acetylessigsäureäthylester und 70 g Dijodmethan versetzten Lösung von 17,7 g Natrium in 280 ccm absolutem Alkohol (HAGEMANN, *B.* **26**, 879). Man destillirt den Alkohol im Vacuum in Vacuum ein, versetzt mit Wasser bis zur klaren Lösung und darauf mit Essigsäure bis zur beginnenden  $CO_2$ -Entwickelung und nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf. Man destillirt das in den Aether übergegangene Oel im Dampfstrom, vermischt je 200 g des getrockneten Rückstandes mit dem gleichen Volumen Aether und schüttelt mit 450 ccm eiskalter Natronlauge von 10%, Man hebt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie nochmals mit 200 ccm Natronlauge. In die alkalische Lösung geht nur der Ester der Enolform über. — Aus dem Ester der Ketoform durch Einwirkung von Natriumäthylat (CALLENBACH, *B.* **30**, 641) — Oel. Kp<sub>22</sub>: 150—152°. Kp<sub>15</sub>: 146—148° (C.). D<sup>17</sup>: 1,0816. n<sub>D</sub>: 1,4859 (C.). Dielektricitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. Verseifungsgeschwindigkeit: HAGEMANN. Die aus dem Ester dargestellte freie Säure zerfällt bei 70° in 1-Methylcyclohexenon(3)  $C_7H_{10}O$  (s. Bd. III u. *Spl.* dazu) und  $CO_2$ . Löslich in Natronlauge und daraus durch  $CO_2$  fällbar.

b) *Keto-Form, 1-Methyl-Cyclohexen(1)-on-(3)-Carbonsäure(4)*  $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH-CO \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{array} > CH.CO_2H$ . Aethylester  $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$ . B. Findet sich in der Aetherschicht von der Darstellung des Esters der Enolform (s. sub a) (HAGEMANN, *B.* **26**, 881). — Oel. Kp<sub>22</sub>: 148—152°. Kp<sub>17</sub>: 145—147°. D<sup>17</sup>: 1,0817. n<sub>D</sub>: 1,4823 (CALLENBACH, *B.* **30**, 641). Dielektricitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. — Geht bei Einwirkung von Natriumäthylat quantitativ in die Enolform über (C., *B.* **30**, 641). Unlöslich in Natronlauge. Verseifungsgeschwindigkeit: HAGEMANN. Die aus dem Ester dargestellte freie Säure zerfällt bei 70° in 1-Methylcyclohexenon  $C_7H_{10}O$  und  $CO_2$ .

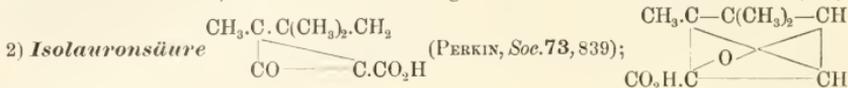
## 2a. Säuren $C_9H_{12}O_3$ .

1) *1,5-Dimethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)*. a) *Enol-Form, 1,5-Dimethyl-Cyclohexadien(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)*  $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH_2.CH.CH \\ \diagdown CH.C(OH) \end{array} > C.CO_2H$ .

Aethylester  $C_{11}H_{16}O_3 = C_9H_{11}O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Ester der Ketoform (s. sub b) beim Erhitzen auf 140° von Äthylidenacetessigester mit Wasser (KNOEVENAEL, KLAGES, *A.* **281**, 110; *A.* **297**, 144 Anm.). — Löslich in Natronlauge. Färbt sich mit  $FeCl_3$  roth.

b) **Keto-Form, 1,5-Dimethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)**  
 $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2, \text{CH}, \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}, \text{CO} \end{array} > \text{CH}, \text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. S. den Ester der

Enolform (sub a). — Flüssig.  $\text{Kp}_{20}$ : 155—156°.  $\text{Kp}_{760}$ : 276—278° (unter Zersetzung). Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge. Miscbar mit Alkohol u. s. w. (K.N.).



oder  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} > \text{CO}_2\text{H}, \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}$  (BLANC, *Bl.* [3] 19, 354). B. Beim Versetzen einer Lösung

von Isolauronolsäure (S. 211) in verdünnter Sodalösung mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (KÖNIGS, MEYER, *B.* 27, 3467; PERKIN, *Soc.* 73, 839). Aus Isolauronolsäure durch verdünnte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei 0° unter zeitweiliger Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure. Ausbeute 91—95% der Theorie (BLANC, *Bl.* [3] 19, 281). — Lange, strohgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132—133° (P.).  $\text{Kp}_{17}$ : 270°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumäther und kaltem Wasser. Wird von Permanganat bei 0° nicht angegriffen, wohl aber bei gewöhnlicher Temperatur. Chromsäuregemisch bildet Dimethylacetylbuttersäure und  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure. Durch Natriumamalgam entsteht Dihydroisolauronsäure. Addirt nicht Brom. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Oxy-p-Toluylsäure (PERKIN, *Soc.* 73, 839). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht 1,2,4(p)-Xylylsäure ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — Ag.<sub>2</sub>A. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich löslich in heissem Wasser.  
 Oxim  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Krystalikrusten. Zersetzt sich bei 210—222° (PERKIN, *Soc.* 73, 841).

### 3. \* Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (S. 627).

1) \* **Diallylacetessigsäure**  $\text{CH}_3\text{CO}, \text{C}(\text{CH}_2, \text{CH}:\text{CH}_2)_2, \text{CO}_2\text{H}$  (S. 627).

\* Aethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 627). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142.

2) **Ketopinsäure**. B. Beim Stehen von 1 Thl. Pinenhydrochlorid mit 5 Thln. höchst conc. Salpetersäure bei höchstens 20° (ARMSTRONG, *Soc.* 69, 1401). Man giest nach 48 Stunden in viel Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch und dampft ab. Das auskrystallisirte Ca-Salz wird mit absolutem Alkohol gewaschen und dann genau durch Oxalsäure zerlegt. — Tafeln. Schmelzp.: 234°. Inactiv. Durch Krystallisation des Strycninsalzes kann eine rechtsdrehende Modification der Säure erhalten werden. Wenig löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  oder Salpetersäure entsteht aus Ketopinsäure Camphosäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (GILLES, RENWICK, *P. Ch.* S. Nr. 182). Durch Einwirkung von Na-Aethylat oder schmelzendem Natron wird Pinophansäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  gebildet (G., R., *P. Ch.* S. Nr. 176). — Ca- und Ba-Salz. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A.).

Monobromketopinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ . B. Aus Ketopinsäure und Brom in Gegenwart von Phosphor (GILLES, RENWICK, *P. Ch.* S. Nr. 176). — Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Essigäther, schwer in heissem Wasser, Benzol, Chloroform. Beim Erhitzen mit Anilin oder Chinolin wird Ketopinsäure regenerirt.

### 4. \* Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (S. 627—628).

1) \* **Camphocarbonsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}, \text{CO}_2\text{H}$  (S. 627). B. {... (BRÜHL, ...). D.R.P. 63534, *Frdl.* III, 882). Entsteht aus Bromcampher mit  $\text{CO}_2$  und Natrium (ODDO, *G.* 23 I, 74). — Mit einer Lösung von  $\text{NaNO}_2$  entsteht Isonitrosocampher und dann Campherchinon (O., *G.* 23 I, 87).  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erzeugt Campherchinon und viel Camphersäure (ASCHAN).

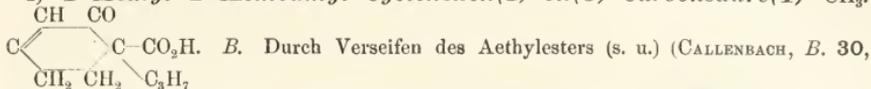
\* Methyl ester  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$  (S. 628).  $\text{Kp}_{20}$ : 155—160° (MINGUIN, *A. ch.* [7] 2, 279).

\* Aethyl ester  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 628). Einwirkung von Phenylhydrazin: WAHL, *B.* 32, 1987.

\* Bromcamphocarbonsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$  (S. 628). B. Bei 1-tägigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von Camphocarbonsäure mit etwas über 1 Mol.-Gew. Brom (SILVA, *B.* 6, 1092; ASCHAN, *B.* 27, 1445). — Schmelzp.: 112—113°. Zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in  $\text{CO}_2$  und Bromcampher (Schmelzp.: 76°). Reagirt nicht mit salpêtriger

Säure oder Salpetersäure unter Bildung von Isonitrosocampher und enthält demgemäss die Gruppe:  $C(CO_2H)Br.CO$  (Odo, G. 27 II, 122).

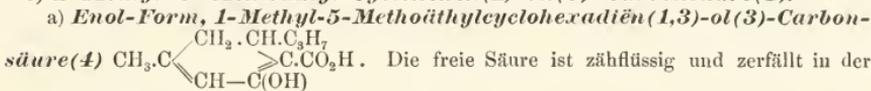
2) **1-Methyl-4-Methoxyethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)**  $CH_3$ .



644). — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.: 119—120°. Giebt bei der Destillation ein dem Campher isomeres Keton  $C_{10}H_{16}O$ . —  $Ag.C_{11}H_{15}O_3$ . Farblose, lichtbeständige Nadeln.

Aethylester  $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von Na und Isopropyljodür auf die Keto- oder Enolform des Methylcyclohexenoncarbonsäureesters (siehe S. 265 Nr. 2, 2) (CALLENBACH, B. 30, 643). — Oelige Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 157—158°.  $D^{17}$ : 1,0646.  $n_D$ : 1,48382.

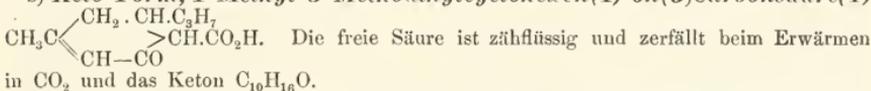
3) **1-Methyl-5-Methoxyethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)**.



Wärme völlig in  $CO_2$  und das Keton  $C_{10}H_{16}O$ .

Aethylester  $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) bei mehrfacher Destillation von 3-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon (KNOEVENAGEL, A. 288, 327; 297, 144 Anm.). — Oel.  $Kp_{17}$ : 170°.  $Kp_{11}$ : 166°. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  intensiv rothviolett gefärbt. Wird durch verdünnte Natronlauge schon in der Kälte verseift (Unterschied vom isomeren Keto-Ester).

b) **Keto-Form, 1-Methyl-5-Methoxyethylcyclohexen(1)-on(3)Carbonsäure(4)**



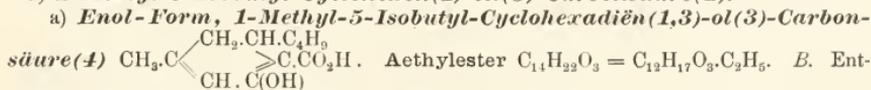
Aethylester  $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht neben der Enol-Form (s. sub a) bei wiederholter Destillation von 3-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon (K., A. 288, 325). Man versetzt je 100 g des Productes mit 100 cem Aether und schüttelt unter Kühlung zweimal mit je 200 cem Natronlauge von 10% aus, wobei nur der Ester der Keto-Form in den Aether übergeht. — Oel.  $Kp_{17}$ : 170°.  $Kp_{11}$ : 161°. Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht das Keton  $C_{10}H_{16}O$ .

5. \* Säuren  $C_{12}H_{18}O_3$  (S. 629).

1) \* **Methylcamphocarbonsäure** (S. 629). \* Methyl ester  $C_{13}H_{20}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.CH_3$  (S. 629). B. Aus Camphocarbonsäuremethylester,  $CH_3.O.Na$  und  $CH_3J$  (MUNGIN, A. ch. [7] 2, 280). — Monokline Prismen (aus Aether). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 120° in  $CO_2$ ,  $CH_3.OH$  und Methylcampher.

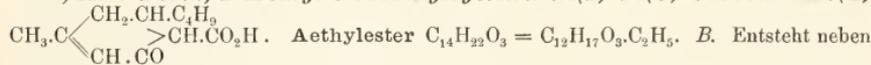
\* Aethylester  $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$  (S. 629). Trimetrische Prismen (aus Aether) (M.).

2) **1-Methyl-5-Isobutyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)**.



steht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) beim Kochen von 3-Methyl-5-Isobutyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit  $H_2SO_4$  (KNOEVENAGEL, A. 288, 334; 297, 144 Anm.). —  $Kp_{20}$ : 167—169°. Wird durch  $FeCl_3$  dunkelviolettroth gefärbt.

b) **Keto-Form, 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)**

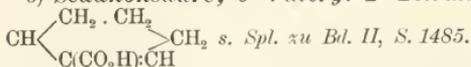


dem Ester der Enol-Form bei 30-stdg. Kochen von 30 g 3-Methyl-5-Isobutyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit 500 g Schwefelsäure von 20% (K., A. 288, 334). —  $Kp_{20}$ : 167—169°. Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Keton  $C_{11}H_{18}O$ .

**Oxim**  $C_{14}H_{23}O_3N = C_{14}H_{22}O_2(:NOH)$ . Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—103° (K., 288, 335).

**Benzoylderivat des Oxims**  $C_{21}H_{27}O_4N = C_{14}H_{22}NO_3 \cdot C_7H_5O$ . Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146—148° (K., A. 288, 336). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3) **Sedanonsäure, o-Valeryl- $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoësäure**  $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ .



**5a. Aethylcamphocarbonsäure**  $C_{13}H_{20}O_3$ . Aethylester  $C_{15}H_{24}O_3 = C_{13}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Wie bei Methylcamphocarbonsäureester (s. S. 267) (BRÜN, *J. pr.* [2] 50, 138). —  $Kp_{15}$ : 164—165°.  $D^{20}_4$ : 1,0428.  $n_D$ : 1,47918.

**5b. 1-Methyl-5-Hexyl-Cyclohexen (1)-on (3)-Carbonsäure (4)**  $C_{14}H_{22}O_3$ .

a) **Enol-Form, 1-Methyl-5-Hexylcyclohexadien(1,3)-ol(3)-Carbonsäure(4)**  
 $CH_3 \cdot C \begin{cases} CH_2 \cdot CH(C_6H_{13}) \\ CH \cdot C(OH) \end{cases} > C \cdot CO_2H$ . Aethylester  $C_{16}H_{26}O_3 = C_{14}H_{21}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Ester der Keto-Form (s. sub b) beim Kochen von 3-Methyl-5-Hexyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit  $H_2SO_4$  (KNOEVENAGEL, A. 288, 342; 297, 144 Anm.). —  $Kp_{17}$ : 186° bis 188°. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelviolettroth gefärbt. Liefert mit Phenylhydrazin ein Derivat vom Schmelzp.: 146—147°.

b) **Keto-Form, 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen (1)-on (3)-Carbonsäure (4)**  
 $CH_3 \cdot C \begin{cases} CH_2 \cdot CH(C_6H_{13}) \\ CH \cdot CO \end{cases} > CH \cdot CO_2H$ . Aethylester  $C_{16}H_{26}O_3 = C_{14}H_{21}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Ester der Enol-Form bei 30-stdg. Kochen von 50 g 3-Methyl-5-Hexyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexenon mit 500 g Schwefelsäure von 20% oder bei 6-stdg. Erhitzen von Oenanthylidendiacetessigester mit 3—4 Thln. Wasser auf 155° (K., A. 288, 342). —  $Kp_{17}$ : 186° bis 188°. Wird durch  $FeCl_3$  und Alkohol nicht gefärbt.

**Oxim**  $C_{16}H_{27}O_3N$ . Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109—111° (K., A. 288, 344).

**Benzoylderivat des Oxims**  $C_{23}H_{31}O_4N = C_{16}H_{26}NO_3 \cdot C_7H_5O$ . Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—159° (K., A. 288, 344). Leicht löslich in Alkohol.

**5c. Säure**  $C_{18}H_{30}O_3$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von Lithofellinsäure (oder deren Anhydrid), gelöst in Alkohol mit Barytwasser (JÜNGER, KLAGES, B. 28, 3046). — Mattperlmutterglänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. — Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Wird durch Vitriolöl und Zucker fleischroth gefärbt. Entfärbt Brom in Eisessig. Beim Kochen mit HCl-haltigem Alkohol entsteht ein Anhydrid ( $Kp$ : 275—280°, unter geringer Zersetzung).

## E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ und $C_nH_{2n-10}O_3$ .

**I. Citrylidenacetessigsäure**  $C_{14}H_{20}O_3$ . Aethylester  $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Condensation äquimolecularer Mengen von Citral und Acetessigester mittels Ammoniak (KNOEVENAGEL, D.R.P. 97 734; C. 1898 II, 695). —  $Kp_{12}$ : ca. 185°.

**2. Säure**  $C_{12}H_{14}O_3$ . B. Entsteht in geringer Menge bei der Destillation von Parasorbinsäure (S. 244) (DÖRNER, B. 27, 349). — Harz. —  $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2$ . Amorph.

## XI. \*Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (S. 629—736).

### A. \*Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (S. 629—636).

**I. \*Glyoxylsäure, Aethandiolensäure**  $C_2H_4O_4 = (OH)_2CH \cdot CO_2H$  (S. 629—630). B. Beim Behandeln von hydrazieessigsäurem Silber mit verdünnter Schwefelsäure (JAY, CURTIUS, B. 27, 777):  $N_2H_2 \cdot CH \cdot CO_2H + H_2SO_4 + 2H_2O = N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + C_2H_4O_4$ . — Mole-

kulare Verbrennungswärme: 128,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, B. 25 Ref., 84). Liefert mit Thiophenol Dithiodiphenyllessigsäure  $(C_6H_5S)_2CH.CO_2H$ .

S. 630, Z. 20 v. u. statt: „ $K_2C_2H_3O_4$ “ lies: „ $K_2C_2H_3O_4$ “.

**Thioglyoxylsäure**  $C_2H_2O_3S$ . B. Bei 1-tägigem Stehen von dichloressigsäurem Natrium (130 g Dichloressigsäure, 145 g krystallisierte Soda in 50 g Wasser) mit der wässrigen Lösung von 250 g  $Na_2S + 9H_2O$  (BRUNEL, Bl. [3] 15, 134). Man fügt 110 g  $H_2SO_4$  hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Zähflüssig. Beim Kochen mit  $H_2O$  und Wasser entsteht Glyoxylsäure. —  $Pb(C_2HO_3S)_2 + 2H_2O$ . Amorpher, gelber Niederschlag.

**Aethylester**  $C_4H_6O_2S = C_2HO_2S.C_2H_5$ . Knoblauchartig riechendes Oel.  $Kp_{36}$ : 161° (BRUNEL).

## 2. \* Propandiolisäuren $C_3H_6O_4$ (S. 631—632).

1) \*  $\alpha$ - $\beta$ -(gewöhnliche) **Glycerinsäure, Propandiol(2,3)-Säure(1)**  $(OH)CH_2.CH(OH).CO_2H$  (S. 631).

a) \* **Inactive Säure** (S. 631). B. Beim Behandeln von 2,3-Diaminopropionsäure mit  $HNO_3$  (KLEBS, H. 19, 330). Darst. Man kocht 46 g reines Glycerin mit 80 g reinem Aetznatron, 500 g Wasser und Chlorsilber (dargestellt aus 170 g  $AgNO_3$ ), verdunstet die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup, fügt zum Rückstand 120 g  $KHSO_4$  und zieht mit Aceton aus. Die Acetonlösung wird im Vacuum verdunstet und der Rückstand durch Auflösen in Aceton von beigemengten Salzen und Glycerin befreit (CAZENEUVE, Bl. [3] 15, 763). — In eine grosse Porzellanschale giebt man 100 g Mennige und 200 g mit dem gleichen Vol. Wasser verdünntes Glycerin, erhitzt unter Umrühren und tropfenweisem  $HNO_3$ -Zusatz nicht über 100°. Die Mennige entfärbt sich, indem sie sich löst und eine milchige Flüssigkeit bildet. Wenn bei weiterem Zusatz die Mennige nicht mehr entfärbt wird, so filtrirt man heiss ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, concentrirt das Filtrat im Dampfbad und behandelt den Rückstand mit  $H_2SO_4$  (D: 1,53) bis zum gelinden Ueberschuss; man filtrirt wieder heiss, behandelt das Filtrat mit  $Ba(OH)_2$ -Lösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt abermals und dampft das Filtrat im Vacuum bis zur Syrupconsistenz ein (ZINNO, P. C. H. 38, 780). — Molekulare Verbrennungswärme: 125,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, A. ch. [6] 28, 137, 141). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 297. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O$ , Formaldehyd und Ameisensäure (MILLER, HOFER, B. 27, 469). —  $Li.\bar{A} + x.H_2O$ . Sehr leicht löslich (FRANKLAND, APPEYARD, Soc. 63, 301). — \*  $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Krystallisirt auch mit  $1H_2O$  (F., A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 22,75 Thle. wasserfreies Salz. — \*  $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,85 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — \*  $Sr.\bar{A}_2$ . Hält  $\frac{1}{3}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,17 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — \*  $Ba.\bar{A}_2$ . Hält  $\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,6 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — \*  $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,87 Thle. wasserfreies Salz (F., A.). — \*  $Cd.\bar{A}_2$ . Hält  $\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 4,43 Thle. wasserfreies Salz (F., A.).

**Methylester**  $C_4H_8O_4 = C_3H_5O_4.CH_3$ . B. Wie der Aethylester (FRANKLAND, MACGREGOR, Soc. 63, 513). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 119—120°.  $D^{15}$ : 1,2814.

\* **Aethylester**  $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$  (S. 632). B. {Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol auf 190° (HENRY, B. 4, 706)}. Man fractionirt das Product im Vacuum (FRANKLAND, MACGREGOR, Soc. 63, 512). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 120—121°.  $D^{15}$ : 1,1909 (F., M.).

**Propylester**  $C_6H_{12}O_4 = C_3H_5O_4.C_3H_7$ . Flüssig.  $Kp_{14}$ : 126—127°.  $D^{15}$ : 1,1453 (F., M., Soc. 63, 514).

**Isobutylester**  $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5O_4.C_4H_9$ .  $Kp_{13}$ : 128—130°.  $D^{15}$ : 1,1024 (F., M.).

**l-Amylester**  $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5O_4.C_5H_{11}$ . B. Aus l-Amylalkohol und i-Glycerinsäure durch Erhitzen auf 150° (FRANKLAND, PRICE, Soc. 71, 256). —  $Kp_6$ : 144—147°.  $D^{14}$ : 1,0807.  $[\alpha]_D^{11}$ : + 2,86°.

**Diacetylderivat des l-Amylesters**  $C_{12}H_{20}O_6 = C_3H_5(O.COCH_3)_2.C_5H_{11}$ . B. Durch Acetylchlorid aus dem l-Amylester (F., P.). —  $Kp_{12}$ : 163—165°.  $D^{14}$ : 1,0863.  $[\alpha]_D^{11}$ : + 1,66°.

b) \* **Rechtsdrehende Säure** (S. 632, Z. 16 v. o.), **d-Glycerinsäure**. B. Bei der Gährung einer Lösung von i-glycerinsäurem Calcium durch den Bacillus ethaceticus entstehen Weingeist, Essigsäure, Ameisensäure neben Gasen und das Calciumsalz der d-Glycerinsäure (FRANKLAND, FREW, Soc. 59, 96; FRANKLAND, APPEYARD, Soc. 63, 296). — Die Salze sind linksdrehend und viel löslicher in Wasser, als jene der i-Glycerinsäure. — Salze (FR., APPL.):  $NH_4.C_3H_5O_4$ . —  $Li.\bar{A}$  (im Vacuum). —  $Na.\bar{A}$  (im Vacuum). —  $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 43,05 Thle. wasserfreies Salz. Für

eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist  $[\alpha]_D$ :  $-18,65^\circ$ . — \*Ca. $\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Monokline (TUTTON, *Soc.* 59, 234) Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  9,32 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung ist  $[\alpha]_D$ :  $-11,66^\circ$ . — Sr. $\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Hält im Vacuum getrocknet  $1H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  etwa 300 Thle. wasserhaltiges Salz. — Ba. $\bar{A}_2 + 2H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  50,15 Thle. wasserfreies Salz. — Zn. $\bar{A}_2 + H_2O$ . Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  39,03 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist  $[\alpha]_D$ :  $-22,18^\circ$ . — Cd. $\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  85 Thle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist  $[\alpha]_D$ :  $-14,11^\circ$ . — Ag. $\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Methylester  $C_4H_8O_4 = C_3H_5O_4.CH_3$ . *Darst.* Man erhitzt die Säure mit reinem Holzgeist 4 Stunden lang auf  $180^\circ$  (FRANKLAND, MACREGOR, *Soc.* 63, 513). — Flüssig.  $Kp_{14}$ :  $119-120^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,2798.  $[\alpha]_D$ :  $-4,80^\circ$ .

Aethylester  $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$ .  $D^{15}$ : 1,1921.  $[\alpha]_D$ :  $-9,18^\circ$  (FR., M.).

Normalpropylester  $C_6H_{12}O_4 = C_3H_5O_4.C_3H_7$ .  $D^{15}$ : 1,1448.  $[\alpha]_D$ :  $-12,94^\circ$  (FR., M.).

Isopropylester. Flüssig.  $Kp_{13}$ :  $114-116^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1303.  $[\alpha]_D$ :  $-11,82^\circ$  (FR., M.).

Normal-Butylester  $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5O_4.C_4H_9$ .  $Kp_{16}$ :  $138,5^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1084.  $[\alpha]_D$ :  $-13,19^\circ$  (FR., M., *Soc.* 63, 1411).

Isobutylester.  $D^{15}$ : 1,1051.  $[\alpha]_D$ :  $-14,23^\circ$  (FR., M.).

Sec. Butylester.  $Kp_{13,5}$ :  $123-126^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1052.  $[\alpha]_D$ :  $-11^\circ$  (FR., M.).

Ester des inactiven Amylalkohols (Methyläthylcarbinols)  $C_3H_8O_4 = C_3H_5O_4.C_5H_{11}$ .  $D^{14,8}$ : 1,0779.  $[\alpha]_D^{14,3}$ :  $-14,16^\circ$  (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* 71, 265).

Ester des 1-Amylalkohols.  $Kp_6$ :  $144-148^\circ$ .  $D^{12,4}$ : 1,0789.  $[\alpha]_D^{12,5}$ :  $-11,54^\circ$  (F., P.).

Normal-Heptylester  $C_{10}H_{20}O_4 = C_3H_5O_4.C_7H_{15}$ .  $Kp_{14}$ :  $173-175^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0390.  $[\alpha]_D$ :  $-11,30^\circ$  (FR., M.).

Normal-Oktylester  $C_{11}H_{22}O_4 = C_3H_5O_4.C_8H_{17}$ . Erstarrt im Kältemisch. Schmelztp.:  $22^\circ$ .  $Kp_{13}$ :  $181-183^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0263.  $[\alpha]_D$ :  $-10,22^\circ$  (FR., M.).

Diacetyl-glycerinsäure  $C_7H_{10}O_6 = C_5H_9O_3.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$ . Methylester  $C_8H_{12}O_6 = C_7H_9O_6.CH_3$ . *B.* Aus Glycerinsäuremethylester und Acetylchlorid (FRANKLAND, MACREGOR, *Soc.* 63, 1421). —  $D^{15}$ : 1,1996.

Aethylester  $C_9H_{14}O_6 = C_7H_9O_6.C_2H_5$ .  $Kp$ :  $247-249^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1574.  $[\alpha]_D$ :  $-16,31^\circ$  (FR., M., *Soc.* 65, 754). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FRANKLAND, PICKARD, *Soc.* 69, 134.

Propylester  $C_{10}H_{16}O_6 = C_7H_9O_6.C_3H_7$ .  $Kp$ :  $258^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1263.  $[\alpha]_D$ :  $-19,47^\circ$  (FR., M.).

Isopropylester.  $Kp$ :  $246-248^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1193.  $[\alpha]_D$ :  $-17,97^\circ$  (FR., M.).

Isobutylester  $C_{11}H_{18}O_6 = C_7H_9O_6.C_4H_9$ .  $Kp$ :  $262-264^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0990.  $[\alpha]_D$ :  $-20,48^\circ$  (FR., M.).

Ester des inactiven Amylalkohols (Methyläthylcarbinols)  $C_{12}H_{20}O_6 = C_7H_9O_6.C_5H_{11}$ .  $Kp_4$ :  $156-159^\circ$ .  $D^{15,4}$ : 1,0813.  $[\alpha]_D^{15,2}$ :  $-19,46^\circ$  (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* 71, 265).

Ester des 1-Amylalkohols.  $Kp_6$ :  $152-157^\circ$ .  $D^{11,4}$ : 1,0855.  $[\alpha]_D^{11,4}$ :  $-17,27^\circ$  (FR., PR.), Heptylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_7H_9O_6.C_7H_{15}$ . Flüssig.  $Kp_{10}$ :  $174^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0537.  $[\alpha]_D$ :  $-16,63^\circ$  (FR., M., *Soc.* 65, 751).

Oktylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_7H_9O_6.O_8H_{17}$ . Flüssig.  $Kp_{11,5}$ :  $185-186^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0408.  $[\alpha]_D$ :  $-15,87^\circ$  (FR., M.).

Di-Monochloracetyl-Glycerinsäure  $C_7H_9O_6Cl_2 = CH_2(O.CO.CH_2Cl).CH(O.CO.CH_2Cl).CO_2H$ . Methylester  $C_8H_{10}O_6Cl_2 = C_7H_7Cl_2O_6.CH_3$ .  $Kp_{15}$ :  $197^\circ$ .  $D^{17,4}$ : 1,4240.  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-12,91^\circ$ .  $[\alpha]_D^{100}$ :  $-17,99^\circ$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 191).

Aethylester  $C_9H_{12}O_6Cl_2 = C_7H_7Cl_2O_6.C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ :  $198^\circ$ .  $D^{14}$ : 1,3681.  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-16,80^\circ$ .  $[\alpha]_D^{100}$ :  $-22,08^\circ$  (FR., PATT.).

Di-Dichloracetyl-Glycerinsäure  $C_7H_7O_6Cl_4 = CH_2(OCOCHCl_2).CH(OCOCHCl_2).CO_2H$ . Methylester  $C_8H_5O_6Cl_4 = C_7H_5Cl_4O_6.CH_3$ .  $Kp_{20}$ :  $207^\circ$ .  $D^{20,4}$ : 1,5228.  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-13,96^\circ$ .  $[\alpha]_D^{100}$ :  $-17,18^\circ$  (FR., PATT.).

Aethylester  $C_9H_7O_6Cl_4 = C_7H_5Cl_4O_6.C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ :  $203^\circ$ .  $D^{16,8}$ : 1,4667.  $[\alpha]_D^{16,7}$ :  $-18,32^\circ$ .  $[\alpha]_D^{99}$ :  $-21,05^\circ$  (FR., PATT.).

Di-Trichloracetyl-Glycerinsäure  $C_7H_5O_6Cl_6 = CH_2(OCOCCl_3).CH(OCOCCl_3).CO_2H$ . Methylester  $C_8H_3O_6Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_6.CH_3$ .  $Kp_{15}$ :  $199-200^\circ$ .  $D^{17,4}$ : 1,6122.  $[\alpha]_D^{11,5}$ :  $-14,13^\circ$ .  $[\alpha]_D^{93,3}$ :  $-15,24^\circ$  (FR., PATT.).

Aethylester  $C_9H_3O_6Cl_6 = C_7H_3Cl_6O_6.C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ :  $202^\circ$ .  $D^{12,4}$ : 1,5502.  $[\alpha]_D^{12,5}$ :  $-18,66^\circ$ .  $[\alpha]_D^{98}$ :  $-18,39^\circ$  (FR., PATT.).

Di-Propionyl-Glycerinsäure  $C_9H_{14}O_6 = CH_2(O.C_3H_7O).CH(O.C_3H_7O).CO_2H$ . Methylester  $C_{10}H_{16}O_6 = C_8H_{13}O_6.CH_3$ . *B.* Aus activem Glycerinsäuremethylester und Propionyl-

chlorid (FRANKLAND, MACGREGOR, *Soc.* 69, 116). — Flüssig.  $D^{15}_4$ : 1,1349.  $[\alpha]_D$ : —10,97° bei 15°.

3) \**αα*-Glycerinsäure, Propandiol(2,2)-Säure(1)  $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$  (S. 632). *α*-Diäthoxypropionsäure  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{18}O_4 = C_7H_{13}O_4 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Brenztraubensäureester mit salzsaurem Formimidoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1012). — Kp: 190° bis 191° unter geringer Zersetzung. Liefert bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin *α*-Aethoxyacrylsäureester.

Aetheräthylidenmilchsäure  $C_6H_{10}O_7 = CO_2H \cdot C(OH)(CH_3) \cdot O \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$ , siehe *Hauptw.* Bd. I, S. 832 und *Spl. dazu*.

Chlorhydroxyätherpropionsäure  $C_6H_9O_6Cl = CO_2H \cdot C(OH)(CH_3) \cdot O \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$ , siehe *Hauptw.* Bd. I, S. 832 und *Spl. dazu*.

\* Trichlor-*αα*-Glycerinsäure, Trichlorbrenztraubensäure (S. 632)  $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot CO_2H + H_2O$ . B. Bei oft wiederholtem Sättigen einer Lösung von Chlorformarsäure in 6 Thln. Wasser mit Chlor (BÜCHNER, *B.* 26, 656).

Aethylester  $C_5H_9O_3Cl_3 + H_2O = CCl_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.: 34,5°. Der wasserfreie Ester ist ein Oel, das bei 21 mm gegen 110° siedet (BÜCHNER).

### 3. \* Säuren $C_4H_8O_4$ (S. 633).

2) \**αβ*-Dioxybuttersäure, Butandiol(2,3)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (S. 633).

a) \* Inactive Form. Elektrolyse: PISARJEWSKY, *Ж.* 29, 338; *C.* 1897 II, 339.

b) Die active Form dieser (?) Säure entsteht bei Oxydation von Oxyglucosäure mit  $HNO_3$  (BOUTROUX, *C. r.* 127, 1226). — Linksdrehend, während Ca- und Ba-Salz rechtsdrehend sind. —  $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$ . Schwer löslich in Wasser. — Ba-Salz, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

6) *ββ*-Dioxybuttersäure, Butandiol(3,3)-Säure(1)  $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *ββ*-Diäthoxybuttersäure  $C_8H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aethylester  $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . B. Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Acetessigeste mit salzsaurem Formimidoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1012).

7) *Dioxybuttersäure*  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  oder  $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ ? B. Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser, neben Isosaccharinsäure und Cellulose (v. FABER, TOLLENS, *B.* 32, 2598). — Syrup.  $[\alpha]_D$  in sauren, frisch bereiteten Lösungen: —2,6°, nach 2 Tagen: +13,7°. Bei der Einwirkung von Jod und Alkali entsteht Jodoform. Die Salze sind amorph. —  $(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ . —  $(C_4H_7O_4)_2Zn$ . Hygroskopisch. —  $(C_4H_7O_4)_2Pb$ . —  $(C_4H_7O_4)_2Cd + 2H_2O$ .

### 4. \* Säuren $C_5H_{10}O_4$ (S. 633—634).

3) *βγ*-Dioxyvaleriansäure, Pentandiol(3,4)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Anhydrid (Oxylacton)  $C_5H_8O_3$ , wahrscheinlich  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}$ . B.

Als Zwischenproduct beim Kochen der *α*-Oxy-pentensäure (s. S. 242) mit Salzsäure (FITTING, SCHAAK, *A.* 299, 45). — Farblose, dicke, neutrale Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Chloroform; schwer in Aether. Gibt mit Kalkmilch das Salz  $Ca(C_5H_9O_4)_2$ . Geht durch längeres Kochen mit Salzsäure in Lävulinsäure über.

4) *2-Methyl-Butandiol(2,3)-Säure(4)*  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Anhydrid, *ββ*-Dimethylglycidsäure  $C_5H_8O_3 = (CH_3)_2C \underset{\underset{O}{\parallel}}{CH} \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintröpfeln von wenig

überschüssiger, alkoholischer Kalilauge von 20% in die Lösung von *α*-Chlor-*β*-Oxyisovaleriansäure (s. S. 226) in 30 ccm absolutem Alkohol (PRENTICE, *A.* 292, 282). Man kocht 2 Stunden lang. — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $K_2C_5H_9O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (über  $H_2SO_4$ ). Zerfliessliche Tafeln (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). — Ag.Ä. Täfelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

5) *Anglicerinsäure*  $C_4H_7(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintröpfeln bei 0° von 1 Mol.-Gew.  $KMnO_4$ -Lösung von 2% in die Lösung von 1 Thl. Angelicasäure in 500 Thln. Wasser und etwas  $K_2CO_3$  (FITTING, PENSCHUCK, *A.* 283, 114). — Nadeln (aus Aether).

Schmelzp.: 110—111°. Verhält sich ganz wie Tiglycerinsäure. Unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ . — Calciumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Unterschied von tiglycerinsaurem Calcium). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

6) **Tiglycerinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Eintropfeln unter Umschütteln bei 0° von 1 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 50 Thln. Wasser, in die Lösung von 1 Thl. Tiglycerinsäure, in 500 Thln. Wasser und etwas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (F., P., A. 283, 109). Man neutralisirt nahezu mit verdünnter Schwefelsäure, engt ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand durch Wasserdampf von flüchtigen Säuren befreit. — Monokline (Ланк) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Außerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Ligroin. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2$  (bei 100°). Porzellanartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. —  $\text{Ba}\cdot\text{Ä}$  (bei 100°). Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Zn}\cdot\text{Ä}$  (bei 100°). Flocken. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heissem, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Ag}\cdot\text{Ä}$ . Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser.

7)  **$\alpha$ -Aethylglycerinsäure, 2-Methylol-Butanol(2)-Säure(1)**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Aethylacrylsäure mit  $\frac{1}{2}\frac{9}{10}$ iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung neben Ameisensäure und Propionsäure (SSEMENOW, *Ж.* 31, 115; *С.* 1899 I, 1071). — Prismen. Schmelzp.: 99—100°. In Aether leicht löslich. Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen Ameisensäure und Propionsäure. —  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Pb}$ . Zusammenhängende, kleine Quadrate.

## 5. \* Säuren $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (S. 634—635).

S. 634, Z. 7 v. u. statt: „ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ “.

6)  **$\alpha\beta$ -Dioxyisocaproensäure, 2-Methyl-Pentandiol(3,4)-Säure(5)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha\beta$ -Isohexensäure mit einer alkalischen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (BRAUN, *M.* 17, 216). — Nadelchen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Ligroin. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$  (bei 100°).

7)  **$\alpha$ -Propylglycerinsäure, 2-Methylol-Pentanol(2)-Säure(1)**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Propylacrylsäure mit  $\frac{1}{2}\frac{9}{10}$ iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung neben Ameisensäure und Buttersäure (SSEMENOW, *Ж.* 31, 115; *С.* 1899 I, 1071). — Schmelzp.: 94—95°. Löslich in Aether. —  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Pb}$ .

8)  **$\alpha$ -Isopropylglycerinsäure, 3-Methyl-2-Methylol-Butanol(2)-Säure(1)**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben flüchtigen Säuren bei der Oxydation von  $\alpha$ -Isopropylacrylsäure mit verdünnter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (S., *Ж.* 31, 115; *С.* 1899 I, 1071). — Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Aether.

## 6. \* Säuren $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ (S. 635).

3) **2-Methyl-Hexandiol(2,3)-Säure(6)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ . *B.* Beim Versetzen von 10 g Tan-

acetophoron  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  mit einer verdünnten wässrigen Lösung von 32 g  $\text{KMnO}_4$  bei 0° (SEMMLER, *B.* 25, 3514). — Lange Nadeln.  $\text{Kp}_{11}$ : 145°. Außerst leicht löslich in Wasser.

4)  **$\beta\gamma$ -Dioxyheptylsäure, 2-Methyl-Hexandiol(3,4)-Säure(6)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Eintropfeln (bei 0° unter Umschütteln) von 1 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 2% in 5 g  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure, übergossen mit 400—500 cem Wasser und überschüssiger Soda (FITTING, SILBERSTEIN, A. 283, 269). In freiem Zustande nicht bekannt. Beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort das Anhydrid aus. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (aus Wasser). —  $\text{Ba}\cdot\text{Ä}$ . Glänzende Blättchen. —  $\text{Ag}\cdot\text{Ä}$ . Kristalle.

Anhydrid, Oxyisheptolacton  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\underset{\text{O}}{\text{C}}\cdot\text{CH}_2$ . *B.* Ent-

steht neben Isoheptenlacton (S. 245) bei 24-stdg. Kochen von 3,4-Dibrom-2-Methylhexansäure(6) mit 35 Thln. Wasser (FITTING, WOLFF, A. 283, 181). — Nadeln und monokline (STRUBER, A. 283, 271) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 111,5—112° (FITTING, SILBERSTEIN, A. 283, 269). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Isoheptenlacton  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Wird bei 20-stdg. Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert.

5)  $\alpha\beta$ -Dioxyisoheptylsäure, 2-Methylhexandiol(4,5)-Säure(6)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ . B. Entsteht neben Oxalsäure durch Eintragen (bei 0° unter Umschütteln) von 1 Mol.-Gew.  $KMnO_4$ -Lösung von 2% in 5 g  $\alpha\beta$  Isoheptensäure, übergossen mit 400—500 ccm Wasser und überschüssiger Sodälösung (F., S., A. 283, 277). Zur Trennung von der Oxalsäure wird das Calciumsalz dargestellt. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nicht verändert. —  $Ca(C_7H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$ . Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Warzen. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag.A.$  Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

6) 2-Methyl-Hexandiol(2,5)-Säure(1)  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ . Anhydrid, Dimethylhydrofuran-carbonsäure  $C_7H_{12}O_3 = \underset{\text{O}}{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)}$ .

$CO_2H$ . B. 10 g methylallylmilchsaures Calcium werden mit 50 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Wasser 6 Stunden gekocht und die Säure mit Aether extrahirt. Sie wird durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes aus verdünntem Alkohol gereinigt (FITTING, HAVENBOYD, A. 303, 178). — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Kp. 228°. Ziemlich flüchtig. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . 10 Thle. wässriger Lösung enthalten bei 20° 15,48 Thle. Salz. —  $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.C_7H_{11}O_3$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

7) Monobrom-3-Methyl-Hexandiolsäure(1)  $C_7H_{13}O_4Br$ . Anhydrid  $C_7H_{11}O_3Br$ . B. Entsteht neben Methyläthylacrolein und Ameisensäure beim Stehen von 2,1 g 3,4-Dibrom-3-Methylhexanol(2)-Säure(1) (S. 229) mit 50 ccm Wasser und 0,55 g Soda, gelöst in 10 ccm Wasser (JOHANNY, M. 15, 422). — Monokline Tafelchen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 82—83°.

8) 2,4-Dimethyl-Pentandiol(2,3)-Säure(1)  $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(OH)(CH_3).CO_2H$ . B. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure (S. 200) mittels 2% iger  $KMnO_4$ -Lösung (KIETREIBER, M. 19, 734). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 114—115°.

9) Säure  $C_7H_{14}O_4$  aus Carvenolsäure. B. Entsteht aus Carvenolsäure (S. 262) durch Oxydation sowohl mittels Chromsäuregemisches als auch Salpetersäure (WALLACH, OHLIGMACHER, A. 305, 256). — Plattenförmige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 201° bis 202°. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Ist einbasisch. Das Silbersalz ist leicht löslich in Wasser.

## 7. \* Säuren $C_8H_{16}O_4$ (S. 635).

3) 2-Methyl-Heptandiol(4,5)-Säure(7),  $\beta\gamma$ -Dioxyisooktylsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation von 1 Mol.-Gew.  $\beta\gamma$ -Isooktensäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew.  $KMnO_4$ -Lösung von 2% (FITTING, DE VOS, A. 283, 291). — Nicht in freiem Zustande bekannt. —  $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$ . Dünne Blättchen. —  $Ba.A_2$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag.A.$  Niederschlag.

Anhydrid, Oxyisooktolacton  $C_8H_{14}O_3 = \underset{\text{O}}{\text{(CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2}$ . Zerfliessliche Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 33—34° (F., DE V., A. 283, 292). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation theilweise in das Anhydrid  $\underset{\text{O}}{\text{(CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2}$  über.

4) 2-Methyl-Heptandiol(5,6)-Säure(7),  $\alpha\beta$ -Dioxyisooktylsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$ . B. Entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation bei 0° von 1 Mol.-Gew.  $\alpha\beta$ -Isooktensäure mit 1 Mol.-Gew.  $KMnO_4$ -Lösung von 2% in verdünnter alkalischer Lösung (F., DE V., A. 283, 295). Man trennt die Säuren durch die Calciumsalze ( $\alpha\beta$ -dioxyisooktylsaures Calcium ist leicht löslich in Wasser). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Benzol. —  $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.A_2$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag.A.$  Niederschlag.

## 7a. Säuren $C_9H_{18}O_4$ .

1) 2-Methyl-3-Methylsäure-Heptandiol(2,6)  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CO_2H).C(OH)(CH_3)_2$ .

Anhydrid, Cineolensäure  $C_9H_{16}O_3 = CH_3-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\begin{matrix} \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$  B. Man erhitzt

Cineolsäure (*Hptc. Bd. I, S. 771*) mit Wasser auf 160° (RUFÉ, *C. 1898 II, 1055*). — Prismen oder Tafeln. Schmelzpt.: 83—84°. Kp: 250°. Kp<sub>13</sub>: 127,5—129,5°.

2) **2,4,4-Trimethyl-Hexandiol(3,5)-Säure(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH(OH).CO<sub>2</sub>H. Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> =  $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$  —————  $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ . B. Aus dem durch Con-

ensation von Isobutyraldehyd mit KCN entstehenden Körper C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> durch Einwirkung von Säuren, auch schon durch Erwärmen mit viel Wasser (KOH, *M. 19, 521*; CLAISEN, *A. 306, 329*). — Derbe Prismen (aus Aether). Rhombische Nadeln (MUNTEANU-MICROCCI, *C. 1899 II, 415*). Schmelzpt.: 92,5° (K.), 95° (Cl.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> liefert neben Isobuttersäure die Isobutyrylameisensäure. Das Acetylderivat schmilzt bei 59°.

## 7b. Säuren C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>.

1) **α-Isopropyl-β-Isobutyglycerinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptandiol(3,4)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).C(OH)(CO<sub>2</sub>H).CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Eintröpfeln bei 0° von 1 Mol.-Gew. KMnO<sub>4</sub>-Lösung von 2% in die Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Isopropyl-β-Isobutyrylsäure in überschüssiger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (KOH, *M. 17, 142*). — Seideglänzende, kleine Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 154°. Leicht löslich in Aether. Beständig gegen verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2) **Dihydrooxycitronellensäure, 2,6-Dimethyloktandiol(2,3)-Säure(8)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(OH).(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Oxydation einer sehr verdünnten Lösung von Citronellensäure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (S. 204) mit KMnO<sub>4</sub> (SEMMLER, *B. 26, 2256*). — Syrup. Chromsäuregemisch oxydirt zu β-Methyladipinsäure (S. 301). — Ag.C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>-Pulver.

**8a. Aleuritinsäure** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH(OH).(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CH(OH).CO<sub>2</sub>H? V. Als Harzester im Stocklack. — *Darst.* Der ätherunlösliche Theil des Reinharzes aus dem Stocklack wird in 10%iger Kalilauge gelöst und durch mehrstündiges Durchleiten von Wasserdämpfen durch diese Lösung verseift. Die Reinigung erfolgt über das Mg-Salz (FAERNER, *Ar. 237, 40*). — Farblose, rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Feine Nadeln aus Wasser. Schmelzpt.: 101,5°. — Mg(C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Blumenkohlartige Conglomerate feiner Nadelchen aus Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.(C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Feines Krystallpulver aus verdünntem Alkohol. In Wasser leichter, in verdünntem Alkohol schwerer löslich, als das Bleisalz. — Pb(C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Nadelbüschel aus verdünntem Alkohol. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

## 10. \*Säuren C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (S. 635—636).

1) **\*Dioxystearinsäure (aus Oelsäure), Oktodekandiol(9,10)-Säure(1)** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CH(OH).CH(OH).(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 635). B. Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Elaïdinsäure (Chloroxystearinsäure) durch Behandlung mit Kali oder Silberoxyd; aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Oelsäure (Chloroxystearinsäure) durch Einwirkung von Silberoxyd oder durch folgeweise Behandlung mit Silberacetat und Verseifung; die Chloroxystearinsäure aus Elaïdinsäure giebt im letzteren Falle daneben die niedrig schmelzende Dioxystearinsäure (s. Nr. 2). Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Isoölsäure durch Behandlung mit Kali (ALBITZKY, *Ж. 31, 76*; *C. 1899 I, 1068*). — Schmelzpt.: 134°. Leicht löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Wird durch alkalische Permanganatlösung zu Pelargonensäure, Azelainsäure, Oxalsäure und Essigsäure oxydirt (EDMED, *Soe. 73, 630*). Bildet mit Dioxypalmitinsäure eine in heissem Wasser lösliche Molekularverbindung (LJUBARSKI, *Ж. 30, 45*; *C. 1898 II, 273*). — Dioxystearinsäure kann durch Krystallisation des Strychninsalzes in d- und l-Dioxystearinsäure zerlegt werden. Das Salz der l-Säure ist in Alkohol viel weniger löslich, als das der d-Säure (FREUNDLER, *Bl. [3] 13, 1053*). — Ca(C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O (E.).

S. 635, Z. 5 v. u. statt: „J. pr. [2] 34“ lies: „J. pr. [2] 33“.

Glycidsäure der Dioxystearinsäure C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$  —————  $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ . B.

Aus dem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Elaïdinsäure oder auf Isoölsäure durch Behandlung mit Ba(OH)<sub>2</sub> (ALBITZKY, *Ж. 31, 76*; *C. 1899 I, 1069*). — Schmelzpunkt: 57—60°. Geht bei der Behandlung mit KOH oder verdünnter Schwefelsäure in die hochschmelzende Dioxystearinsäure (Schmelzpt.: 136,5°) über.

**Molekular-Verbindung von Dioxystearinsäure und Dioxyalmitinsäure.** *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Oel- und Hypogäasäure mit  $KMnO_4$  (LJUBARSKY, *J. pr.* [2] 57, 19). — Schmelzpz.: 124—125°. Erstarrungspunkt: 120°. In heissem Wasser etwas löslich. Lässt sich durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol nicht trennen.

2) \* **Dioxystearinsäure (aus Elaïdinsäure), Oktodekandiol (9,10)-Säure (I)**  $CH_3(CH_2)_7.CH(OH).CH(OH)(CH_2)_7.CO_2H$  (*S. 636*). *B.* Aus Oelsäure durch folgeweise Anlagerung von ClOH und directe Einwirkung von KOH auf die entstandene Chloroxystearinsäure oder Ueberführung der letzteren durch  $Ba(OH)_2$  in eine nicht zu isolierende Glycidsäure und Aufspaltung derselben mit Kali oder Schwefelsäure (ALBITZKY, *Ä.* 31, 76; *C. 1899 I*, 1068). — Schmelzpz.: 99°. Leichter löslich in Alkohol, als die stereoisomere Säure (Nr. 1). Wird durch alkalische Permanganatlösung leichter als die stereoisomere Säure zu Pelargonensäure, Azelaïnensäure und Oxalsäure oxydiert (EDMED, *Soc.* 73, 630). *S. 636, Z. 17 v. o. statt: „J. pr. [2] 34“ lies: „J. pr. [2] 33“.*

4) **Dioxystearinsäure (aus Ricinusöl).** *V.* In kleiner Menge im Ricinusöl (JULLARD, *Bl.* [3] 13, 238). Abscheidung aus Ricinusöl: MEYER, *Ar.* 235, 185. — Schmelzpz.: 141—143°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Kann durch Reduction mit HJ in Stearinsäure übergeführt werden. — Na.Ä (bei 120°). Feine Nadeln.

Methylester. Schmelzpz.: 106—108°. — Aethylester. Schmelzpz.: 104—106° (J.).

## II. \* Säuren $C_{22}H_{44}O_4$ (*S. 636*).

1) \* **Diorybehensäure** (*S. 636*). *B.* Das Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Brassidinsäure wird mit KOH behandelt (ALBITZKY, *Ä.* 31, 76; *C. 1899 I*, 1068).

2) \* **Isodiorybehensäure** (*S. 636*). *B.* Beim Behandeln von Brassidinsäure mit  $KMnO_4$ -Lösung bei 80° (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* 10, 196; SHUKOWSKY, *Ä.* 24, 501; *J. pr.* [2] 50, 70). Das Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf Erucasäure wird mit KOH behandelt (ALBITZKY, *Ä.* 31, 76; *C. 1899 I*, 1068). — Na.Ä (bei 100°) (Nadeln) (SH.). — Ag.Ä. Niederschlag (SH.).

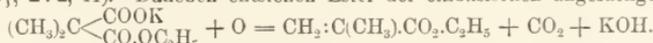
3)  **$\beta$ -Diorybehensäure.** *B.* Durch Oxydation einer Lösung von 40 g Isoerucasäure und 40 g KOH in 2 L. Wasser mit 40 g  $KMnO_4$ , gelöst in Wasser (ALEXANDROW, SATTZEW, *Ä.* 24, 490; SATTZEW, *J. pr.* [2] 50, 66). — Schmelzpz.: 66—88°. —  $Na.C_{22}H_{43}O_4$  (bei 100°). — Ag.Ä.

**12. Lanocerinsäure**  $C_{30}H_{60}O_4$ . *V.* An Alkohole gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHITZ, *B.* 28, 3133; *B.* 29, 1474). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Aether und in warmem Benzol. Schmelzpz.: 104—105°, dabei in das Anhydrid übergehend. Dies entsteht auch schon beim Kochen mit säurehaltigem Wasser.

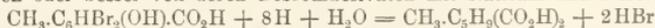
Anhydrid  $C_{30}H_{58}O_3$ . Schmelzpz.: 86° (D., L.). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

## B. \* Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 636—691*).

*Bildungen:* 11) \* {Durch Elektrolyse der Kaliumsalze der Monoäthylester entstehen aus den niederen Gliedern der Säurereihe  $C_nH_{2n-2}O_4$  die höheren Homologen (BROWN, WALKER, *A.* 261, 110; 274, 41). Daneben entstehen Ester der einbasischen ungesättigten Säuren:

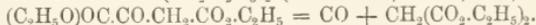


12) Pimelinsäure, resp. alkylirte Pimelinsäuren entstehen beim Behandeln der o-Phenolcarbonsäuren oder besser von deren Dibromderivaten mit Natrium und Fuselöl:

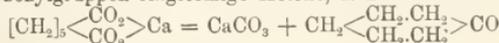


(EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 257; EINHORN, EBRET, *A.* 295, 173).

13) Die Ester der Ketonsäuren  $CO_2H.CO.CHR.CO_2H$  zerfallen bei der Destillation in CO und Malonsäureester  $CHR(CO_2.C_2H_5)_2$  (WISLICENUS, *B.* 27, 794; 28, 812), z. B.:



Bei der Destillation der Calciumsalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  entstehen bei gewissen Stellungen der Carboxylgruppen ringförmige Ketone, z. B.



(vgl.: WISLICENUS, *A.* 275, 309; DERLON, *B.* 31, 1957).

Bernsteinsäure und ihre Homologen gehen bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ihre Sodalösung nach ODDO, MANUELLI (*G.* 26 II, 477) in ihre *Anhydride* über; die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Alkylgruppen vorhanden sind. Glutarsäure ist nach diesem Verfahren nicht in das Anhydrid überzuführen, wohl aber geben alkylirte Glutarsäuren bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Sodalösung leicht Anhydride (AUWERS, *B.* 31, 2113).

Die Anhydride der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  werden in ätherischer Lösung von Natriumamalgam und Salzsäure zu Anhydriden der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  reducirt (FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1192).

Bei der *Esterificirung* der unsymmetrischen Dicarbonsäuren mit Alkoholen und Salzsäure tritt das Alkyl leichter in die an einem tertiären C-Atom haftende  $CO_2H$ -Gruppe ein, als in die mit einem quaternären C-Atom verbundene (ANSCHÜTZ, *B.* 30, 2653).

*Schmelzpunkte der Säuren*  $C_nH_{2n-2}O_4$ : MASSOL, *Bl.* [3] 21, 578.

*Schmelzpunkte der Ester* von Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ : v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 228.

Einfluss der Stellung der beiden  $CO_2H$ -Gruppen auf die *Neutralisationswärme* der normalen zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe: MASSOL, *Bl.* [3] 17, 747.

*Elektrische Leitfähigkeit* der zweibasischen Säuren: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 448.

*Flüchtigkeit* der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  mit Wasserdämpfen: AUWERS, *A.* 292, 159).

Zur *Identificirung* der aliphatischen Dicarbonsäuren sind ihre aromatisch substituirten Amidsäuren  $CO_2H \cdot X \cdot CO \cdot NH \cdot R$  sehr geeignet, welche aus den Anhydriden durch Vermischen der Benzol-Lösung mit der betreffenden aromatischen Base entstehen und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Imide  $X \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N \cdot R$  übergehen (AUWERS, *A.* 285, 219; 292, 173 ff.; 298, 151; 309, 316).

### I. \*Oxalsäure, Aethandisäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H \cdot CO_2H + 2H_2O$ (*S.* 638—640).

*B.* Durch Vergärung von Zucker mit dem *Aspergillus niger* (WEHMER, *C.* 1897 I, 768). — Reine, für Titerzwecke geeignete Oxalsäure erhält man aus roher Säure durch Extraction mit Aether im SOXHLET-Apparat und darauffolgende einmalige Krystallisation aus Wasser (RIEHELHANN, *C.* 1897 I, 539). — Bei der *Darst.* aus Holzspähnen und Alkali soll nach CAPITAINE und v. HERTLING (D.R.P. 84 230; *B.* 28 Ref., 1080) zur Mässigung der Reaction ein Zusatz von Kohlenwasserstoffen gegeben werden.

100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 0°: 3,3, bei 15°: 7,0, bei 20°: 8,6, bei 35°: 15,4, bei 50°: 25,4 und bei 65°: 37,1 Theile. Oxalsäure (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). — Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Elektrolyse: PETERSEN, *C.* 1897 II, 519. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 298. — Wird von elektrolitischem Wasserstoff zu Glykolsäure reducirt (AVERY, DALES, *B.* 32, 2236). — Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen: JORISSEN, *C.* 1898 II, 1084; *Z. Ang.* 1899, 521; vgl. dazu auch SULC, *Ph. Ch.* 28, 719. — Eine Mischung gleicher Volume gesättigter Oxalsäurelösung, 25%iger Salzsäure und 25%iger Salpetersäure giebt beim Erwärmen für sich keine Gas-Entwicklung, nach Zusatz einer Spur Mangansalzlösung aber regelmässige Entwicklung von  $CO_2$  und N (VILLIERS, *C. r.* 124, 1349). — Verhalten im Thierkörper: MARFORI, *C.* 1897 I, 1238.

\*Wasserfreie Oxalsäure (*S.* 640). {Wird in rhombischen . . . erhalten (LESCOEUR, *A. ch.* [6] 19, 58; FISCHER, *B.* 27 Ref., 80).

Salze (*S.* 640—646): Absorptionsspectra der Chromoxalate: LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 305. — Aequivalente Leitfähigkeit der complexen Oxalate: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 21, 17.

\* $(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 + H_2O$ . Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 193,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). — Saures Hydrazinoxalat  $N_2H_4 \cdot H_2C_2O_4$ . In Wasser sehr wenig löslich. Nadeln (SSABANEJEW, *Ж.* 31, 378; *C.* 1899 II, 32).

*S.* 641, *Z.* 25—24 v. u.: Die Angabe von Merz und Weith bezieht sich nicht auf  $KHC_2O_4$ , sondern auf  $K_2C_2O_4$ .

Berylliumsalze (*S.* 641): ROSENHEIM, WÖYE, *Z. a. Ch.* 15, 286.  $Be \cdot C_2O_4 + 3H_2O$ . —  $2Be \cdot C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 5H_2O$ . —  $Be \cdot C_2O_4 + (NH_4)_2 \cdot C_2O_4 + Be(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Be \cdot C_2O_4 + Na_2 \cdot C_2O_4 + H_2O$ . —  $Be \cdot C_2O_4 + Na_2 \cdot C_2O_4 + Be(OH)_2 + 4H_2O$ .

Baryumoxalat (*S.* 642): \* $Ba \cdot C_2O_4$ . Krystallisirt auch mit  $2H_2O$  (MULDER, *R.* 14, 288).

Aluminiumoxalate (*S.* 642):  $3(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 182). —  $OH \cdot Al(C_2O_4 \cdot NH_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $C_2O_4 \cdot Al \cdot C_2O_4 \cdot NH_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.); R., *Z. a. Ch.* 21, 1). —  $3Na_2 \cdot C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 9\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $OH \cdot Al_2(C_2O_4)_3 \cdot Na_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $OH \cdot Al(C_2O_4 \cdot Na)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $C_2O_4 \cdot Al \cdot C_2O_4 \cdot Na + 5\frac{1}{4}H_2O$  (R., C.). —  $3K_2 \cdot C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 5H_2O$  (R., C.). Elek-

trische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* **11**, 239. —  $3K_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ . Monokline Säulen (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* **4**, 134). —  $OH.Al(C_2O_4.K)_5 + 7\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $OH.Al(C_2O_4.K)_2 + H_2O$  (R., C.). —  $C_2O_4.Al.C_2O_4.K + 3\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $KNa_3Al(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Reguläre Krystalle (K., P.). —  $NH_4SrAl(C_2O_4)_3 + 5H_2O$  (R.). —  $3Ba.C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ . Seideglänzende Nadeln (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **11**, 180). —  $NH_4BaAl(C_2O_4)_3 + 2H_2O$ . Durch Umsetzung von  $Al(C_2O_4)NH_4$  mit  $BaCl_2$ . Nadeln. Sehr wenig löslich. (R.).

Titanoxalate (S. 642):  $2C_2H_2O_4 + TiO_2 + 2H_2O$ . Lange Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol (PÉCHARD, *Bl.* [3] **11**, 30). —  $2C_2HKO_4 + TiO_2 + H_2O$ . Triklone (DUFET, *Z. Kr.* **27**, 633) Krystalle, erhalten durch Auflösen von Titansäure in  $C_2HKO_4$  (P.). Giebt mit  $BaCl_2$  einen krystallinischen Niederschlag von  $2C_2H_2O_4.BaO.TiO_2$ .

Zirkonoxalate (S. 642):  $Zr(C_2O_4)_2.2Zr(OH)_4$ . Beim Versetzen von Zirkonchlorid mit einer conc. Oxalsäurelösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag  $Zr(C_2O_4)_2.2Zr(OH)_4$ . Das Filtrat davon scheidet beim Stehen das Salz  $2Zr(C_2O_4)_2 + 3Zr(OH)_4$  ab (VENABLE, BASKERVILLE, *Am. Soc.* **19**, 13). —  $Zr(C_2O_4)_2.C_2H_2O_4 + 8H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (V., B.). —  $Zr(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4$  (V., B.). —  $Zr(C_2O_4)_2 + 3Na_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + 5H_2O$ . Kleine Prismen (V., B.). —  $2Zr(C_2O_4)_2 + 2K_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + 8H_2O$  (V., B.).

Thoriumoxalate (S. 643): BRAUNER, *Soc.* **73**, 951. —  $2Th(C_2O_4)_2.H_2C_2O_4 + 9H_2O$ . —  $Th(C_2O_4)_2.2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$ . —  $Th(C_2O_4)_2.2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ . —  $2Th(C_2O_4)_2.(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ .

Zinnoxalate (S. 642):  $2C_2HKO_4 + SnO_2 + 5H_2O$ . Monokline Krystalle (PÉCHARD, *Bl.* [3] **11**, 30). —  $3K_2O.2SnO_3.7C_2O_3.5H_2O$ . Weisse, monokline Krystalle, in Wasser klar löslich (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 308). —  $2BaO.SnO_2.4C_2O_3.8H_2O$ . Fast unlöslich. Weisse Nadeln (R.).

Vanadinoxalate:  $3(NH_4)_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 3H_2O$ . Grosse, gelbe Prismen, erhalten durch Sättigen einer heissen wässrigen Lösung von oxalsaurem Ammoniak mit Vanadinsäurehydrat oder  $Vd_2O_5$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **4**, 368; vgl. DITTE, *C. r.* **102**, 1019). Entsteht auch durch Digerieren von 1 Mol.-Gew. vanadinsaurem Ammoniak  $NH_4VdO_3$  mit 2 Mol.-Gew.  $NH_4.HC_2O_4$ . —  $(NH_4)_3Vd(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . Grüne, monokline, tafelförmige Krystalle (PICCINI, BRIZZI, *Z. a. Ch.* **19**, 400). —  $3Na_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 5H_2O$  (R.). —  $3K_2C_2O_4 + C_2H_2O_4 + Vd_2O_5 + 3H_2O$  (R.). Elektrische Leitfähigkeit: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **11**, 236). —  $K_3Vd(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . Aehnlich dem analogen  $NH_4$ -Salz (P., Br.). —  $Vd_2O_5(C_2O_4)_4Ba_3 + 15H_2O$ . Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **21**, 17).

Antimonoxalate (S. 643): ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 290. — Basisches oxalsaures Antimonoxyd  $Sb_2O_3.2C_2O_3.1\frac{1}{2}H_2O$ . Schneeweisse, mikroskopische Nadeln; zersetzt sich auf Zusatz verdünnter Alkalien oder durch Kochen mit Wasser. —  $2Sb_2O_3.5C_2O_3.7H_2O$ . —  $(NH_4)_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.12H_2O$ . —  $2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.6H_2O$ . —  $3(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.3H_2O$ . Nadeln. —  $4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3.11H_2O$ . —  $2Na_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.5H_2O$ . Monokline Prismen. —  $3Na_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.10H_2O$ . Rhombische Krystalle. —  $K_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.2H_2O$ . —  $3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.8H_2O$ . Sternförmig gruppierte Nadeln. —  $5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3.12H_2O$ . —  $5K_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3.28H_2O$  oder  $7H_2O$ . Monokline Prismen.

Wismuthoxalate (S. 643): ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **20**, 305. —  $*Bi_2O_3.3C_2O_3.7\frac{1}{2}H_2O$ . Schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. —  $3(NH_4)_2O.Bi_2O_3.6C_2O_3.10H_2O$ . —  $K_2O.Bi_2O_3.4C_2O_3.10H_2O$ .

Chromoxalate (S. 643):  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ . Zerfliessliche, fast schwarze Krystalle (LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 312). —  $*Cr(NH_4)_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **11**, 204). —  $*CrNa_3.(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $*CrK_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (R., C.). —  $*CrK(C_2O_4)_2 + 6H_2O$  (R., C.). —  $*K_2Cr(OH)(C_2O_4)_2$ . Hält  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}H_2O$  (R., C.). —  $(NH_4)_3K_2Cr_2(C_2O_4)_3 + 5H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 310). —  $*Na_2KCr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Tetraëder (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* **4**, 135). —  $Cr(C_2O_4)_3.SrNH_4 + 5H_2O$ . Blaugrüne Nadeln (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **21**, 8). —  $Cr(C_2O_4)_3.SrK + 4H_2O$ . Blaue, wohl ausgebildete Nadeln (R.). —  $[Cr(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 14H_2O$ . B. Durch Umsetzung von  $Cr(C_2O_4)NH_4$  mit  $BaCl_2$  (R.). —  $Cr(C_2O_4)_3BaK + 2H_2O$ . Blaugrüne Nadeln (R.). —  $Cr(C_2O_4)_3Cd.NH_4 + 10H_2O$ . Tiefblaue, prismatische Krystalle (R.).

Molybdänoxalate (S. 643):  $C_2O_4.MoO_3 + 3H_2O = C_2O_4.Mo(OH)_2 + 2H_2O$ . Wird durch Sättigen von Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure in Krystallen erhalten (PÉCHARD, *C. r.* **108**, 1052; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **4**, 362). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihrer Salze: R., *Z. a. Ch.* **11**, 228. —  $NH_4.C_2O_4.MoO_3.ONH_4 + H_2O$ . Weisse Nadeln, erhalten durch Sättigen von  $(NH_4)_2C_2O_4$  mit Molybdänsäure (R.). —  $C_2O_4(MoO_3.ONH_4)_2$ . Sehr schwer lösliche Krusten (R.). —  $NH_4.C_2O_4.MoO_3.OH + H_2O$  (R.). Durch Sättigen von  $NH_4.HC_2O_4$  mit Molybdänsäure. Prismen, schwer löslich. —  $C_2O_4.MoO(ONa)_2 + 3H_2O$ .

Leicht löslich. Nadeln (R., *Z. a. Ch.* 21, 16). —  $C_2O_4(MoO_3.ONa)_2 + 6H_2O$ . Mikroskopische Krystalle (R., *Z. a. Ch.* 21, 17). —  $NH_4.C_2O_4.MoO_3.ONa + 2H_2O$ . Glänzende Prismen (R.). —  $K.C_2O_4.MoO_3.OK + H_2O$ . Kleine, glänzende Prismen, erhalten durch Kochen von  $K_2MoO_4$  (1 Mol.-Gew.) mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure (R.). —  $C_2O_4(MoO_3.OK)_2$ . Sehr schwer lösliche Krusten (R.). —  $K.C_2O_4.MoO_3.H + H_2O = C_2O_4.MoO(OH,OK) + H_2O$ . —  $(MoO_3.C_2O_4)Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 21, 16).

**Wolframoxalate:** ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 4, 360.  $Na.C_2O_4.WoO_3.ONa + 3H_2O$ . —  $K.C_2O_4.WoO_3.K + H_2O$ . *Darst.* Die Schmelze aus  $K_2CO_3$  und 2 Mol.-Gew.  $WoO_3$  wird mit 1 Mol.-Gew.  $KHC_2O_4$  (gelöst in Wasser) gekocht (R.). Mikroskopische Tafeln. Außerst schwer löslich in Wasser.

**Uranylxalate (S. 643—644):** ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 284. Basisches Uranylaxalat  $2UO_3.C_2O_3.7H_2O$ . Mikrokristallinisches, gelbes, fast unlösliches Pulver. —  $(NH_4)_2O.UO_3.2C_2O_3.2H_2O$ . Gelbe, monokline Krystalle. —  $Li_2O.UO_3.2C_2O_3.4\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe, monokline Krystalle. —  $Na_2O.UO_3.2C_2O_3.4H_2O$ . Gelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln. —  $*K_2O.UO_3.2C_2O_3.3\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Krystalle. —  $K_2O.2UO_3.3C_2O_3.4H_2O$ . Gelbe, monokline Krystalle. —  $Cs_2O.2UO_3.3C_2O_3$ . Gelbgrüne, monokline Tafeln, fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser. —  $BaO.UO_3.2C_2O_3.10H_2O$ . Weissgelbe Nadeln.

**Eisenoxalate (S. 644):**  $*KFe(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 218). —  $K_2NaFe(C_2O_4)_3$ . Grüne Oktaeder (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 133). —  $Fe(C_2O_4)_3SrNH_4 + 6H_2O$ . Gelbgrüne Nadeln (R., *Z. a. Ch.* 21, 12). —  $[Fe(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 22H_2O$ . *B.* Durch Umsetzung von  $Fe(C_2O_4.NH_4)_3$  mit  $BaCl_2$ . Grüngelbe Nadeln (R.). —  $K(FeO_2.Mo_2O_7).C_2O_4 + 5H_2O$  (R., C.).

**Kobaltxalate (S. 644):**  $Co(NH_3)_3.(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (MARSHALL, *Soc.* 59, 769). 100 Thle. Wasser lösen bei 20,8° 170 Thle (SÖRENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 5). —  $*Co.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 19,8° 37,3 Thle. (SÖRENSEN). —  $Co.KN_3(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Schwarzgrüne Tetraeder (KEHRMANN, PICKERSGILL). —  $3Ba.C_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$ . Feine, grüne Nadelchen (K., P.).

**Dinitrodiamminkobaltxalate:**  $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4 + H_2O$ . *B.* Man vermischt die 50° warme Lösung von 20 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit in 100 cem Wasser und 10 g Oxalsäure in 50 cem Wasser (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 440). Braune Kryställchen. Löslich in 30 Thln. kaltem Wasser. Unzersetzt löslich in kalter verdünnter  $HCl$ . —  $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.Na + 2H_2O$ . Braune, glänzende Prismen (JÖRGENSEN). —  $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.K + H_2O$ . Brauner, kristallinischer Niederschlag (J.). —  $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_2.Mg.NH_4 + 6H_2O$  (J.). —  $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_2.Ba + 3H_2O$  (J.). —  $3C_2O_4.Co_3.(NO_3)_6(NH_3)_6.Co(NH_4) + 9H_2O$ . Braunes Krystallpulver, erhalten durch Erhitzen von 5 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit mit 25 cem Wasser und 25 cem gesättigter Oxalsäurelösung (J., *Z. a. Ch.* 11, 435). Löslich in 280 Thln. kaltem Wasser. Verliert, über  $H_2SO_4$ ,  $3H_2O$ . — Liefert mit  $AgNO_3$  den Niederschlag  $3C_2O_4.Co_3.(NO_3)_6.(NH_3)_6.CoAg + 9H_2O$ . — Luteokobaltsalz  $3C_2O_4.Co_3.(NO_3)_6.(NH_3)_6.Co.(NH_3)_6 + 6H_2O$ . —  $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2]_2C_2O_4$ . *Darst.* Man löst 4 g Ammonium-Dinitrodiamminkobaltxalat in 25 cem conc. kalter  $HNO_3$  und giesst nach 1 Stunde in 50 cem kaltes Wasser (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 451). Rothbrauner, kristallinischer Niederschlag.

$C_2O_4.Co.3NH_3.Cl + \frac{1}{2}H_2O$ . Indigoblaue Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 434).

**Tetramminoxalopurpureokobaltsalze:** JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 429. —  $C_2O_4.Co.4NH_3.Cl$ . *Darst.* Man erwärmt 10 g Aquotetrammin-Chlorpurpureokobaltchlorid mit 10 g Oxalsäure und 100 cem Wasser. Carminrothe Tafeln. Löslich in etwa 140 Thln. kaltem Wasser. —  $(C_2O_4.Co.4NH_3.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Rothcr Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. —  $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rother, kristallinischer Niederschlag. —  $C_2O_4.Co.4NH_3.Br$ . —  $C_2O_4.Co.(NH_3)_4NO_2 + H_2O$ . Krystallpulver (J., *Z. a. Ch.* 7, 299). —  $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.SO_4 + 2H_2O$ . Rothcs kristallinisches Pulver. —  $(C_2O_4.Co.4NH_3)_2.C_2O_4$ . Rothvioletter, glänzender, kristallinischer Niederschlag.

**Pentamminoxalopurpureokobaltsalze:** JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 418. —  $C_2O_4.(Co.5NH_3).Cl.HCl$ . *Darst.* Man erhitzt 1 g Rosekobaltiakoxalat mit 0,4 g Oxalsäure und 25 cem  $H_2O$ , setzt nach dem Erkalten 10 cem conc.  $HCl$  und dann allmählich 50 cem Weingeist (von 95%) hinzu. Gelbrothe, mikroskopische Prismen. —  $(C_2O_4.Co.5NH_3.Cl)_2.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Rötlich chemisfarbener, kristallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $C_2O_4.(Co.5NH_3.H_2O.Cl)_2 + 6H_2O$ . Niederschlag, aus rothgelben Nadeln bestehend. Verliert bei 80° 4 Mol.  $H_2O$  und bei 100°  $8H_2O$ . —  $C_2O_4.(Co.5NH_3)Br$ . HBr. Scharlachrother, kristallinischer Niederschlag. Liefert mit  $NH_3$  das Salz  $C_2O_4.(Co.5NH_3)Br + 1\frac{1}{2}H_2O$  (rosenrother, kristallinischer Niederschlag). —  $C_2O_4.(Co.5NH_3)J.HJ$ . Gelbrother, glänzender, kristallinischer Niederschlag. —  $C_2O_4.(Co.5NH_3)J + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rother Niederschlag. —  $C_2O_4.(Co.5NH_3)NO_3.HNO_3$ . Rosenrother Niederschlag, aus feinen

Nadeln bestehend. —  $C_2O_4(Co.5NH_3).HSO_4 + H_2O$ . Darst. Man löst 1 g Rosekobaltiakoxalat und 0,4 g Oxalsäure in 5 ccm siedendem Wasser, giebt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und versetzt allmählich mit 55 ccm Alkohol von 95%. Ziegelrothe Blätter (GIBBS, GENTH). —  $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2SO_4 + 3H_2O$ . Rosenrother, krystallinischer Niederschlag. —  $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2.C_2O_4$ . Rother Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Aquopentamminkobaltoxalat  $(C_2O_4)_3(Co.5NH_3.OH)_2.4H_2O$ . Darst.: JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 17, 460. —  $(C_2O_4.Co.5NH_3)_2.C_2O_4 + 4C_2H_2O_2$ . Rothe Tafeln.

Palladoxalsäure:  $C_4H_2O_3Pd = Pd(CO_2.CO_2H)_2$ . B. Das K Salz entsteht beim Versetzen einer wässrigen conc. Lösung von 1 Mol.-Gew.  $K_2PdCl_4$  mit 2 Mol.-Gew. neutralem Kalium-Oxalat oder beim Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von Kaliumpalladonitrit. Das K Salz wird in das Ag-Salz verwandelt. Dieses giebt bei Einwirkung von HCl die in conc. wässriger Lösung beständige Säure (VÈZES, *Bl.* [3] 21, 172). —  $Pd(CO_2.CO_2)_2.K_2 + 3H_2O$ . Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Verliert beim Erhitzen auf 80° Krystallwasser und etwas  $CO_2$  und CO.

\*Platosoxalsäure  $C_4H_2O_3Pt + 2H_2O = Pt(O.CO_2.OH)_2 + 2H_2O$  (S. 645). {Durch Auflösen . . .}. Die beiden Salze sind nicht isomer (WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 50). Kocht man das rothe Natriumsalz mit wenig Natronlauge, so wird es zu dem gelben Salze reducirt. Umgekehrt entsteht das rothe Salz, wenn man das gelbe Salz mit etwas Chlorwasser behandelt. Die rothen Salze sind Additionsproducte von platoso und platinoxaluren Salzen. — \* $K_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$ . B. Aus Kaliumchloroplatinat und aus Kaliumchloroplatinat s. VÈZES, *Bl.* [3] 19, 875. —  $K_3H(C_4O_8Pt)_3 + 6H_2O$ . Kupferfarbene Nadelchen (SÖDERBAUM, *Z. a. Ch.* 6, 47).

Kaliumplatooxalonitrit  $Pt(CO_2.CO_2)(NO_2)_2.K_2 + H_2O$ . Entsteht bei Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumplatonitrit und beim Mischen von Lösungen des Platonitrits und des Platooxalats (VÈZES, *C. r.* 125, 525; *Bl.* [3] 21, 143, 481). Hellgelbe, monokline (GOOUEL) Prismen. Unlöslich in Alkohol, löslich in 7 Thln. siedendem Wasser und in 60 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt bei 240° unter lebhafter Reaction in Pt,  $CO_2$  und  $KNO_3$ .

\*Kupferoxalat (S. 646). Zeigt — bei 110° getrocknet — die Zusammensetzung  $6CuC_2O_4 + H_2O$  (BORNEMANN, *Ch. Z.* 23, 565).

\*Dimethylester  $C_4H_6O_4 = C_2O_4(CH_3)_2$  (S. 646). Schmelzwärme: BRUNNER, B. 27, 2106. Molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung im Mittel 52,87 (AMPOLA, RIMATORI, C. 1897 I, 315). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 275. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310.

\*Monoäthylester, Aethyloxalsäure  $C_4H_6O_4 = OH.C_2O_2.OC_2H_5$  (S. 646). Liefert bei der Destillation im Vacuum mit Aethylenlyglykol Oxalsäureäthylester.

\*Diäthylester, Oxaläther  $C_6H_{10}O_4 = C_2O_4(C_2H_5)_2$  (S. 647). Darst. Man leitet Alkoholdampf (aus 2 Thln. Alkohol) in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus 3 Thln. wasserfreier Oxalsäure und 2 Thln. absolutem Alkohol und destillirt das Gemisch (STEYRER, SENG, M. 17, 614). Man schüttelt die bei 130—180° siedende Fraction mit wenig Wasser, trocknet mit  $CaCl_2$  und destillirt nochmals. — Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: —41° (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 338; v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 19, 157; 22, 232). Kp: 185,19°. Specifiche Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, A. Ch. [7] 13, 289. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, G. 27 I, 40, 56. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 275. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310. — Zerfällt beim Durchleiten durch ein bis zur beginnenden Rothgluth erhitztes Rohr in  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ , Ameisensäure und Ameisensäureester, ohne dass nebenbei CO entsteht (GRASSI, G. 27 I, 33). Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 250° entsteht dagegen auch Kohlenoxyd (ENOLER, GRIMM, B. 30, 2921). — Mit Natriumamalgam und feuchtem Aether entsteht ein Natriumsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure in  $CO_2$ , Alkohol und Oxalester zerfällt (ST., S., M. 17, 615). Mit Natriumamalgam und trockenem Aether entstehen Desoxaläther (s. Hptw. Bd. I, S. 857 u. Spl. dazu), Oxalsäure, Traubensäure und Kohlensäureester. Giebt mit Glyceoll und Alkali geschüttelt Oxalyldiglyceoll (Oxamid-diessigsäure) (KERP, UNGER, B. 30, 579). — In Gegenwart von Natriumäthylat verbindet sich Oxaläther mit o- oder p-Nitroderivaten der Homologen des Benzols zu Ketonsäureestern:  $C_2O_4(OC_2H_5)_2 + C_6H_4(NO_2).CH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH$  (REISERT, B. 30, 1032). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin entsteht o-Phenylenoxamid, mit m- oder p-Phenylendiamin m- resp. p-Phenyldioxamidsäureäthylester. Mit o-Aminophenol entsteht o-Dioxydiphenyloxamid.

\*Diisoamylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$  (S. 648). B. Man erhitzt wasserfreie Oxalsäure 6 Stunden lang mit Isoamylalkohol auf 100° und fractionirt (TINGLE, Am. 20, 337).

Di-1-Amylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; C. 1899 I, 327.

Dimyricylester  $C_{62}H_{122}O_4 = C_2O_4(C_{30}H_{61})_2$ . Schmelzp.:  $91^\circ$  (GASCARD, Privatmitth.).

Aethylenester  $C_4H_4O_4 = C_2O_4C_2H_4$ . B. Beim Destilliren im Vacuum von 11,6 g Oxalsäuremonoäthylester mit 6,2 g Aethylenglykol (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2947). — Mikroskopische Körner. Schmelzp.:  $142-143^\circ$ .  $Kp_D$ :  $197^\circ$ . Destillirt nicht unzersetzt an der Luft. Wenig löslich in Benzol, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Ligroin.

Oxalylglykolsäure  $C_6H_6O_8 = [CO.O.CH_2.CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_4O_8(C_2H_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 3,15 g wasserfreier Oxalsäure in 8 g Diazoessigester (CURTIUS, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 360). Man versetzt schliesslich noch mit 2,4 g Diazoessigester und erwärmt bis zur Lösung. — Nadeln (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.:  $58^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Aether. Zerfällt mit Hydrazinhydrat in Oxalylhydrazid und Glykolhydrazid.

## 2. \* Säuren $C_3H_4O_4$ (S. 648—653).

1) \* *Malonsäure, Propandisäure*  $CH_2(CO_2H)_2$  (S. 648—650). B. Bei der Oxydation von Quercit mit  $KMnO_4$  (KILIANI, SCHÄFER, B. 29, 1763). Durch Einwirkung von wässrigen Alkalien auf Acetontricarbonester (WILLSTÄTTER, B. 32, 1284). — 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei  $0^\circ$ : 61,1, bei  $20^\circ$ : 73,5, bei  $50^\circ$ : 92,6 und bei  $65^\circ$ : 102,3 Thle. Malonsäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). Bei  $15^\circ$  enthalten 100 Thle. der ätherischen Lösung 8 Thle. Malonsäure (KLOBBIE, Ph. Ch. 24, 626). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Neutralisationswärme mit Natronlauge und Kalilauge: MASSOL, A. ch. [7] 1, 184. Elektrisches Leitvermögen: KORTRIGHT, Am. 18, 369. Die gesättigte wässrige Lösung der Säure spaltet über  $66^\circ CO_2$  ab unter Bildung von Essigsäure (L.). Bei der Elektrolyse entsteht in geringer Menge Aethylen (PETERSEN, C. 1897 II, 519). Beim Erhitzen mit Jodsäure entstehen Dijodessigsäure und Trijodessigsäure. Beim Kochen von Malonsäure mit Aceton und Essigsäureanhydrid entsteht  $\beta$ -Dimethylacrylsäure. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure in Eisessig entsteht Itaconsäure, wahrscheinlich auch Citramalsäure  $C_5H_8O_5$  und ein Isomeres derselben (GAZZAROLLI-TURNLACKH, M. 20, 467). Condensation mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine zu Säuren R.CH: C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> bzw. R.CH:CH.CO<sub>2</sub>H: KNOEVENAGEL, B. 31, 2596.

Salze: MASSOL, A. ch. [7] 1, 185. —  $(NH_4)_2C_3H_2O_4$ . Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 349,6 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 266). — \*  $Na.C_3H_3O_4$ . Wasserfrei (MASSOL). — \*  $K.C_3H_3O_4$ . Hält  $\frac{1}{2}H_2O$  (M.). — \* Calciumsalz: Krystallisirt oberhalb  $35^\circ$  mit 2 Mol.  $H_2O$  (M.). Aus Wasser von  $15-35^\circ$  krystallisiren nebeneinander die Salze  $3Ca.C_3H_3O_4 + 12H_2O$  und  $2Ca.C_3H_3O_4 + 4H_2O$ . Ersteres verliert im Exsiccator 8 Mol., bei  $100^\circ$  noch 1 Mol., bei  $180-200^\circ$  den Rest des Wassers; letzteres giebt bei  $130^\circ$  1 Mol.  $H_2O$  ab, das aus der Luft leicht wieder aufgenommen wird; die wasserfreien Salze lösen sich in  $15-20$  Thln. Wasser (SALZER, J. pr. [2] 57, 501; C. 1899 I, 162). —  $Sr.C_3H_3O_4$ . Schuppen. —  $Cr.K_3(C_3H_3O_4)_3 + 3H_2O$ . Grünblaue Krystalle. Ausserst löslich in Wasser (LAPRAIK, J. pr. [2] 47, 321). —  $UO_2.C_3H_3O_4 + 3H_2O$ . Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (FAY, Am. 18, 281).

\* Dimethylester  $C_6H_8O_4 = C_3H_5O_4(CH_3)_2$  (S. 650). Unter  $-80^\circ$  glasartig (v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 275; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 163. Mit 2 Mol.-Gew.  $CH_3ONa$  und Jod entsteht Dicarbitetracarbonsäureester  $C_6O_8(CH_3)_4$ .

\* Monoäthylester  $C_5H_8O_4 = OH.C_3H_2O_2.OC_2H_5$  (S. 650). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 199.

\* Diäthylester  $C_7H_{12}O_4 = C_3H_5O_4(C_2H_5)_2$  (S. 650). B. Bei langsamer Destillation an der Luft von Oxalessigsäurediäthylester (WISLICIENUS, NASSAUER, B. 27, 795). Darst. Man trägt allmählich 90 g  $NaHCO_3$  in ein erwärmtes Gemisch aus 100 g Chloressigsäure und 200 g Wasser, das sich in einer Porzellanschale befindet, ein. Sowie die Temperatur auf  $55-60^\circ$  gestiegen ist, fügt man, ohne weiter zu erhitzen, 80 g KCN hinzu. Nach beendeter Reaction engt man, unter beständigem Umrühren, ein, bis die Temperatur der Masse auf  $133-135^\circ$  gestiegen ist. Das erstarrte Product wird zerschlagen, in einem Kolben mit 40 ccm Alkohol übergossen und durch einen aufrecht stehenden Kühler allmählich mit einem abgekühlten Gemisch aus 160 ccm Alkohol und 160 ccm Vitriolöl versetzt. Man erhitzt weiter 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, kühlt dann unter Umschütteln ab, giesst 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt die Salze ab. Die Salze werden mit 50 ccm Aether gewaschen und mit dem Aether dann das Filtrat geschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und destillirt (NOYES, Am. Soc. 18, 1105).

Schmelzp.:  $-49,8^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 276; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem

Druck: 552,5 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1029). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310.

Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1845. — Durch Einwirkung von Natrium auf Malonester bei 70—90° entsteht Acetontricarbonsäureester, neben Essigester, Alkohol und einem Ester  $C_{18}H_{18}O_{11}$  (s. u.) vom Schmelzp.: 178° (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1273). — Beim Behandeln mit Stickoxyd und Natriumäthylat und Verseifen des Productes mit Natronlauge entsteht Oxomalonsäure (s. S. 282). Ammoniakalisches Hydroxylamin erzeugt Malondihydroxamsäure. — Bei der Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester resultirt s-Aethantetracarbonsäureester (MULLIKEN, *Am.* 15, 526). — Beim Erhitzen mit Aceton und Essigsäureanhydrid entsteht Isopropylmalonsäureester  $C_{10}H_{16}O_4$ . Mit Aceton und Natriumäthylat (+ Aether) entstehen eine Säure  $C_8H_{12}O_2$  und eine Säure vom Schmelzp.: 74—76°. — Malonester liefert mit Propylenbromid (+ Natriumäthylat) Methylvinaconsäureester und s-Aethantetracarbonsäureester. Bei der Einwirkung von Natriummalonsäurediäthylester auf Alkyldibromide von der Form  $RR_1CBr.CH_2.CH_2.Br$  entstehen als Hauptproducte die ungesättigten Ester  $RR_1C:CH.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$  neben Acetylentetracarbonsäureester  $[(C_2H_5.CO_2)_2CH]_2$ ; letzterer Ester entsteht ausschliesslich bei der Einwirkung auf die Bromide  $(CH_3)_2CBr.CH_2.Br$  und  $(CH_3)_2CBr.CH(CH_3).Br$ , während diese Bromide selbst in Isobutylen bezw. Trimethyläthylen übergehen (IPATJEW, *Ж.* 30, 391; *C. r.* 1898 II, 660; *J. pr.* [2] 59, 542). Mit Tetrachlormethan (und Natriumäthylat) giebt der Dimethylester einen Ester  $C_{10}H_{14}O_4$  ( $(CH_3)_2$ ) (ZELINSKY, PORCHUNOW, *B.* 28, 2946). Durch Einwirkung von Natriummalonester auf Acetylentetrabromid entsteht Tribromäthylen und Acetylentetracarbonsäureester (CROSSLEY, *P. Ch.* S. Nr. 201). — Natriummalonester vereinigt sich in Alkohol mit Aethylenoxyd zu Oxäthylnatriummalonester, mit Epichlorhydrin zu  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -Oxypropylnatriummalonester (TRAUBE, LEHMANN, *B.* 32, 720). — Beim Erwärmen von Dinatriummalonsäureester mit Trichloressigester und Natriumäthylat (+ Alkohol) entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters  $C_7H_4O_6(C_2H_5)_4$ . Beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit  $\beta$ -Bromlävulinsäure oder mit Acetylrylsäureester entsteht Acetonylcarboxybernsteinsäureester (s. Spl. zu S. 845) und Phenylpropionsäureester entsteht der Ester  $C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_3$ . Mit Phenylessigsäurechlorid und Aether entsteht Diphenacetylmalonsäureester, Phenacetylmalonsäureester und eine Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3$ . — Na-Malonester addirt in alkoholischer Lösung Cyan zum Na-Salz des Diimidooxalyl-dimalonsäurediäthylesters (TRAUBE, *B.* 31, 191). Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Malonesterlösung entsteht Cyan-Imido-Isobornsteinsäureester, neben geringen Mengen des Na-Salzes  $[(C_2H_5O_2C)_2C(Na).C:(NH)]_2$  (TRAUBE, *B.* 31, 2946). — Malonsäurediäthylester condensirt sich bei Gegenwart von  $NH_3$  oder Aminen mit Aldehyden der Fettreihe vorwiegend zu Alkyldibromidestern, mit aromatischen Aldehyden zu Alkyldimalonestern (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2585). — Natriummalonester addirt sich nur an diejenigen Derivate des Phenyläthylens  $C_6H_5.CH:CH_2$ , die ein Wasserstoffatom der  $:CH_2$ -Gruppe gegen eine carbonylhaltige Gruppe oder Cyan ausgetauscht enthalten (z. B.  $C_6H_5.CH:CH.CO.OR$ ,  $C_6H_5.CH:CH.CO.NH_2$ ), dagegen nicht an Phenyläthylen selbst, Phenylnitroäthylen u. s. w. (VORLÄNDER, *C.* 1899 I, 729). — Einwirkung auf Chinone und Indone: LIEBERMANN, *B.* 31, 2903; 32, 260.

\* Natrium-Verbindung (S. 651). {Auf absolut reinen, alkohol- und wasserfreien Malonsäureester wirkt Natrium nicht ein (NEF, *A.* 266, 113)}, vgl. dagegen CONRAD, GAST, *B.* 31, 1339. — Nach dem Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmung (durch Siedepunkterhöhung) ist in alkoholischer Lösung die Mononatriumverbindung als solche vorhanden, während die Dinatriumverbindung in die Monoverbindung und Na-Aethylat zerfallen ist (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* 32, 1876).

Ester  $C_{18}H_{18}O_{11}$ . *B.* Bei der Einwirkung von Na auf Malonester bei 70—90°, neben Acetontricarbonester, Essigester und Alkohol, in sehr geringer Menge (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1281). — Hellgelbe, rechteckige Blättchen oder kurze, gekreuzte Nadelchen. Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eissig; fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung braunroth.

Di-1-Amylester  $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_{11}.CO_2.CH_2.CO_2.C_6H_{11}$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

\* Malonylchlorid  $C_3H_4O_2Cl_2 = CH_2(COCl)_2$  (S. 651). *B.* {... (AUGER ...)}, vgl. ASHER, *B.* 30, 1023.

\* Chlormalonsäure  $C_3H_3O_4Cl = CHCl(CO_2H)_2$  (S. 651). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 452.

\* Diäthylester  $C_7H_{11}O_4Cl = C_3HClO_4(C_2H_5)_2$  (S. 651). *B.*  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Diäthoxyacrylsäure-äthylester wird mit conc. Salzsäure geschüttelt (FRITSCH, *A.* 297, 319). —  $Kp_{760}$ : 137—139°.  $Kp$ : 218—222°.  $D_{20}^4$ : 1,1776.  $n_D^{20}$ : 1,4327. Brechungsvermögen: BAÜHL *J. pr.* [2] 50, 140.

\* **Brommalonsäurediäthylester**  $C_7H_{11}O_4Br = CHBr(COOC_2H_5)_2$  (S. 652). Geht durch Kochen mit  $K_2CO_3$  in Benzol glatt in Dicarbintetracarbonsäureester über (BLANC, SAMSON, B. 32, 860).

\* **Dibrommalonsäure**  $C_3H_4O_4Br_2 = CBr_2(CO_2H)_2$  (S. 652). Lösungs- und Neutralisations-Wärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 200.

\* **Diäthylester**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = C_3Br_2O_4(C_2H_5)_2$  (S. 652). Einwirkung von Natriumäthylat: CURTIS, Am. 19, 691; BISCOFF, B. 30, 490.

\* **Isonitrosomalonsäure, Oxomalonsäure-Oxim**  $C_3H_3O_5N = HON:C(CO_2H)_2$  (S. 652). B. Das Kaliumsalz entsteht neben Methylamin beim Erwärmen von Dimethylviolursäure mit Kalilauge (ANDREASCH, M. 16, 773). —  $K_2C_3HO_5N + \frac{1}{2}H_2O$ . Verpufft oberhalb  $110^\circ$  (A.).

**Dimethylester**  $C_5H_8O_5N = C_3HNO_5(CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von Nitrosocyanessigsäure-Methylester mit Holzgeist und HCl-Gas (MÜLLER, A. ch. [7] 1, 535). — Schmelzp.:  $66-67^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

\* **Diäthylester**  $C_7H_{10}O_5N = C_3HNO_5(C_2H_5)_2$  (S. 652). B. Bei 4-5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 21 g Desoxaläther mit wässriger  $NH_3O$ -Lösung (dargestellt durch Sättigen von 15,5 g  $NH_3O.HCl$  mit Natriumcarbonat) (STEYERER, SENO, M. 17, 632). Man extrahirt das Product mit Aether und destillirt den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges im Vacuum. —  $Kp_2$ :  $92^\circ$  (ST., S.).

**Oxomalonsäure**  $C_3H_2O_5N_2 = O \begin{matrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{matrix} C(CO_2H)_2$  (TRAUBE, A. 300, 104). B. Beim

Einleiten von NO in die mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Malonsäurediäthylester und Verseifen des Productes durch Natronlauge (TRAUBE, B. 28, 1795). —  $Na_2C_3O_5N_2 + 2H_2O$ . Stark glänzende Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol. —  $Ba_2C_3O_5N_2 + 2H_2O$ . Glänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen.

2) \* **Oxybrenztraubensäure, Propanolonsäure**  $CH_2(OH).CO.CO_2H$  (S. 653). B. Durch Einwirkung von Kalilauge auf Oxynitrocellulose (VIGNON, C. r. 127, 872).

4)  **$\beta$ -Dioxyacrylsäure, Propen(1,1)-diol(1,1)-säure(3)**  $C(OH)_2.CH.CO_2H$ .  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Diäthoxyacrylsäure  $C_7H_{11}Cl = C(O_2C_2H_5)_2.CCl.CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{15}O_4Cl = C_3H_5ClO_4.C_2H_5$ . B. Man lässt Na-Alkoholatlösung auf Trichloracrylsäure-äthylester einwirken und erhitzt schliesslich auf dem Wasserbade (FRITSCH, A. 297, 318). — Oel.  $Kp_{50}$ :  $157-159^\circ$ .  $Kp$ :  $226-230^\circ$ .  $D_{20}^{20}$ : 1,0843.  $n_D^{20}$ : 1,4319. Liefert durch Schütteln mit conc. Salzsäure Monochormalonsäurediäthylester.

### 3. \* Säuren $C_4H_6O_4$ (S. 653-663).

1) \* **Bernsteinsäure, Butandisäure**  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 653). V. Im Holz von Grupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, Soc. 73, 226). — B. Aus Fibrin durch Streptococci (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Einwirkung des Bacillus lactis aerogenes auf Aepfelsäure (L., B. 32, 1915). Durch 100-stdg. Erhitzen der Crassulaceen-Aepfelsäure mit HJ, J und rothem P auf  $100^\circ$  (ABERSON, B. 31, 1437). Durch Oxydation von Essigsäure mit Kaliumpersulfat in geringer Menge (MORITZ, WOLFFENSTEIN, B. 32, 2534). Die Ester entstehen durch Einwirkung von Quecksilber auf Chlor- oder Brom-Essigsäureester (VANDEVELDE, C. 1898 I, 438).

100 ccm wässrige Lösung enthalten bei  $0^\circ$ : 2,79, bei  $15^\circ$ : 4,9, bei  $20^\circ$ : 5,8, bei  $35^\circ$ : 10,6, bei  $50^\circ$ : 18,0 und bei  $65^\circ$ : 28,1 Thle. Bernsteinsäure (LAMOUROUX, C. r. 123, 999). Es lösen bei  $15^\circ$  100 Thle. wasserfreier Aether 1,193 Thle., Alkohol (von 96%) 9,986 Thle., Holzgeist 15,73 Thle., Aceton 5,5444 Thle. Säure (RAU, Fr. 32, 483). Elektrisches Leitungsvermögen: CORTRIGHT, Am. 18, 369. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, C. 1897 II, 936. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

S. 654, Z. 27 v. o. statt: „(conc.)“ lies: „(corr.)“.

S. 654, Z. 30 v. u. statt: „3547 Cal.“ lies: „354,7 Cal.“.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 686. Bei Elektrolyse des K-Salzes in wässriger angesäuerter Lösung entsteht weder CO noch  $C_2H_2$  (PETERSEN, C. 1897 II, 519). Durch Elektrolyse eines Gemisches von bernsteinsäurem Kalium und Jodkalium entsteht  $\beta$ -Jodpropionsäure. — Ist in saurer Lösung gegen Kaliumpermanganat höchst beständig (PERDRIX, Bl. [3] 17, 103). — Liefert bei 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid nur mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure, deren Ca-salz in Alkohol leicht löslich ist (vermuthlich Lävulinsäure); bernsteinsäures Na verkohlt mit Essigsäureanhydrid, auf  $130^\circ$  erhitzt, fast vollständig (FIRRIQ, B. 30, 2148). Beim Erhitzen eines Gemisches von Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und  $ZnCl_2$  auf  $200^\circ$  entsteht  $\beta$ -Acetyl- $\alpha\alpha$ -Dimethylfuran  $C_8H_{10}O_2$ . — Bei der Destillation von bernsteinsäurem Calcium entstehen Cyclohexandion(1,4) (FEIST, B. 28, 735), Cyclopentanon

und Furan (METZNER, VORLÄNDER, *B.* 31, 1885) neben anderen Producten. — Durch Condensation von Bernsteinsäureester mit Ketonen in Gegenwart von Natriumäthylat gelangt man zu  $\gamma$ -disubstituirten Itaconsäuren NYC:  $C(CO_2H)CH_2CO_2H$  und  $\gamma$ -Alkylenbernsteinsäuren YCH:  $CX.CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ ; letztere Säuren entstehen vorzugsweise aus Ketonen, welche neben dem Carbonyl die Methylengruppe enthalten, während Ketone ohne diese Gruppe vorzugsweise Itaconsäuren erzeugen (STOBBE, *A.* 308, 67).

Bestimmung der Bernsteinsäure: RAU, *Fr.* 32, 484. — Bestimmung in gegohrenen Flüssigkeiten: LABORDE, MOREAU, *C.* 1899 II, 794. — Bestimmung von Bernsteinsäure bei Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure: BORDAS, v. RACZKOWSKI, *C.* 1898 I, 1310. — Trennung von Milchsäure: Man titirt das Gemenge der beiden freien Säuren mit Baryt, dampft dann ein, löst den Rückstand in 5 cem heissem Wasser und fällt durch 25 cem absoluten Alkohol bernsteinsaures Baryum (MÜLLER, *Bl.* [3] 15, 1204). — Trennung von Glutarsäure, Adipinsäure und Pimlinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19 562).

Verbindung mit Schwefelsäure:  $C_8H_8O_4 + H_2SO_4$ . *B.* Durch Auflösen von 2 g Bernsteinsäure in 5 g 96%iger  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade und Abkühlung (HOOPER, VAN DORP, *R.* 18, 212). — Krystalle, beim Waschen, Lösen u. s. w. sich in die Componenten zersetzend.

Salze: \*  $(NH_4)_2C_4H_4O_4$  (*S.* 655). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 502,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). — Saures, bernsteinsaures Hydrazin  $N_2H_4C_4H_4O_4$ : SABANEJEW, *X.* 31, 379; *C.* 1899 II, 32). — Bernsteinsaures Hydroxylamin  $(NH_3O)_2C_4H_4O_4$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen bernsteinsaurem Ba und Hydroxylaminsulfat in wässriger Lösung (TANATAR, *X.* 29, 319; *C.* 1897 II, 339, 659). Grosse, rhombische Prismen. Schmelzpt.:  $121^\circ$  unter Zersetzung.  $D_{18,5}$ : 1,4316. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aether und Benzol. Lösungswärme in Wasser:  $-10,646$  Cal. Bei Erwärmen über  $121^\circ$  zersetzt es sich in  $H_2O$ , N und in das saure Ammoniumsulfat der Säure  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ :  $N.CO(CH_2)_2.CO_2H(2)$  (vgl. Spl. zu Bd. I, S. 1384). — \*  $Na_2C_4H_4O_4$ . Elektrische Leitfähigkeit bei  $0^\circ$ : GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* 29, 746. — \*  $Na_2C_4H_4O_4 + 6H_2O$ . Asymmetrische Krystalle (MINIO, *Z. Kr.* 31, 415). — \*  $Ca.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Scheidet sich oberhalb  $30^\circ$  mit 1 Mol.  $H_2O$  in Nadeln aus (MILOJKOVIC, *M.* 14, 700).

Bernsteinsäure-Doppelsalze (REYNOLDS, *Soc.* 73, 701). —  $Ca_3K_2(C_4H_4O_4)_3 + H_2O$ . —  $ZnK_2(C_4H_4O_4)_2 + H_2O$ . —  $Pb_2K_2(C_4H_4O_4)_2 + 2H_2O$ . —  $CoK_2(C_4H_4O_4)_2$ . —  $NiK_2(C_4H_4O_4)_2 + H_2O$ . —  $CuK_2(C_4H_4O_4)_2 + 2H_2O$ .

\* Dimethylester  $C_8H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$  (*S.* 655). Schmelzpt.:  $19^\circ$ .  $Kp_{10-11}$ :  $80^\circ$ .  $D_{20}^{20}$ : 1,12077 (EMERY, *B.* 22, 3185). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 163.

\* Monoäthylester  $C_8H_{10}O_4 = H.C_4H_4O_4.C_2H_5$  (*S.* 655). *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von verdünnter alkoholischer Kalilauge in die Lösung von Bernsteinsäureäthylester in Alkohol (v. MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2431). Das Natriumsalz entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumäthylat in kaltem Alkohol (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 643). — Oel von sehr saurem Geschmack.  $Kp_{32}$ :  $172^\circ$  unter theilweisem Zerfall in den Diäthylester und die Säure. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Bei der Elektrolyse der mit Kaliumacetat versetzten Lösung entstehen Adipinsäureester und Buttersäureester. — Natriumsalz: Nadelchen aus Alkohol + Aether; hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

\* Diäthylester  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$  (*S.* 655). Schmelzpt.:  $-20,8^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 276; BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. — Die Verseifung verläuft in 2 Stadien:  $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2 + NaOH = C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH$ ;  $C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH = C_2H_4(CO_2Na)_2 + 2C_2H_5OH$  (KNOBLAUCH, *Ph. Ch.* 26, 96). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1845.

Äthylethoräthylsuccinat  $C_8H_{12}O_4Cl = (CO_2C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_4Cl$ . *B.* Entsteht neben Bernsteinsäurebischloräthylester und Bernsteinsäureäthylester beim vorsichtigen Uberschichten von Succinylchlorid mit Glykol und Behandeln des Productes mit absolutem Alkohol (VORLÄNDER, *A.* 280, 179). — Oel.  $Kp_{30}$ :  $170-172^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bis- $\beta$ -Chloräthylester  $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_4H_4O_4(CH_2CH_2Cl)_2$ . *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Succinylchlorid und Glykol (VORLÄNDER, *A.* 279, 180). Aus Succinylchlorid und  $CH_2Cl.CH_2.OH$  (V.). — Oel.  $Kp_{30}$ :  $204-205^\circ$ . Kaum löslich in Ligroin, mischbar mit Alkohol u. s. w.

Äthylloxäthylester  $C_8H_{14}O_5 = (CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CO_2.CH_2.CH_2.OH$ . *B.* Bei 15-stdg. Kochen von 25 g Glykol mit 10 g Bernsteinsäurediäthylester (VORLÄNDER, *A.* 280, 199). — Flüssig.  $Kp_{25}$ :  $182-183^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und  $CHCl_3$ ; unlöslich in Ligroin.

**Di-l-Amylester**  $C_{14}H_{28}O_4 = C_2H_5O_2(C_6H_{11})_2$ . Aus activem Fusöl. —  $K_{p_{25}}$ : 178—180°.  $D^{20}$ : 0,9582.  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,76° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 575).

\* **Neutraler Aethylenester**  $(C_6H_5O_2)_2 = (C_6H_5O_2C_2H_5)_2$  (*S. 656, Z. 23 v. u.*). *B.* Man erhitzt 33 g bernsteinsaures Silber mit 21 g Aethylenbromid erst 16 Stunden auf 95°, dann 40 Stunden auf 100° (VORLÄNDER, *A.* 280, 177). — Aus Bernsteinsäure und Glykol. — Entsteht neben Aethylchloräthylsuccinat und Bernsteinsäurebischloräthylester beim Ueberschichten von Bernsteinsäurechlorid mit Glykol (V.). — Bei allmählichem Eintragen von 15,5 g Succinylechlorid, gelöst in 80 ccm Benzol, in das gelinde erwärmte Gemisch aus Dinatriumglykolat und 50 ccm Benzol (V.). — Entsteht neben anderen Verbindungen bei 35-stdg. Erwärmen auf 100° von 4,8 g Bernsteinsäurebis- $\beta$ -Chloräthylester mit 6,6 g bernsteinsaurem Silber (V., *A.* 280, 200). — Beim Behandeln von Fumarsäure- oder Maleinsäure-Aethylenester, gelöst in Eisessig, mit Natriumamalgam in der Wärme. — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 88—90°.  $D^{17}$ : 1,345. Leicht löslich in  $CHCl_3$ , schwer in kaltem Alkohol und  $CCl_4$ , unlöslich in Aether, Ligroin und  $CS_2$ . Destillirt auch im Vacuum unter Zersetzung. Liefert beim Erhitzen mit HBr Aethylenbromid. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entsteht Succinylbernsteinsäureäthylester.

\* **Succinin**  $C_7H_{10}O_5$  (*S. 656, Z. 15 v. u.*). Dasselbe (?) Succinin  $\begin{matrix} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \\ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH(OH)$

entsteht aus Natriumsuccinat und 1,3-Dichlorpropanol(2) (OTTO, *Bulet.* 2, 133). — Syrup. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser u. s. w., leicht in Alkalien.

**Succinylglykolsäure**  $C_8H_{10}O_8 = \begin{matrix} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$  · **Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 =$

$C_6H_5O_8 \cdot (C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Eintragen unter Erwärmen von 28 g Bernsteinsäure in 54 g Diazoessigeste (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 361). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in heissem Aether und Alkohol.

\* **Bernsteinsäureäthylesterchlorid**  $C_6H_9O_3Cl = C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$  (*S. 657*). *B.* Durch Einwirkung von  $PCl_3$  auf Bernsteinsäuremonoäthylester (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 645). — Oel.  $K_{p_{45}}$ : 115° unter theilweiser Zersetzung in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthyl. Liefert mit Zinkmethyl Lävulinsäureäthylester (BL., *Bl.* [3] 21, 647).

*S. 657, Z. 9 v. o. statt: „B. 25, 2447“ lies: „B. 25, 2748“.*

\* **Bernsteinsäurechlorid, Succinylechlorid**  $C_4H_4O_2Cl_2$  (*S. 657*). Zur Constitution vgl. VORLÄNDER, *B.* 30, 2268 Anm. — Schmelzp.: 16—17° (V., *A.* 280, 183). Siedet nicht unzerlegt an der Luft.  $K_{p_{25}}$ : 103—104°.

\* **Bernsteinsäureanhydrid**  $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} \cdot CH_2 \cdot CO \\ \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} > O$  (*S. 657*). *B.* Entsteht beim

Schütteln einer Lösung von bernsteinsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* 26 II, 482). — *Darst.*: Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Bernsteinsäure bei 50° (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 643). {Zur Reinigung krystallisirt man das Anhydrid aus  $CHCl_3$  um (ANSCHÜTZ, NEERT, *G.* 26 I, 77). —  $D^{20}_4$ : 1,10357. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 134. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht Butyrolacton. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Succinursäure und dann Succinimid. Beim Erhitzen mit Thio-carbanilid auf 150° werden Succinanil, COS und Anilin gebildet (DUNLAP, *Am.* 18, 340). Vereinigt sich mit m-Amidophenolen zu Succineinfarbstoffen, die den Rhodaminen verwandt sind (FR. BAYER & Co., D.R.P. 51983, *Frdl.* II, 86).

**Succinylperoxyd**  $C_4H_4O_4$ . *B.* Beim Schütteln unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Natriumsuperoxydhydrat, gelöst in Eiswasser (+ wenig  $H_2O_2$ ) (VANINO, THIELE, *B.* 29, 1724). — Krystallinisch. Explodirt heftig, langsam erhitzt, bei 120°, rasch erhitzt unter 100°. Explodirt beim Reiben und beim Uebergiessen mit Anilin oder Vitriolöl. Unlöslich in Alkohol u. s. w. — Bleicht Indigo, entfärbt  $KMnO_4$ . Mit Phenylhydrazin, gelöst in Aether, oder mit alkoholischem  $NH_3$  entsteht Succinimid.

**Monohalogenbernsteinsäuren.** Active Monohalogenbernsteinsäuren geben durch Umsetzung mit Wasser, Silberoxyd oder Silbersalzen,  $Tl(OH)$ ,  $HgO$ ,  $Hg_2O$  oder  $PdO$  Aepfelsäure gleicher, dagegen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge oder anderen Alkalien, Barytwasser,  $CuO$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$  Aepfelsäure entgegengesetzter Drehungsrichtung (WALDEN, *B.* 30, 3146; 32, 1833). Zur Theorie dieser Processe vgl. W., *Ac.* 30, 656; *C.* 1899 I, 91; *B.* 32, 1850.

**Chlorbernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Cl = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . a) \**Inactive Säure* (*S. 657*).  $D$ : 1,679. Affinitätsconstante  $K$ : 0,294. 2,3 ccm der Lösung in Wasser halten bei 20° 1 g (WALDEN, *B.* 29, 1699).

\* Dimethylester  $C_6H_8O_4Cl = C_4H_8ClO_4(CH_3)_2$  (S. 658). 1) Aus inactiver Chlorbernsteinsäure:  $D^{20}_4: 1,2500$ . 2) Durch Mischen gleicher Theile des Rechts- und Links-Isomeren. —  $D^{20}_4: 1,2506$  (WALDEN, *Z.* 30, 512; C. 1898 II, 917).<sup>1)</sup>

Di-1-Amylester  $C_{14}H_{26}O_4Cl = C_4H_8ClO_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{22}: 187-188^0$  (i. D.).  $D^{20}_4: 1,0314$ .  $n_D^{20}: 1,4430$ .  $[\alpha]_D: +3,75^0$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 576; *Z.* 30, 511; C. 1898 II, 917).

b) **Rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure**, in Bezug auf die Aepfelsäuren als **l-Chlorbernsteinsäure** zu bezeichnen (vgl. WALDEN, B. 32, 1853). B. Beim Behandeln von 1 Thl. l-Aepfelsäure in Gegenwart von  $CHCl_3$  mit 5 Thln.  $PCl_5$  (W., B. 26, 215). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $176^0$  (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. 4,5 ccm der Lösung in Wasser halten 1 g (W., B. 29, 1699). D: 1,687. Affinitätsconstante K: 0,294 (W.). Für die Lösung in Wasser ist bei c: 6,66  $[\alpha]_D: +20,27^0$  (W., *Ph. Ch.* 17, 253).

Dimethylester  $C_6H_8O_4Cl = C_4H_8ClO_4(CH_3)_2$ . B. Aus dem Säurechlorid und Methylalkohol. Aus der Säure,  $CH_3OH$  und HCl-Gas. Aus Aepfelsäuredimethylester und  $PCl_5$  in  $CHCl_3$ -Lösung (WALDEN, *Z.* 30, 507; C. 1898 II, 917). — *Darst.* Man trägt allmählich 75 g  $PCl_5$  in die Lösung von 52 g Aepfelsäuredimethylester ein und erwärmt schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $65^0$  (W., B. 28, 1290). —  $Kp_{10-12}: 110-112^0$ .  $D^{20}_4: 1,2513$ .  $[\alpha]_D^{20}: +41,96^0$ .  $[\alpha]_D^{100}$  ist bedeutend niedriger als  $41,96^0$  (W., *Ph. Ch.* 17, 253; *Z.* 30, 507; C. 1898 II, 917).

Diäthylester  $C_8H_{13}O_4Cl = C_4H_8ClO_4(C_2H_5)_2$ . B. Beim Sättigen mit HCl-Gas von 70 g der Säure und 100 g absolutem Alkohol (WALDEN). —  $Kp_{15}: 131^0$  (i. D.).  $[\alpha]_D: +27,5^0$ .  $n_D^{20}: 1,4372$  (W., *Z.* 30, 508; C. 1898 II, 917).

Dipropylester  $C_{10}H_{17}O_4Cl = C_4H_8ClO_4(C_3H_7)_2$ . B. Aus Aepfelsäuredipropylester und  $PCl_5$  in  $CHCl_3$ -Lösung (WALDEN, *Z.* 30, 509; C. 1898 II, 917). —  $Kp_{20}: 148^0$ .  $D^{20}_4: 1,0925$ .  $n_D^{20}: 1,4412$ .  $[\alpha]_D: +25,63^0$ .

Diisobutylester  $C_{12}H_{21}O_4Cl = C_4H_8ClO_4(C_4H_9)_2$ . B. Aus Aepfelsäurediisobutylester und  $PCl_5$  in  $CHCl_3$ -Lösung (WALDEN, *Z.* 30, 509; C. 1898 II, 917). —  $Kp_{17}: 162-164^0$ .  $D^{20}_4: 1,0524$ .  $n_D^{20}: 1,4403$ .  $[\alpha]_D: +21,57^0$ .

Diamylester  $C_{14}H_{25}O_4Cl = \begin{matrix} CHCl.COO.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5) \\ CH_2.COO.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5) \end{matrix}$ . a) Ester des inactiven Methyläthylcarbinols. B. Aus dem Säurechlorid und i-Amylalkohol. Aus den Componenten und HCl-Gas (W., *Z.* 30, 509; C. 1898 II, 917). —  $Kp_{25}: 190^0$ .  $[\alpha]_D: +21,56^0$ .

b) Ester des l-Amylalkohols (aus l-Amylalkohol  $[\alpha]_D: 4,7^0$ ) (W., *Z.* 30, 510; C. 1898 II, 917). —  $Kp_{22}: 187^0$ .  $D^{20}_4: 1,0305$ .  $n_D^{20}: 1,4436$ .  $[\alpha]_D: +25,15^0$ .

Chlorid  $C_4H_8O_3Cl_3 = (COCl).CHCl.CH_2.COCl$ .  $Kp_{11}: 91-93^0$ .  $[\alpha]_D: +29,53$  (W.).

Anhydrid  $C_4H_8O_3Cl = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHCl.CO \end{matrix} >O$ . B. Beim Destilliren von 17 g der Säure mit 17 g  $P_2O_5$  im Vacuum (W., B. 28, 1289). — Existirt in zwei Modificationen: einer flüssigen und einer festen, welche aus ersterer nach monatelangem Stehen entsteht (W., *Z.* 30, 506; C. 1898 II, 917). Für die Lösung in Essigester ist, bei  $c = 10$ ,  $[\alpha]_D: +30,85^0$ ; bei  $c = 20$   $[\alpha]_D: +21,12^0$ .

c) **Linksdrehende Chlorbernsteinsäure**, in Bezug auf die Aepfelsäuren als **d-Chlorbernsteinsäure** zu bezeichnen (vgl. W., B. 32, 1855). B. Entsteht neben Fumarsäure durch Einleiten von NOCl in eine Lösung von 1 Thl. l-Asparagin in 3 Thln. conc. Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Kochen (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 492; TILDEN, MARSHALL, *Soc.* 67, 494). — *Darst.* Man leitet 4 Stunden lang unter Kühlung Chlor und NO in die, in der Kälte mit Chlor gesättigte Lösung von 36 g Asparaginsäure in 35 ccm conc. Salzsäure + 35 ccm Wasser ein und extrahirt das Product mit absolutem Aether (WALDEN, B. 29, 134). — Kurze Prismen. Schmelzp.:  $176^0$ . D: 1,687. Affinitätsconstante K: 0,294. 4,6 ccm der Lösung halten 1 g (W., B. 29, 1690). Für die Lösung in Wasser von 9,3 g zu 100 ccm, bei  $t: 19^0$ , ist  $[\alpha]_D: -19,67^0$ . — Ag. Ä. Niederschlag.

Dimethylester  $C_6H_8O_4Cl = C_4H_8ClO_4(CH_3)_2$ . B. Aus den Componenten und HCl-Gas (W., *Z.* 30, 512; C. 1898 II, 917). —  $Kp_{10-12}: 110-112^0$ .  $D^{20}_4: 1,2501$ .  $[\alpha]_D: -42,32^0$  (W.).  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, C. r. 124, 196.

Dichlorbernsteinsäuren  $C_4H_4O_4Cl_2$ . a) **2,3-Dichlorbernsteinsäure**  $CO_2H.CHCl.CHCl.CO_2H$ . B. Beim Schüttele des Chlorids (s. S. 286) mit kaltem Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 394). — *Darst.* Man leitet unter Kühlung (mit fester  $CO_2$  und Aether) überschüssiges Chlor in ein Gemisch aus 10 g Fumarsäure und 5 g Eis ein und stellt dann das nun zugeschmolzene Rohr auf 3-4 Tage unter Umschütteln an die Sonne (KIRCHHOFF, A. 280, 211). — Sechsseitige, glänzende Prismen. Schmelzp.:  $215^0$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Aether, Alkohol, Aceton

und  $\text{CHCl}_3$ . Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorfumar säure. Zerfällt beim Kochen mit Natriumacetat und etwas Essigsäure in  $\text{HCl}$  und Chlormaleinsäure. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes entsteht Chlormaleinsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $150^\circ$  entsteht Chlormaleinsäureanhydrid. Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser werden Traubensäure und inactive Weinsäure gebildet (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 335). — Salze: KIRCHHOFF, *A.* 280, 212. —  $\text{Ca}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Sr}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Zn}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Cd}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Amorpher Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Prismen. Schmelztp.:  $31,5-32^\circ$  (K.). Sehr leicht löslich in Holzgeist und Aether.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei Einwirkung von  $\text{ClOH}$  auf Aethylfumarat (HENRY, *C.* 1898 II, 663). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelztp.:  $57^\circ$  (II.);  $61,75-62^\circ$  (KIRCHHOFF). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Flüchtlich mit Wasserdampf.

Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{COCl}.\text{CHCl}.\text{CHCl}.\text{COCl}$ . B. Man lässt Fumar säurechlorid unter Kühlung mit einer  $10\%$ -igen Lösung von Chlor in  $\text{CCl}_4$  im Sonnenlicht stehen (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 394). — Oel.  $\text{Kp}_{45}$ :  $105-106^\circ$ .  $\text{Kp}_{22}$ :  $85-86^\circ$ .

b) *Allo-2,3-Dichlorbernsteinsäure*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CHCl}.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus dem Anhydrid (s. u.) und Wasser bei  $0^\circ$  (M., T., *J. pr.* [2] 46, 393). — Grosse Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $170^\circ$ . Leicht löslich in Aether, äusserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Chlorfumar säure. — Salze: VON DER RIET, *A.* 280, 219. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Triklone Prismen. Zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln und Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Äusserst leicht löslich in Wasser. —  $\text{Sr}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Löslich in ca. 15 Thln. Wasser. —  $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Äusserst leicht löslich in Wasser. Alkohol füllt aus der wässrigen Lösung das Salz  $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln und Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Wetzsteinartige, blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Unbeständiges Oel (VAN DER RIET).

Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = \begin{matrix} \text{CHCl}.\text{CO} \\ \text{CHCl}.\text{CO} \end{matrix} \text{O}$ . B. Man lässt Maleinsäureanhydrid unter Kühlung mit einer  $10\%$ -igen Lösung von Chlor in  $\text{CCl}_4$  im Sonnenlichte stehen (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 392). Bei mehrstündigem Stehen von 15 g Maleinsäureanhydrid mit 22 g flüssigem, wasserfreiem Chlor im Rohr an der Sonne (VAN DER RIET). — Silberglänzende Krystalle. Schmelztp.:  $95^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation in  $\text{HCl}$  und Chlormaleinsäureanhydrid.

Trichlorbernsteinsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_3 = \text{CO}_2\text{H}.\text{CHCl}.\text{CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von 20 g Chlormaleinsäure mit 10 ccm Wasser und 30 g flüssigem Chlor, im Rohr unter Eiskühlung, am Sonnenlicht (v. d. R., *A.* 280, 230). Man extrahirt mit Aether. — Krystallinisch. Äusserst leicht löslich in Wasser. Die Salze sind, ausser dem Blei- und dem Silbersalz, äusserst leicht löslich in Wasser.

Brombernsteinsäuren  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Br} = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$ . a) \* *Inactive Säure* (S. 658). Schmelztp.:  $160-161^\circ$ . D: 2,073. Affinitätsconstante K: 0,268 (WALDEN, *B.* 29, 1699). Elektrische Leitfähigkeit: W., *Ph. Ch.* 8, 479. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser entsteht zunächst Aepfelsäure (TANATAR, *A.* 273, 39).

S. 658, Z. 30 v. o. statt: „erhitzt man zum Kochen und tröpfelt es dann in Wasser“ lies: „tröpfelt man in kochendes Wasser“.

S. 658, Z. 32 v. o. statt: „möglichst siedendem“ lies: „möglichst wenig siedendem“.

b) *Rechtsdrehende Brombernsteinsäure*, in Bezug auf die Aepfelsäuren als *l-Brombernsteinsäure* zu bezeichnen, vgl. WALDEN, *B.* 32, 1855. Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Man trägt allmählich 115 g  $\text{PBr}_5$  in die Lösung von 40 g Aepfelsäuredimethylester in 200 g  $\text{CHCl}_3$  ein und erwärmt nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $68^\circ$  (W., *B.* 28, 1291). —  $\text{Kp}_{23}$ :  $129^\circ$  (i. D.).  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,5050.  $[\alpha]_D$ :  $+50,83^\circ$  (W., *Ph. Ch.* 17, 260; *B.* 28, 2771). Zeigt Autoracemisirung.  $[\alpha]_D$  sank in 4 Jahren von  $+50,83^\circ$  auf  $+36,6^\circ$  (W., *B.* 31, 1417). Uebergang in Aepfelsäure s. S. 284, Z. 9-4 v. u.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus 32 g Aepfelsäurediäthylester, gelöst in 85 g  $\text{CHCl}_3$  und 78 g  $\text{PBr}_5$  (W.). — Flüssig.  $\text{Kp}_{28-30}$ :  $143^\circ$  (i. D.).  $[\alpha]_D$ :  $+40,96^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{20}$ : 1,3550 (W., *Ph. Ch.* 17, 257). Zeigt Autoracemisirung.  $[\alpha]_D$  sank in 4 Jahren von  $+40,96^\circ$  auf  $+9,0^\circ$  (W., *B.* 31, 1418).

Dipropylester  $C_6H_{17}O_4Br = C_4H_9BrO_4(C_2H_5)_2$ .  $K_{p18}$ : 153—154°.  $D_{20}^{20}$ : 1,3010.  $n_D^{20}$ : 1,4592 (W., *Z.* 30, 514).

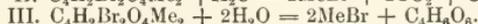
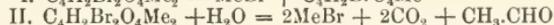
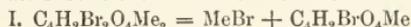
Diisopropylester  $C_{10}H_{17}O_4Br$ . Zeigt Autoracemisierung.  $\alpha_D$  für 1 = 100 mm sank in 4 Jahren von +1,2° auf 0 (W., *B.* 31, 1418).

Diisobutylester  $C_{12}H_{23}O_4Br = C_4H_9BrO_4(C_3H_7)_2$ .  $K_{p16}$ : 168° (starke Zersetzung).  $D_{20}^{20}$ : 1,2394.  $[\alpha]_D$ : +23,56° (W., *Z.* 30, 514; *C.* 1898 II, 917).

c) *Links-drehende Brombernsteinsäure*, in Bezug auf die Aepfelsäuren als *d-Brombernsteinsäure* zu bezeichnen (vgl. W., *B.* 32, 1855). *B.* Entsteht neben inactiver Brombernsteinsäure beim Behandeln von 1-2-Bromsuccinamid(4)-Säure(1) mit NOBr (W., *B.* 28, 2770). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 30 g Asparaginsäure in 20 g Vitriolöl und 50 cem Wasser mit der conc. Lösung von 35 g KBr, fügt nach 2 Stunden 15 g Brom hinzu und leitet 4 Stunden lang unter Kühlung NO ein (W., *B.* 29, 134). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). *D*: 2,093. Affinitätskonstante *K*: 0,268. 6,3 cem der Lösung in Wasser halten 1 g (W., *B.* 29, 1699). Für die Lösung in Essigäther ist, bei *c*: 4—6,  $[\alpha]_D$ : —72,65°. Leicht löslich in Wasser, schwerer als die *i*-Säure. Liefert durch Einwirkung von Ammoniak in methylalkoholischer Lösung *d*-Aminobrombernsteinsäure, welche durch Kochen mit Barytwasser in *d*-Aepfelsäure übergeht (WALDEN, LUTZ, *B.* 30, 2795). Directer Uebergang in Aepfelsäure s. S. 284, Z. 9—4 v. u.

Dimethylester  $C_8H_9O_4Br = C_4H_3BrO_4(CH_3)_2$ .  $K_{p22}$ : 130°.  $[\alpha]_D$ : —46° (W.).

Dibrombernsteinsäuren  $C_4H_4O_4Br_2$ . a) \* *s-Säure*, 2,3-Säure  $CO_2H.CHBBr.CO_2H$  (*S.* 655). *B.* Aus Fumarsäure und Brom (+ wenig Wasser) am Sonnenlicht (KIRCHHOFF, *A.* 280, 209). Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Isodibrombernsteinsäure (s. u.) mit 4 Thln. conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 324). — *Darst.* Man erhitzt im geschlossenen Gefäß Fumarsäure mit etwas über 2 Mol.-Gew Brom und Eisessig (2 Vol. auf 1 Vol. Brom) 7 Stunden lang auf 100° (M., *J. pr.* [2] 52, 295). — Schmelzp.: 255—256° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (M., *B.* 28, 1631). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 479. Beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder Kali, Baryt, Kalk) erfolgt glatte Zerlegung in HBr und Acetylendicarbonsäure; wendet man eine sehr conc. Natronlauge an, so entsteht daneben etwas Propargylsäure (LOSSEN, *A.* 272, 129). Bei der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure oder der Isodibrombernsteinsäure (vgl. letztere unten sub b) oder ihrer neutralen Na-, K-, Ba oder Ca-Salze durch Wasser bei Siedehitze treten neben einander die folgenden Reactionen ein:



Die Reaction I führt von der Dibrombernsteinsäure zur Brommaleinsäure, von der Isodibrombernsteinsäure zur Bromfumarsäure. Die nach der Reaction III entstehende Dioxymaleinsäure  $C_4H_4O_6$  ist stets ein Gemenge von Traubensäure und von Mesoweiensäure; aus Dibrombernsteinsäure entsteht indessen vorwiegend Mesoweiensäure, aus Isodibrombernsteinsäure vorwiegend Traubensäure. Unter gleichen Bedingungen zersetzt sich die Isodibrombernsteinsäure rascher als die Dibrombernsteinsäure (LOSSEN, RIEBENSAAH, *A.* 292, 298; L., REISCH, *A.* 300, 1). Beim Erhitzen mit  $PCl_5$  entsteht Brommaleinsäureanhydrid. Beim Behandeln des Dimethylesters mit Malonsäuremethylester und Natriumalkoholat entstehen s Aethantetracarbonsäuremethylester, *cis*-1,2-*trans*-1,3-Trimethylen-tetracarbonsäuremethylester und *cis*-1,2,3-*trans*-1-Trimethylen-tetracarbonsäuremethylester(?) (BUCHNER, WITTER, *A.* 284, 225).

\* Diäthylester  $C_8H_{12}O_4Br_2 = C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$  (*S.* 659). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Acetylendicarbonsäure-Diäthylester und Aethoxymaleinsäureester.

Aethylenester  $(C_6H_8O_4Br_2)_2 = (C_4H_2Br_2O_4.C_2H_2)_2$ . *B.* Beim Eintragen von 16 g Brom in die abgekühlte Lösung von 7 g Fumarsäureäthylenester in 250 g heissem Aethylenbromid (VORLÄNDER, *A.* 280, 190). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 96°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

\* Chlorid  $C_4H_2O_4Cl_2Br_2$  (*S.* 659). *B.* Man stellt ein Gemisch aus Fumarsäurechlorid, etwas über 1 Mol.-Gew. Brom und  $CCl_4$  (1 Vol. auf 1 Vol. Brom) unter Wasserkühlung an die Sonne (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 295). —  $K_{p16}$ : 113° (M.).

b) \* *Isodibrombernsteinsäure* (*S.* 660). *B.* Beim Erwärmen auf ca. 53° von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom (KIRCHHOFF, *A.* 280, 207). — Schmelzp.: 166—167° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 293). Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspähnen entsteht Fumarsäure. Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht Dibrombernsteinsäure. Zerfällt, wie *s*-Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder Kalilauge) in HBr und Acetylendicarbonsäure. Zersetzung der freien Säure und ihrer neutralen Salze durch siedendes Wasser s. oben bei Dibrombernsteinsäure (sub a). —  $Ca.C_4H_2O_4Br_2 + 3H_2O$ . Tafeln (K., *A.* 280, 208).

\* Anhydrid  $C_4H_2O_8Br_2$  (S. 660). *B.* Beim Erwärmen auf ca.  $53^\circ$  von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom (K., A. 230, 207). — *Darst.* Mau übergießt Maleinsäureanhydrid mit wenig  $CHCl_3$ , fügt 1 Mol.-Gew. Brom hinzu und stellt (unter Wasserkühlung) an die Sonne (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 293).

Chlorbrombernsteinsäure  $C_4H_4O_4ClBr = CO_2H.CHBr.CHCl.CO_2H$ . a) *Maleinoide Form.* *B.* Aus dem Anhydrid durch Wasser (WALDEN, *B.* 30, 2887). Durch Sättigung der Lösung von Brommaleinsäurealdoxim (S. 192) in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit  $HCl$ -Gas (HILL, ALLEN, *Ann.* 19, 659). — Durchsichtige, rechtwinkelig abgestumpfte Prismen, die sich von  $170^\circ$  ab ohne zu schmelzen zersetzen (H., A.). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $165^\circ$  (WALDEN). Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Destillation über  $P_2O_5$  in Chlormaleinsäureanhydrid, durch dauerndes Kochen mit Wasser in Chlorfumarsäure, durch rauchende Salzsäure in fumaröide Chlorbrombernsteinsäure verwandelt.

Diäthylester  $C_8H_{12}O_4ClBr = C_4H_2ClBrO_4(C_2H_5)_2$ . Oelige Flüssigkeit (WALDEN, *B.* 30, 2888).

Anhydrid  $C_4H_2O_8ClBr = \begin{matrix} CHCl.CO \\ >O \\ CHBr.CO \end{matrix}$ . *B.* Aus Maleinsäureanhydrid und Chlorbrom in Chloroformlösung im Sonnenlichte (W., *B.* 30, 2887). — Körnige Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.:  $78^\circ$ .

b) *Fumaröide Form.* *Darst.* Man erwärmt 10 g Chlorfumarsäure mit 36 g HBr-Eisessig-Lösung (sp. Gew.: 1,3) auf  $125^\circ$  bis zur Lösung und dann noch 2 Stunden auf  $135$ — $140^\circ$  (W., *B.* 30, 2884). — Krystalle (aus verd.  $HCl$ ). Schmelzp.:  $235$ — $237^\circ$ . Wird durch Destillation über  $P_2O_5$  in Chlormaleinsäure, durch Erhitzen mit methylalkoholischem  $KOH$  in Traubensäure und Mesoweinsäure verwandelt.

Diäthylester  $C_8H_{12}O_4ClBr = C_4H_2ClBrO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der Säure, Alkohol und conc. Schwefelsäure. Aus Chlorfumarsäureester und HBr in Eisessiglösung (W., *B.* 30, 2885). — Krystalle (aus Alkohol). Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $59$ — $60^\circ$ .

\* Jodbernsteinsäure  $C_4H_2O_4J$  (S. 660). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen im Rohr von Bernsteinsäure mit Jod und  $HgO$  (BRUNNER, CHUARD, *B.* 30, 200). Bei 24-stdg. Stehen unter Umrühren von 3,9 g Brombernsteinsäure, gelöst in absolutem Alkohol, mit 3,3 g  $KJ$  (B., C.).

\* Diisonitrobernsteinsäure  $C_4H_4O_6N_2$  (S. 662). b) \*  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure (*syn-Dioxyweinsäuredioxim*)  $CO_2H.C \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} C.CO_2H$  (S. 662). Diäthyl-

ester  $C_8H_{12}O_6N_2 = \begin{matrix} HO.N:C.COOC_2H_5 \\ HO.N:C.COOC_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Durch Einwirkung von Jodäthyl auf trockenes  $\beta\beta$ -dioximidobernsteinsäures  $Ag$  oder von Hydroxylamin auf Dioxobernsteinsäureester (BECKH, *B.* 30, 154). — Weisse Krystalle (aus Aether oder Aether + Petroleumäther). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Unlöslich in  $CHCl_3$ , Benzol, Ligroin, Petroleumäther; löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Wird von  $N_2O_3$  zu Glyoximhyperoxydicarbon-säureester oxydirt.

Glyoximhyperoxydicarbon-säureester  $C_8H_{10}O_6N_2 = \begin{matrix} O.N:C.COOC_2H_5 \\ O.N:C.COOC_2H_5 \end{matrix}$ . *Siehe Hptv.*

*Bd. I, S. 493 Z. 1 v. o. und Spl. dazu.*

2) \* *Isobernsteinsäure, Methyl-Propandisäure*  $CH_3.CH(CO_2H)_2$  (S. 662). *Darst.* Man kocht 50 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (1 Mol.-Gew.) mit 50 g Cyankalium (von 96—98%) und 50 cc Alkohol (von 50 Vol.%) 15 Stunden lang, fügt darauf 3 Mol.-Gew. Kallilauge hinzu, kocht bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, neutralisirt mit  $HCl$  und dampft zur Trockne ein. Den mit rauchender Salzsäure übersättigten Rückstand schüttelt man mit Aether aus. Den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstand presst man zwischen Thonplatten, löst ihn in Wasser und fällt die Lösung mit Bleiacetat. Man leitet, ohne zu filtriren,  $H_2S$  ein, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Exsiccator (PUSCH, *Ar.* 232, 188; vgl. } BYK, *J. pr.* [2] 1, 19). — Schmelzp.:  $120$ — $121^\circ$  (ohne  $CO_2$ -Entwicklung) (SALZER, *J. pr.* [2] 57, 503). Schmelzp.:  $135^\circ$  (W. WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* 27, 797). 100 cc wässriger Lösung enthalten bei  $0^\circ$ : 44,3, bei  $25^\circ$ : 67,9 und bei  $50^\circ$ : 91,5 Thle. Methylmalonsäure (MASSOL, LAMOUROUX, *C. r.* 128, 1000). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Neutralisationswärme: *M.*, *A. ch.* [7] 1, 201. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Molekulare Verbrennungswärme: STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 114. Elektrolyse: PETERSEN, *C.* 1897 II, 519. Das Kaliumsalz des Monoäthylesters liefert bei der Elektrolyse die Diäthylester zweier *s*-Dimethylbernsteinsäuren. Aus Natrium-Methylmalonsäuredimethylester und Chlormalonsäuredimethyl-

ester entstehen  $\alpha$ -Aethantetracarbonsäureester, Diarbintracarbonsäureester und Mesoxal-säureester (BISCHOFF, B. 29, 1505). Aus Natrium-Methylmalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester entstehen: der Hexamethylester der 2,3,3,4-Tetramethyl-säure-Pentandisäure und wenig des Esters ( $CH_3$ )<sub>2</sub>CH.C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (B.).

S. 662, Z. 6 v. u. statt: „352“ lies: „350“.

Die kalte, gesättigte Lösung des Na-Salzes der Isobernsteinsäure giebt mit FeCl<sub>3</sub> sofort einen Niederschlag, nach einiger Zeit aber eine braune, durchsichtige Gallerte; in der Hitze werden auch verdünnte Lösungen von FeCl<sub>3</sub> gefällt (WAGNER, Mitth. aus der Fabrik C. A. F. KAHLBAUM). — Salze: PUSCH, Ar. 232, 192. — NH<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. — \*K.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (MASOŁ, A. ch. [7] 1, 202). Hält kein H<sub>2</sub>O (PUSCH). — 3Ca.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Verliert bei 135° 1 Mol.-Gew. H<sub>2</sub>O, das an der Luft leicht wieder aufgenommen wird; das bei höherer Temperatur erhaltene wasserfreie Salz ist leicht löslich (SALZER, C. 1899 I, 162; J. pr. [2] 57, 503). — Ba(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>) + 3H<sub>2</sub>O. — Ba.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + 1½H<sub>2</sub>O (bei 100°). Mikroskopische, glänzende Prismen. Schwer löslich in Wasser (MARBURG, A. 294, 107). — \*Zn.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Hält 1H<sub>2</sub>O (P.). — \*Pb.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + ½H<sub>2</sub>O. — Cu.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Blaue monokline Krystalle (P.). — Cu.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + Cu(OH)<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O(?).

\* Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 663). B. Bei der Destillation von Methylalolessigsäurediäthylester (W. WISLICIUS, KIESEWETTER, B. 27, 796). — Liefert mit Äthylbromid (+ Natriumäthylat)  $\gamma$ -Bromäthylisobernsteinsäurediäthylester und wenig s-Dimethyldiarbinyladipinsäuretetraäthylester.

Chlorisobernsteinsäure C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl = CH<sub>3</sub>.CCl(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. K<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl (bei 100°). Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 164).

\* Bromisobernsteinsäure C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br = CH<sub>3</sub>.CBr(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (S. 663). Schmelzpt.: 118° bis 119° (TANATAR, A. 273, 41).

Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>BrO<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus 1 Mol.-Gew. Methylmalon-säurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Brom (RUHMANN, B. 26, 2356). — Kp<sub>15</sub>: 115—118°. D<sup>12</sup>: 1,3370. Liefert mit Natriummalonsäureester Diarbintracarbonsäuretetraäthylester.

$\alpha$ , $\beta$ -Dibromisobernsteinsäure, Bromomethyl-Brommalonsäure C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CBr(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Methylmalonsäureester in Chloroform durch Behandlung mit Brom (HAWORTH, PERKIN, Soc. 73, 342; KOPPE, C. 1898 II, 1169). — Oel. Kp<sub>5</sub>: 130—140° (unter geringer Zersetzung) (K.).

$\beta$ -Oximidoisobernsteinsäure, 2-Methylsäure-Propanoxim (3)-Säure(I) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N = HO:CH.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Anhydrid, Isoxazolone- $\beta$ -Carbonsäure C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N =  $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} & \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} & \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ .

Aethylester C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Aethoxymethylmalonsäure-äthylester und Hydroxylamin (CLAISEN, HAASE, B. 30, 1481; A. 297, 81). Aus Na-Dicarboxylglutaconsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung (RUHMANN, B. 30, 1085, 2031). — Farblose Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzpt. (langsam erhitzt): 160—165°, (schnell erhitzt): ca. 183—185° (unter Zersetzung) (C., H.). Reagirt sauer. Löst sich in verdünnten, kalten Alkalien und Kaliumacetat unter Bildung von Salzen. Zersetzt Soda. Beim Kochen mit KOH tritt Zersetzung in Malonsäure, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und Alkohol ein. Wird von FeCl<sub>3</sub> tiefroth gefärbt. — Salze: NH<sub>4</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N. Lange Nadeln (aus Wasser). — Ag.C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Lichtbeständig.

N-Methyläther des Aethylesters C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N =  $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Aus dem

Silbersalz des Isoxazolonecarbonsäure-Aethylesters mittels Methyljodid (CLAISEN, HAASE, A. 297, 84; RUHMANN, B. 30, 1086). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 96—97°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Alkali. Giebt beim Kochen mit KOH Malonsäure, Methylamin, CO<sub>2</sub> und Alkohol. Wird von FeCl<sub>3</sub> nicht gefärbt. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

N-Aethyläther des Aethylesters C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus dem Silbersalz des Aethylesters mittels Jodäthyl (C., H., A. 297, 83). — Weisse Nadeln (aus wenig Methylalkohol nach Zusatz von Wasser bis zur Trübung). Schmelzpt.: 46°. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit conc. Alkalien in Kohlensäure, Malon-säure und Aethylamin.

3) \* Oxyacetessigsäure, Butanon(3)-ol(4)-Säure(I) CH<sub>2</sub>(OH).CO.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 665). Anhydrid, Tetronsäure C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> =  $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ . B. Beim Eintragen unter Einleiten von CO<sub>2</sub> von 400 g Natriumamalgam (von 4%) (zu je 50 g) in die kalte, conc.

Lösung von 30 g Bromtetrensäure (s. u.) in Sodalösung (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 234). Man versetzt nach 4—5 Stunden mit überschüssiger Schwefelsäure von 50% und schüttelt sofort 20—25 Mal mit Aether aus. — Glänzende Tafeln (aus Alkohol und Ligroin). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelroth gefärbt. Verbindet sich mit  $\text{NaNO}_2$  zu oximidotetraurem Natrium. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen mit Wasser, entsteht Anhydrotetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Mit Brom (+  $\text{CHCl}_3$ ) entsteht Bromtetrensäure, bei Gegenwart von Wasser aber Dibromtetrensäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser. Verliert leicht  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Anhydrotetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei 1—2-wöchentlichem Stehen oder rascher beim Erwärmen einer conc. wässrigen Lösung von Tetrensäure (W., SCH., A. 291, 251). — Nadelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 263° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Bromtetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Br} = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ . B. Bei 2—3-stdg. Erhitzen unter

30—40 mm Druck von 500 g Dibromacetessigester auf 125° (W., SCH., A. 291, 231). Man wäscht das ausgeschiedene Product mit Benzol. — Aus Tetrensäure und Brom (+  $\text{CHCl}_3$ ) (W., SCH., A. 291, 237). — Nadelchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 183° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, schwer in Ligroin,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Wird durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelroth gefärbt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam (+ Soda) entstehen Tetronsäure, Anhydrotetrensäure und eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Mit Brom (+ Wasser) entsteht Dibromtetrensäure. Mit  $\text{NaNO}_2$  entstehen Oximidotetrensäure, Dibromtetrensäure, Oxalsäure und Blausäure. Mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (+ Eisessig) entstehen Oxalsäure, Tribrommethylketol und Dibrommethylketol(?). —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}_3$ . Niederschlag. Nadeln (aus kochendem Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

Dibromtetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{Br}_2$ . B. Beim Schütteln von Tetrensäure, suspendirt in  $\text{CHCl}_3$ , mit Brom und wenig Wasser (W., SCH., A. 291, 238). Aus 1 Mol.-Gew. Bromtetrensäure, suspendirt in 2 Thln. kaltem Wasser und 2 Atom.-Gew. Brom (W., SCH.). — Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zersetzt rasch in  $\text{CO}_2$ , Tribrommethylketol, Bromtetrensäure und Dibrommethylketol (Schmelzp.: 90—92°(?)). Wird von conc. Ammoniak in Dibromacetamid und Glykolsäure zerlegt.

Oximidotetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N} = \begin{matrix} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ . B. Bei allmählichem Eintragen

von 1 Thl.  $\text{NaNO}_2$  in conc. wässriger Lösung in mit wenig Wasser übergossene Tetrensäure (1 Thl.) (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 244). Man versetzt nach 15 Minuten allmählich bei 0° mit Salzsäure von 12%, verjagt überschüssige  $\text{HNO}_2$  durch einen Luftstrom und schüttelt mit Aether aus. — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Bromtetrensäure und  $\text{NaNO}_2$  unter Kühlung (W., SCH.). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wenig beständig. Spaltet beim Kochen mit Wasser Blausäure ab. Beim Stehen mit verdünnter Salzsäure entstehen Dioximidobutyrolacton, Blausäure, Oxalsäure u. s. w.  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  erzeugt Dioximidobutyrolacton. — Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit tiefvioletter Farbe.

Dioximidobutyrolacton  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Ent-

steht neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Stehen einer salzsauren Lösung von Oximidotetrensäure (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 248). Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Oximidotetrensäure und  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  (W., SCHW.). — Glänzende Prismen und Rhomben. Schmelzp.: 178° (wasserfrei, unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser.

Nitrotetrensäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3(\text{NO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Tetrensäure und wasserfreier Salpetersäure (WOLFF, LÜTTINGHAUS). — Monoklin. Zersetzungspunkt: 184°.  $D^{15.5}$ : 1,684 (EPPLER, Z. Kr. 30, 143). — Ca-Salz. Enthält Krystallwasser. Monoklin.  $D^{23}$ : 1,745. — Sr-Salz. Enthält Krystallwasser. Monoklin.  $D^{30}$ : 2,043. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Wahrscheinlich monoklin.  $D^{17}$ : 2,147.

#### 4. \*Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (S. 663—669).

1) \*Brenzweinsäure, Methylbutandisäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (S. 663). B. Aus  $\beta$ -Cyanbuttersäure und Kali (BRETT, KALLEN, A. 293, 350). — Neutralisationswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 205. 100 Thle. kaltes  $\text{CHCl}_3$  lösen 0,35 Thle. Säure (HUELT, B. 26,

1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. Beim Behandeln des Diäthylesters mit Benzophenon (und Natriumäthylat) entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Diphenylitaconsäure. — \*  $K_2C_6H_7O_4$ . Hält  $1H_2O$  (MASSOL).

Brenzweinsäure lässt sich durch Krystallisieren der sauren Strychninsalze in zwei optisch active Säuren zerlegen. Für die Säure aus dem schwerer löslichen Salz ist  $[\alpha]_D^{22}$ :  $9,89^\circ$  in wässriger Lösung (LADENBURG, *B.* **28**, 1170; **29**, 1254). Versuch zur Activierung durch Veresterung des Silbersalzes mit einer ungenügenden Menge l-Amyl-jodid: WALDEN, *B.* **32**, 2704.

**o-Methylester**  $C_6H_{10}O_4 = C_5H_7O_4.CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Brenzweinsäureanhydrid mit Holzgeist (BRÜHL, *B.* **26**, 338). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Brenzweinsäureanhydrid in Holzgeist (B.). — Dickes Oel. Kp:  $153-153,5^\circ$ . Brechungsvermögen: BRÜHL.

**Dimethylester**  $C_7H_{12}O_4 = C_5H_6O_4(CH_3)_2$ . Angenehm riechendes Oel. Unter  $-80^\circ$  glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp:  $197^\circ$  (i. D.). Kp<sub>22</sub>:  $101^\circ$  (BRÜHL, *B.* **26**, 338). Brechungsvermögen: BRÜHL.

**o-Aethylester**  $C_7H_{12}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$ . *B.* Wie bei dem o-Methylester (BRÜHL). — Dickes Oel. Kp<sub>22</sub>:  $160-161^\circ$ .

**Allo-Methyl-o-Aethylester**  $C_9H_{14}O_4 = CH_3.C_2H_5 < \begin{matrix} CO_2.CH_3 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. des o-Aethylesters in Holzgeist mit 1 Mol.-Gew.  $CH_3J$  und 1 Mol.-Gew.  $CH_3.ONa$  auf  $120-130^\circ$  (BRÜHL, *B.* **26**, 341). — Aetherisch riechendes Oel. Kp:  $198-199^\circ$ . Kp<sub>20</sub>:  $101-102^\circ$ . Brechungsvermögen: BRÜHL.

**o-Methyl-allo-Aethylester**. Lässt sich nicht aus dem o-Methylester,  $C_2H_5J$  und Alkoholat darstellen, hierbei entsteht der Diäthylester (BRÜHL).

\* **Diäthylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$  (S. 664). Unter  $-80^\circ$  glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp<sub>22</sub>:  $125^\circ$ . Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **26**, 338.

**Di-l-Amylester**  $C_{15}H_{22}O_4 = C_5H_6O_4(C_5H_{11})_2$ . Kp<sub>18</sub>:  $172^\circ$  (i. D.).  $D^{20}$ :  $0,9529$ .  $[\alpha]_D$ :  $+3,67^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 577).

\* **Anhydrid**  $C_5H_6O_3$  (S. 664). *B.* Durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193). Entsteht auch beim Schüttelein einer Lösung von brenzweinsäurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482). — Dicke Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $36^\circ$  (F., H.).  $D^{15,7}$ :  $1,23548$ . Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 134.  $D^{15,6}$ :  $1,2418$ .  $D^{50}$ :  $1,2176$ . Magnetisches Drehungsvermögen:  $4,76$  bei  $11,6^\circ$  (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht 2-Methylbutanolid (1,4)  $C_5H_8O_2$  (S. 226).

\* **Dichlorbrenzweinsäuren**  $C_5H_6O_4Cl_2$  (S. 665). b) \* **Citradichlorbrenzweinsäure**  $Cl.C \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$

$Cl.C \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$ . *Darst.* Man lässt Citraconsäureanhydrid mit einer 10%igen

Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlor in  $CCl_4$  im Sonnenlichte stehen, destillirt darauf den  $CCl_4$  ab und behandelt den Rückstand mit Wasser (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 384). — Krystallmasse (aus Benzol). Schmelzp.:  $119-120^\circ$  (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heissem. — Zerfällt bei der Destillation in Chlorcitraconsäureanhydrid, HCl und  $H_2O$ . Beim Kochen mit Wasser entstehen Propionaldehyd, Chlormethacrylsäure, Chlorcitraconsäure und Chlorcitraconsäureanhydrid. Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormesaconsäure. Beim Kochen mit Aetzbaryltösung entsteht Chlormesaconsäure.

c) **Mesadichlorbrenzweinsäure**  $Cl.C \begin{matrix} CO_2H \\ H \\ CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} Cl.Cl$ . *B.* Das Chlorid entsteht beim

Stehen von Mesaconsäurechlorid mit einer gekühlten 10%igen Lösung von Chlor in  $CCl_4$  an der Sonne (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 390). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $123^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormethacrylsäure. Bei 10-stdg. Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf  $70^\circ$  entstehen Chlormethacrylsäure, Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlorcitraconsäure (MICHAËL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 338).

\* **Dibrombrenzweinsäuren**  $C_5H_6O_4Br_2$ . b) \* **Citradibrombrenzweinsäure**  $CH_3.CHBr.CO_2H$  (S. 665). Zerfällt mit überschüssigen Aetzalkalien in HBr und Brom- $CHBr.CO_2H$

mesaconsäure. Bei der Zersetzung mittels Soda im grossen Ueberschuss entsteht auch Oxycitraconsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{O} < \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (SSEMENOW, *Ж.* 31, 296; *C.* 1899 I, 1206). Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspähnen entsteht zunächst Mesaconsäure (MICHAËL, *J. pr.* [2] 52, 320).

\* Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 666). Giebt bei der Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Aethoxycitraconsäureester neben Diäthoxybrenzweinsäureester (LEIGHTON, *Am.* 20, 141).

\* Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$  (*S.* 666). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Citraconsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom an der Sonne (MICHAËL, *J. pr.* [2] 52, 293). — Dickes Oel.

2) \* *Normale Brenzweinsäure, Glutarsäure, Pentandisäure*  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (*S.* 666). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von 10 g Methylendimalonsäureester mit 20 cc Salzsäure (von 50%) (KNOVENAGEL, *B.* 27, 2346). Man verdampft zur Trockne und destilliert den Rückstand im Vacuum. — Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Oxydation des Glykols  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  (aus Vinyltrimethylen, s. S. 93) mit Salpetersäure (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 101). — Entsteht beim Behandeln von  $\alpha$ -Acetylglutarsäureester mit kalter, alkoholischer Kalilauge (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* 294, 318). — Entsteht neben einem Nitrocyclopentan, bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf Cyclopentan (MARKOWNIKOW, *B.* 30, 975). — Bei der Einwirkung von Na-Hypobromit auf Hydroresorcin, neben Bromoform (VORLÄNDER, *B.* 32, 1878). — 100 cc wässrige Lösung enthalten bei  $0^\circ$ : 42,9, bei  $20^\circ$ : 63,9, bei  $50^\circ$ : 95,7 und bei  $65^\circ$ : 111,8 Thle. Glutarsäure (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 275. Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 204. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, *C.* 1897 II, 936. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.  $K = 0,00473$  (SMITH). Ester der Glutarsäure und ihrer  $\beta$ -Alkylderivate lassen sich mit Oxal-ester durch Na-Alkoholat (meist sehr glatt) zu 1,2-Diketopentamethylen-3,5-Dicarbonsäureestern condensiren (DIECKMANN, *B.* 32, 1930). — Trennung der Glutarsäure von Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pinelinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 562). — \*  $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4$ . Hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (MASSOL).

\* Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 667). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846.

Di-1-Amylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

\* Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$  (*S.* 667). Bei der Reduction mit Natriumamalgam und HCl (+ Aether) entsteht  $\delta$ -Oxyvaleriansäure (FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1195).

$\beta$ -Brom-Glutarsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{Br} = \text{Br}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ -Oxyglutarsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (J. WIELICENUS, *B.* 32, 2047). Glutaconsäure (*S.* 327) wird mit der 3—4fachen Gewichtsmenge bei  $0^\circ$  gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf  $40^\circ$  erwärmt (SSEMENOW, *Ж.* 31, 386; *C.* 1899 II, 28). — Krystallisiert wasserhaltig. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz:  $139—140^\circ$  (*S.*), Schmelzp.:  $137^\circ$  (*W.*). Liefert beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Na-Salzes Vinyllessigsäure (?), vgl. S. 193 (*W.*). Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda-lösung gekocht, liefert sie  $\beta$ -Oxyglutarsäure und die einbasische, ungesättigte Säure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  (Vinyllessigsäure?) (*S.*).

3) \*  $\beta$ -Isobrenzweinsäure, Dimethylmalonsäure, Dimethylpropandisäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (*S.* 667). *B.* Bei der Oxydation von Phoronsäure mit  $\text{KMnO}_4$ , in stark alkalischer Lösung, oder mit  $\text{HNO}_3$  (PINNER, *B.* 15, 585; ANSCHÜTZ, *B.* 26, 827). Beim Behandeln einer abgekühlten verdünnten alkalischen Lösung von Filixsäure mit verdünnter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (DACCAMO, *G.* 24 I, 517). Durch Oxydation von  $\alpha$ -Dimethylglutaconsäure mit  $\text{KMnO}_4$  (HENRICH, *B.* 32, 670). Entsteht in geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Feuchon mit conc. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* 73, 708). Bei allmählichem Eintragen von 4 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$  in kalt gesättigter Lösung in die warme Lösung von 2,2-Dimethylpropanediol (1,3) in Wasser (JUST, *M.* 17, 82). — *Schmelzp.*:  $192—193^\circ$  (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* 26, 2049) unter Zersetzung in  $\text{CO}_2$  und Isobuttersäure. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Monäthylesters entstehen Tetramethylbernsteinsäureester und Methacrylsäureester. —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallpulver (*D.*).

4) \* *Aethylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butansäure(1)*  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (*S.* 668). *Darst.* vgl.: SCHEY, *R.* 16, 356. — Krystallisiert mit 1 Mol.-Gew. Wasser, das bei  $100^\circ$  langsam entweicht. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure:  $111,5^\circ$ . 100 cc wässrige Lösung enthalten bei  $0^\circ$ : 52,8, bei  $50^\circ$ : 90,8 Thle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX,

*C. r.* 128, 1000). Thermisches Verhalten: MASSOL, *C. r.* 126, 1354. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

\* Diäthylester  $C_6H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$  (*S.* 668). Bei der Destillation von Aethyl-oxallessigsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck (WISLICIENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 194).

Di-1-Amylester  $C_{15}H_{28}O_4$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

Bromäthylmalonsäurediäthylester  $C_9H_{18}O_4Br = C_8H_8BrO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Aethylmalonsäurediäthylester und Brom (RUEHMANN, *B.* 26, 2357). —  $K_{p10}$ : 125°.  $D^{12}$ : 1,3150.

Dibromäthylmalonsäure  $C_5H_6O_4Br_2 = C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ . *B.* Bei 6—8-stdg. Stehen von Vinaconsäure (1 g), gelöst in  $CHCl_3$ , mit einer 10%igen Lösung von 2 Atom-Gew. Brom in  $CHCl_3$  (MARBURG, *A.* 294, 125 Anmerkung). — Grosse Tafeln (aus  $CHCl_3 + CS_2$ ). Schmelzp.: 112—113° (unter Zersetzung).

8) 2-Methyl-Butanon(3)-ol(4)-Säure(1) ( $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Methyl-Acetessigsäure)  $CH_2(OH).CO.CH(CH_3).CO_2H$  bezw. 2-Methyl-Buten(2)-diol(3,4)-Säure(1)  $CH_2(OH).C(OH).C(CH_3).CO_2H$ .

Anhydrid s. Tetrinsäure, Methyltetrinsäure  $C_5H_6O_3$ , *S.* 254.

## 5. \* Säuren $C_6H_{10}O_4$ (*S.* 669—676).

1) \* Adipinsäure, Hexandisäure  $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$  (*S.* 669). *B.* Beim Erhitzen von i- oder d-Methyltropinsäure-Dimethylester-Jodmethylat mit Kalilauge auf 245° (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3283). Bei der Oxydation von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-Naphtylpiperidin mit  $KMnO_4$  (+ Soda) (ROTH, *B.* 29, 1179). Beim Erhitzen von 2-Methylsäure-Hexandisäure auf 150° (MONTMARTINI, *G.* 26 II, 263). Beim Eindampfen von 1 g  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure(1,2) mit 4 g KOH, gelöst in 6 g Wasser (W., *B.* 28, 663). Bei der Oxydation von Cyclohexanon mit verdünnter Salpetersäure (MAGER, *A.* 275, 363). Der Diäthylester entsteht als Nebenprodukt der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Aethylenchlorid, sowie bei Erhitzung von Butantetracarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat (LEAN, LEES, *Soc.* 71, 1067). — *Darst.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die um 80° siedende Fraction der kaukasischen Naphta (MARKOWNIKOW, *A.* 302, 34; ASCHAN, *B.* 32, 1771). Zur \*Darstellung aus Sebacinsäure durch Oxydation mit  $HNO_3$ : Nach INCE (*Soc.* 67, 155) wird Sebacinsäure überhaupt nicht von  $HNO_3$  angegriffen.

Triklone (GROTH, *B.* 21, 1898; BRUGNATELLI, *B.* 29, 485) Prismen und Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 153—153,5° (corr.) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 484). 100 cem wässrige Lösung enthalten bei 15°: 1,4 Thle. Säure (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.  $K = 0,00376$  (*S.*). Bei der Destillation des Calciumsalzes entstehen Cyclopentanon  $C_5H_8O$  und ein Oel  $C_{10}H_{14}O$ . — Trennung der Adipinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Pimelinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 562. — \*  $Ag_2.C_6H_8O_4$ . Flockiger Niederschlag.

Chlorid  $C_6H_8O_4Cl_2 = C_4H_8(COCl)_2$ . Flüssig.  $K_{p11}$ : 125—128° (nicht ganz unzersetzt) (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 370).

Anhydrid  $C_6H_8O_3$ . *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit dem Chloride auf 170° (ETAIX). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 95—100°.

\* Monobromadipinsäure  $C_6H_9O_4Br$  (*S.* 670). Schmelzp.: 131° (INCE, *Soc.* 67, 159).

2) \* Methyläthylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butansäure(1)  $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2H)_2$  (*S.* 671). Mol. Verbrennungswärme: 676,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 114). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

Methyl-Chloroäthylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-4-Chlor-Butansäure(1)  $C_6H_9O_4Cl = CH_2Cl.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{10}H_{17}O_4Cl = CH_2Cl.CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriumisobernsteinsäureester und Aethylenchlorid (+ absolutem Alkohol), wie die entsprechende Bromverbindung (s. u.) (MARBURG, *A.* 294, 103). — Flüssig.  $K_{p9}$ : 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen auf 265° in  $C_2H_5Cl$  und  $\alpha$ -Methylbutyrolactonecarbonsäureäthylester.

Methyl-Bromäthylmalonsäure  $C_6H_9O_4Br = CH_2Br.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{10}H_{17}O_4Br = C_8H_7BrO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Vinylbromid und  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyladipidcarbonsäuretetraäthylester bei raschem Eintragen unter Umschütteln von 1,1 Mol-Gew. Aethylenbromid in ein Gemisch aus 1 Mol-Gew. Isobernsteinsäureester und der 40° warmen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 12—13 Thln. absolutem Alkohol (MARBURG, *A.* 294, 100). Man erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 100°, verjagt dann den Alkohol, extrahirt den Rückstand mit absolutem Aether, verdunstet den ätherischen Anszug und fractionirt den Rückstand im Vacuum. — Oel.  $K_{p8}$ : 134—135°. Zerfällt beim Erhitzen auf 260°, sowie auch durch Baryt in  $C_2H_5Br$  und  $\alpha$ -Methylbutyrolactonecarbonsäureäthylester.

3) \**n*-Propylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentansäure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 671). Schmelzp.: 93,5°. 100 cem wässrige Lösung enthalten bei 0°: 45,6, bei 50°: 94,4 Thle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, C. r. 128, 1000). Lösungswärme und Neutralisationswärme: M., C. r. 127, 1223. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Sehr zerfliesslich, verliert das Krystallwasser erst nach tagelangem Erhitzen im H-Strome bei 150—160°.

\**t*-Brompropylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 671). B. Aus Allylmalonsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (MARBURGO, A. 294, 120). Aus Methylvinaconsäure (S. 330) und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (M., A. 294, 121). — Körnige Krusten (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 107,5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem  $\text{CHCl}_3$ , schwer in kaltem Benzol, unlöslich in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Beim Kochen mit Wasser entsteht Valerolactoncarbonsäure.

\*4,5-Dibrompropylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 671). B. Durch Eintragen von Brom im Dunkeln und bei 0° in eine Lösung von Allylmalonsäure in  $\text{CS}_2$  oder Eisessig (HJEIT, B. 15, 624; A. 216, 58). — Krusten (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 124,5° (MARBURGO, A. 294, 121). Fast unlöslich in  $\text{CS}_2$ .

Dibrompropylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (?). B. Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Methylvinaconsäure, gelöst in wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$ , mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Brom in  $\text{CHCl}_3$  (1 Thl. Brom, 9 Thle.  $\text{CHCl}_3$ ) (MARBURGO, A. 294, 125). — Glänzende Nadeln (aus heissem  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 130—131° (unter Zersetzung). Unlöslich in  $\text{CS}_2$ , leicht löslich in Wasser (nicht unzersetzt).

4) \**Isopropylmalonsäure*, 2-Methylsäure-3-Methylbutansäure(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 671). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

Dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Kp: 195° (BISCHOFF, B. 29, 977).

5) \**Symmetrische (s)-Dimethylbernsteinsäuren*, 2,3-Dimethyl-Butandisäuren  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 671). B. {Bei 6—8-stdg. Kochen . . . . ZELINSKY, B. 21, 3166; BONE, PERKIN, Soc. 69, 259}. Durch Reduction der Dimethylfumarsäure oder der Methylitaconsäure (FITTO, KETTNER, A. 304, 176). Die Diäthylester der beiden Säuren entstehen auch bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Isobernsteinsäure-Monoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 274, 42). Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes beider Säuren mit  $\text{CaCl}_2$  krystallisirt zunächst das Salz der maleinöiden Säure aus (BONE, PERKIN, Soc. 69, 262).

a) \**Fumaröide (Parasäure)* (S. 671). Schmelzp.: 209° (B., P.). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, Ph. Ch. 8, 461; BROWN, WALKER, A. 274, 44. Unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. — Geht bei der Destillation zum kleinen Theil in die maleinöide Säure über, ebenso beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid der fumaröiden Säure.

Di-l-Amylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Kp<sub>90</sub>: 185° (i. D.). D<sub>20</sub>: 0,9452. n: 1,4378.  $[\alpha]_D$ : + 3,66° (WALDEN, Ph. Ch. 20, 384).

\*Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  (S. 672). Schmelzp.: 43° (BONE, PERKIN, Soc. 69, 266). Gelt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der maleinöiden Säure über.

b) \**Maleinöide Säure (Antisäure)* (S. 672) identisch mit der im Hptw. S. 673 sub Nr. 6 aufgeführten „Butandicarbonsäure“. Schmelzp.: 129°. Acidität der sauren Salze: SMITH. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN; BROWN, WALKER. Gelt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° grösstentheils in die fumaröide Säure über. —  $\text{Ca}_2\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weniger löslich in Wasser als das Salz der trans-Säure.

Di-l-Amylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Kp<sub>15</sub>: 168—169° (i. D.). D<sub>20</sub>: 0,9469. n: 1,4368.  $[\alpha]_D$ : + 3,42° (WALDEN, Ph. Ch. 20, 384).

\*Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{CHCO} \\ \text{CH}_3\text{CHCO} \end{matrix} > \text{O}$  (S. 672). B. Beim Behandeln der maleinöiden Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, Soc. 69, 267).

\*2,3-Dichlor-2,3-Dimethyl-Butandisäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{CClCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3\text{CClCO}_2\text{H} \end{matrix}$  (S. 673).

\*Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{CClCO} \\ \text{CH}_3\text{CClCO} \end{matrix} > \text{O}$  (S. 673). B. Beim Stehen von s-Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Chlor, beide gelöst in  $\text{CCl}_4$  (MICHAËL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 383).

Methylitaconsäuredibromid, 2,2'-Dibrom-2,3-Dimethyl-Butandisäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br.CBr.CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3\text{CH.CO}_2\text{H} \end{matrix}$ . B. Aus Methylitaconsäure und Brom in ätherischer

Lösung. Der Aether wird abdestillirt und das Product mit Chloroform ausgewaschen (FITTING, KETTNER, A. 304, 174). — Schmelzp.: 153°. Weiss, krystallinisch.

6) \***Butandicarbonsäure** (S. 673) identisch mit maleinöider Dimethylbernsteinsäure sub Nr. 5b.

8) \***Unsymmetrische (α)-Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-Butandisäure**  $(CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 673). B. Bei der Oxydation von 2,2-Dimethylpentandisäure mit  $HNO_3$  u. s. w. (TIEMANN, B. 28, 2176). Beim Erhitzen von 2,2-Dimethylpentandisäure mit einem Gemisch aus 2 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. conc. Salpetersäure (T., B. 30, 255). Bei der Oxydation von 2,3,3-Trimethylpentandisäure (MAHLA, T., B. 28, 2161). Bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf  $\beta$ -Dimethylävalinsäure (T., B. 30, 598). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxydimethyltricarbaldehydsäure mit Kali und einigen Tropfen Wasser (BAEYER, B. 29, 2795). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von  $\beta$ -Campholensäure (S. 213) mit Salpetersäure (D: 1,27) (T., B. 30, 260). Beim Eintropfen unter Kühlung von 200 g  $KMnO_4$ -Lösung von 4 $^{\circ}$ ,<sub>0</sub> in mit Wasser angerührtes Eucarvon (50 g) (B., B. 29, 18). Aus Isolauronsäure durch Chromsäuregemisch (PERKIN, Soc. 73, 842). Bei der Oxydation des Isoacetophorons: BREDT, RÜBEL, A. 299, 181; KERP, MÜLLER, A. 299, 225. Bei der Oxydation des JONOUS: TIEMANN, B. 31, 863. Bei der Oxydation von Phorondiessigsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung: VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 15.  $\beta$ -Chlorisovaleriansäureester wird in alkoholischer Lösung bei 150—160° mit KCN umgesetzt und das Reactionsproduct mit HCl verseift (MONTMARTINI, G. 28 II, 306). — Darst. Man fügt zur Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin und 30 g Krystallsoda in 1 L. Wasser allmählich bei 40—50° eine Lösung von 52 g  $KMnO_4$  in etwa 3,5 L. Wasser (V., G.). Durch Kochen von Natriumcyanessigsäureäthylester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester in alkoholischer Lösung erhält man Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylester; dieser liefert bei der Einwirkung conc. Salzsäure  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure (BONE, P. Ch. S. Nr. 202).

Schmelzp.: 138—140° (P.); 139—140° (B., R., K., M.); 140—141° (Mo.); 142° (T.). Schwer löslich in Aether. 100 Thele. Wasser lösen bei 14° 7,52 Thele. (AUWERS, A. 292, 185). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 8, 30. Die wässrige Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Kupferacetat (Unterschied von  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure). Zur Esterificirung vgl. BLAISE, C. r. 126, 753. — Das \*Calciumsalz scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von  $CaCl_2$  nur beim Erwärmen als schwer löslicher Niederschlag aus (PERKIN, Soc. 73, 842).

Monoäthylester  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Das Na-Salz entsteht aus dem Anhydrid und  $NaO.C_2H_5$  (BLAISE, Bl. [3] 21, 716). — Oel.

Chlorid des Monoäthylesters  $C_8H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2C(COCl).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Monoäthylester und  $PCl_3$  (Bl.). — Oel.

\*Anhydrid  $C_8H_8O_3$  (S. 674).  $Kp_{22}$ : 117°.  $Kp_{741}$ : 224° (AUWERS). Siedet unter 400 mm Ueberdruck unzersetzt bei 262° (KERP, B. 30, 613). Wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu Dimethylbutyrolacton reducirt (BLAISE, C. r. 126, 1153).

Unsymmetrische Dimethylbrombernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-3-Brom-Butandisäure  $C_8H_9O_4Br = HO_2C.CHBr.C(CH_3)_2.CO_2H$ . B. Neben höher bromirten Producten, bei Einwirkung von  $Br + PBr_3$  auf unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (BAEYER, VILGIER, B. 30, 1954). — Krystallisirt aus Salzsäure. Schmelzp.: 167°. Aus Benzol (krystallbenzolhaltig?); Schmelzp.: 136°. Giebt beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$ -Lösung Dimethyläpfelsäure, beim Behandeln mit  $Ag_2O$  das Lacton derselben.

9) \***Aethylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentansäure**  $C_7H_9.CH.CO_2H$  (S. 674).  
 $CH_2.CO_2H$

B. Der Aethylester entsteht bei längerem Digeriren von Fumaräthylester mit  $C_2H_5J$  und Zink (MICHAËL, B. 29, 1791); ferner durch Elektrolyse eines Gemisches von  $\frac{1}{3}$  verseiftem Tricarbaldehydsäureester mit Kaliumacetat (v. MILLER, C. 1897 II, 797). — 100 Thele. kaltes  $CHCl_3$  lösen 1,06 Thele. Säure (HJELT, B. 26, 1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

\*Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_5O_4(C_2H_5)_2$  (S. 675).  $Kp$ : 230—231° (i. D.) (MICHAËL).

\*2-Bromäthylbernsteinsäure,  $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -Aethylbernsteinsäure  $C_8H_9O_4Br = C_2H_5.CH.CO_2H$  (S. 675). a) \* $\alpha$ -Säure. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 8, 486.

$CHBr.CO_2H$

b) \* $\beta$ -Säure. Elektrisches Leitungsvermögen: W., Ph. Ch. 8, 486.

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure  $C_6H_9O_4Br = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot CBr \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Methylcitraconsäureanhydrid wird mit  $2\frac{1}{2}$  Vol. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) übergossen, bei 0° mit HBr gesättigt und eingeschmolzen ca. 5 Monate stehen gelassen (SEMENOW, *Z.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1070). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Aether, heissem Wasser,  $CHCl_3$ ; weniger in kaltem Wasser und Benzol. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht  $\alpha$ -Aethylacrylsäure.

10) \* 2-Methylpentandisäure,  $\alpha$ -Methylglutarsäure  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$  (S. 675).

*B.* Beim Erhitzen von Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure (S. 330) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 180° (SMOLUCHOWSKI, *M.* 15, 63). Beim Kochen von 1 Vol.  $\alpha$ -Methylcarboxyglutarsäureester mit gleichen Vol. conc. Salzsäure und Wasser (AUWERS, *A.* 292, 210). Bei der Oxydation von Carvenon mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 31, 2892). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77—78°.  $Kp_{22}$ : 214—215°.  $Kp_{61}$ : 222° (unter geringer Anhydridbildung). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 486. —  $Pb \cdot C_6H_9O_4 + H_2O$ . Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 26, 810).

Anhydrid  $C_6H_8O_3$ . *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen der Säure für sich, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (AUWERS, *A.* 292, 210). — Oel.  $Kp$ : 272—275°.

Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäuredibromid  $C_6H_8O_4Br_2 = CO_2H \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H(?)$ . *B.* Aus Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure, gelöst in Wasser, und Brom (SMOLUCHOWSKI, *M.* 15, 62). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

11) \*  $\beta$ -Methylglutarsäure, 3-Methyl-Pentandisäure  $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (S. 675). *B.* Durch Kochen von Aethylidenbismalonester mit 20%iger Salzsäure (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2588). — Sehr flüchtig mit Wasserdampf. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 486.

S. 676, Z. 8 v. o. statt: „ $C_{10}H_{18}Br_2O_4$ “ lies: „ $C_{10}H_{16}Br_2O_4$ “.

14) 2,2-Dimethyl-Butanon(3)-ol( $\pm$ )-Säure(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäure  $CH_2(OH) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Anhydrid  $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ . *B.* Entsteht aus dem  $\gamma$ -Acetoxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigester (s. unten) durch längeres Aufbewahren (CONRAD, GAST, *B.* 31, 2729). — Farbloses Oel.  $Kp$ : 208—212°.  $D_{15}^{15}$ : 1,147. Wird beim Erwärmen mit KOH oder Ba(OH)<sub>2</sub> unter Abspaltung von  $CO_2$  zersetzt. Reducirt FEHLINGSCHE Flüssigkeit und ammoniakalische Ag-Lösung. Liefert mit Brom in  $CCl_4$  ein öliges Monobromsubstitutionsprodukt.

$\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3O)CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester und Na-Methylat (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* 30, 856). — Harte, glasglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 70°.  $Kp$ : 240—242°.

$\gamma$ -Acetoxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester  $C_9H_{14}O_5 = (CH_3COO)CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester und K-Acetat in methylalkoholischer Lösung (C., K., *B.* 30, 857). — Oel.  $Kp$ : 244—246°.  $D_{15}^{15}$ : 1,135. Spaltet bei längerem Aufbewahren Methylacetat ab und geht in das Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäure (s. o.) über (C., GAST, *B.* 31, 2728).

6. \* Säuren  $C_7H_{12}O_4$  (S. 676—680). Uebersicht: AUWERS, *A.* 292, 134.

1) \* Heptandisäure, Normalpimelinsäure  $CO_2H \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$  (S. 676) *B.* Entsteht neben Oxalsäure und anderen Säuren bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure (GAUTIER, HELL, *B.* 17, 2213). Man verdampft die saure Flüssigkeit zur Krystallisation, filtrirt die abgeschiedenen Säuren ab und neutralisirt die syrupförmigen Mutterlaugen mit  $CaCO_3$ . Die Lösung der Calciumsalze wird eingedampft und das auskrystallisirte Salz mit HCl und Aether behandelt. Die in den Aether übergegangen Säuren werden behufs ihrer Trennung einer abwechselnden Behandlung mit Wasser und Aether unterworfen. — Beim Behandeln von Cyclohexanon(2)-Carbonsäureester(1)  $C_7H_{10}O_3$ ,  $C_2H_5$  oder von Guajacolcarbonsäureester mit Natrium und Fuselöl (EINHORN, LOMSDEN, *A.* 286, 266). — Aus Piperylendicarbonsäure durch energische Reduction in ätzalkalischer Lösung mit Natriumamalgam (WILSTÄTTER, *B.* 31, 1550). Durch mehrstündiges Erhitzen von Ketoxy-pimelinsäureester mit rauchender Jodwasserstoffsäure + rothem P auf 200° (WISLICEUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 626). — *Dorst.* In ein siedendes Gemenge von 10 g Natrium und 50 g Fuselöl tröpfelt man allmählich die Lösung von 5 g Salicylsäure

in 100 g Fuselöl. Ist alles Natrium gelöst, so trägt man noch stückweise 7—10 g Natrium ein, und lässt die Temperatur nicht über 170° steigen. Man kühlt auf 100° ab, schüttelt mit wenig Wasser, füllt die eingedampfte wässrige Schicht durch HCl, und schüttelt mit Aether aus (EINHORN, LUMSDEN, A. 286, 260). Die mitgefällte Salicylsäure entfernt man durch Schütteln der Lösung der rohen Säure in Soda mit  $KMnO_4$ -Lösung in der Kälte, oder man stellt die Ester dar und entfernt Salicylsäureester durch verdünnte Natronlauge.

$Kp_{100}$ : 272°.  $Kp_{20}$ : 251,5°.  $Kp_{15}$ : 223°.  $Kp_{10}$ : 212° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 218). 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 20°: 5 Thle. Säure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00323 (SMITH; vgl. WALDEN, Ph. Ch. 8, 491; BETHMANN, A. 275, 360). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Cyclohexanon  $C_6H_{10}O$ .

Trennung der Pimelinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure: BOUVEAULT, Bl. [3] 19, 562.

\*  $Ca.C_7H_{10}O_4$ . Hält: 1 Mol.  $H_2O$  (MAGER, A. 275, 361).

\* Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$  (S. 676). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, B. 31, 1846.

**2,6-Dibrompimelinsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_2(CH_2.CHBBr.CO_2H)_2$ . B. Durch Bromirung von Pimelinsäure (WILLSTÄTER, B. 28, 659). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 140—142°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in  $CHCl_3$ , schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Natriumäthylat erzeugt Cyclopenten(1)-dicarbonsäure(1,2).

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_7H_8Br_2O_4(C_2H_6)_2$ . Oel.  $Kp_{28}$ : 224° (corr.).  $Kp_{36}$ : 230° (corr.) (W.).

**2,3(?) -Dibrompimelinsäure (Dihydropiperylendicarbonsäure - Dibromid)**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.(CH_2)_3.CHBBr.CHBBr.CO_2H$ ? B. Aus der Dihydropiperylendicarbonsäure (Schmelzp.: 120—121°) (S. 333) durch Bromdampf (W., B. 31, 1550). — Farblose, glänzende Spiesse (aus conc. Ameisensäure). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**3,4(?) -Dibrompimelinsäure (Dihydropiperylendicarbonsäure - Dibromid)**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CHBBr.CHBBr.CO_2H$ ? B. Aus der Dihydropiperylendicarbonsäure (Schmelzp.: 91°) durch Bromdampf (W., B. 31, 1549). — Prismen (aus conc. Ameisensäure). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2,3,4,5 -Tetrabrompimelinsäure, Piperylendicarbonsäure - Tetrabromid**  $C_7H_8O_4Br_4 = CO_2H.CHBBr.CHBBr.CHBBr.CH_2.CO_2H$ . B. Aus Piperylendicarbonsäure und Brom (W., B. 28, 3290). — Wäzchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in  $CHCl_3$ , unlöslich in Benzol, Ligroïn und kaltem Wasser.

**2) \* 2-Methylsäure-Hexansäure(1), Butylmalonsäure**  $CH_3.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$  (S. 676). Schmelzp.: 98,5° (MASSOL, Bl. [3] 21, 277). 100 ccm wässriger Lösung enthalten bei 0°: 11,6 Thle., bei 50°: 79,3 Thle. Säure (M., LAMOUROUX, C. r. 128, 1000). Lösungswärme und Neutralisationswärme: M., Bl. [3] 21, 277. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,103 (WALDEN, Ph. Ch. 8, 449).

**3) \* 3-Methylsäure-Hexansäure(1), Propylbernsteinsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 677). B. Durch Reduction von Aethylcitraconsäure. Aethylmesaconsäure oder Aethylitaconsäure mit Natriumamalgame (FITTING, GLASER, A. 304, 188). — 100 Thle. kaltes  $CHCl_3$  lösen 2,83 Thle. Säure (HJELT, B. 26, 1926). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. K: 0,0089 (WALDEN, B. 24, 2036).

**Monobrompropylbernsteinsäuren**  $C_7H_{11}O_4Br$ . a) **Aethylcitrabrombrenzweinsäure**  $CO_2H.CH_2.CBr(C_2H_5).CO_2H$ . B. Aethylcitraconsäure wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt (FITTING, GLASER, A. 304, 194). — Darst. Aus Aethylcitraconsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49). Das Gemisch wird mit HBr gesättigt (SEMENOW, Z. 31, 115; C. 1899 I, 1071). — Harte, warzenförmige Krystalle. Schmelzp.: 119° (F., GL.); 122—123° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform.

b) **Aethylitabrombrenzweinsäure**. B. Man lässt Aethylitaconsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure stehen (F., GL., A. 304, 193). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° unter HBr-Abspaltung. Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Geht beim Kochen mit Wasser in Aethylparaconsäure über.

**Dibrompropylbernsteinsäure, 3,4 - Dibrom-3-Methylsäure - Hexansäure(1), Aethylitadibrombrenzweinsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3.CH_2.CHBBr.CBr(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Aethylitaconsäure wird mit Chloroform und der berechneten Menge Brom im Rohr auf 70° erhitzt (7 Stunden) und die bromirte Säure mit Benzol von unveränderter Itacon-

säure getrennt (F., GL., A. 304, 190). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in warmem Benzol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroin.

5) \* **3-Aethylpentandisäure**,  $\beta$ -**Aethylglutarsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 677). B. Durch Erhitzen von 5 g  $\beta$ -Acetylglutarsäureanhydrid mit 30 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 1 g rothem Phosphor auf 175° (EMERY, A. 295, 126). — Schmelzpunkt: 73° (E.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Niederschlag.

7) \* **2-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure (5)**, **Isopropylbernsteinsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 677). B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen von d-Camphersäure mit Aetzkali oder Aetznatron {HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 145, 207; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2152; CROSSLEY, PERKIN, Soc. 73, 22}. Beim Eintragen während 2 Stunden von 105 g  $\text{KMnO}_4$  in 5%iger Lösung in die siedende Lösung von 10 g Tetrahydrocarvon (oder von 3-Methoxyheptanon(6)-Säure(1), siehe S. 250) in 50 Thle. Sodalösung (BAEYER, OEHLER, B. 29, 36). Durch Reduction von Teraconsäure (S. 331). Dimethyl-4-Citraconsäure oder -Mesaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 206). Aus Amylenbromid, das aus käuflichem Amylen vom Kp: 29—35° dargestellt ist, durch Behandlung mit KCN und Verseifung (in sehr geringer Menge) (ATWERS, MAYER, A. 298, 150, 177). Aus Isocaprotonat (S. 227) durch Erhitzen mit KCN und Verseifen des entstehenden Nitrils (BLAISE, C. r. 124, 90). — S. 677, Z. 21—20 v. u.: Die Angaben von Kraft und Nördlinger beziehen sich auf Normal-Pimelinsäure und sind daher hier zu streichen. Schmelzp.: 116—117° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 274); 118° (M., T., BL.); 116° (A., M.); 115—116°, geht beim Schmelzen langsam in das Anhydrid über (CR., P.). Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und lauwarmem Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen K: 0,0075 (WALDEN, Ph. Ch. 8, 457). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terebinsäure (LAWRENCE, Soc. 75, 527).

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Isopropylbernsteinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  B. Aus Di-

methylcitraconsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49); das Gemisch wird mit HBr-Gas gesättigt (SSEMENOW, Z. 31, 115; C. 1899 I, 1071). — Schmelzp.: 152° (Zersetzung). Zersetzt sich mit Wasser von 60—70° zu einer furchbar riechenden, flüchtigen Säure. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht  $\alpha$ -Isopropylacrylsäure.

8) \* **2-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure (1)**, **s-Methyläthylbernsteinsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 678) B. Durch Verseifen des aus Citraconäthylester,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Zink erhaltenen Productes vom Kp 235—237° (MICHAËL, B. 29, 1791). Ein Gemisch der stereoisomeren Säuren entsteht aus dem Tricarbonsäureester (Kp<sub>16</sub>: 154—164°), den man aus Natriummethylmalonester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester gewinnt, durch Verseifen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die fumaröide Säure leicht rein. Die Mutterlauge enthält neben Säuren der Glutarsäurereihe, von denen man durch Destillation der Anhydride im Vacuum trennt, die maleinöide Säure, welche von der abhaftenden fumaröiden Säure in Form des Calciumsalzes getrennt wird (ATWERS, A. 292, 140; A., FRITZWEILER, A. 298, 154).

a) \* **Fumaröide Säure** (S. 678). Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 3 Thle. Säure. K: 0,0213 (A., FR.; vgl. auch WALDEN, Ph. Ch. 8, 463). — Salze: Eine 5%ige Lösung des Natriumsalzes giebt mit  $\text{CaCl}_2$  in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze würfelförmige Krystalle, die in der Kälte wieder verschwinden. —  $\text{Ca}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Derbe Blättchen, aus der heissen Lösung wasserfrei gewonnen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser.

b) \* **Maleinöide Säure** (S. 678) (A., FR., A. 298, 159). Haarfeine, sternförmig geordnete, glänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 101—102°. Spaltet bei 160° Wasser ab. Leicht löslich in allen organischen Mitteln ausser Ligroin. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 15,6 Thle. Säure (A., FR., vgl. auch WALDEN, Ph. Ch. 8, 463). K: 0,0212. Lagert sich mit Salzsäure bei circa 220° reichlich in die fumaröide Säure um. — Salze: Eine 5%ige Lösung des Na-Salzes giebt mit  $\text{CaCl}_2$  in der Kälte einen weissen dicken Niederschlag, der in der Wärme nicht verschwindet. —  $\text{Ca}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . In der Hitze etwas schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte.

9) \* **2-Methylsäure-3-Methyl-Pentansäure (1)**, **Secund. Butylmalonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 678). \* Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 678) (KULSCH, M. 14, 562).

10) \* **2,4-Dimethylpentandisäure**, **s-Dimethylglutarsäure**  $\text{CH}_3[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$  (S. 678). B. Bei 5 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 130—135° von 2,4-Dimethylpentanol(3)-

Disäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (REFORMATSKY, B. 28, 3264). Ein schwer trennbares Gemisch der fumaroiden und maleinoiden Form — früher als maleinoide Form vom Schmelzp.  $102-104^\circ$  bezeichnet — entsteht beim Kochen des Esters  $C_2H_5O.CO.CH(CH_3).CH_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$  (dargestellt aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonolonsäureester) mit verdünnter Schwefelsäure (Bischoff, Mintz, B. 23, 649; 24, 1046; Auwers, Jackson, B. 23, 1611; A., Köbner, B. 24, 1930; A., Thorpe, A. 285, 310); ebenso wenn man Methacrylsäureester mit Methylmalonolonsäureester und Natriumäthylat versetzt und das Product mit verdünnter Salzsäure verseift (A., K., B. 24, 1936). Auch unter den Zersetzungsproducten des Einwirkungsproductes von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester durch alkoholisches Kali (BONE, PERKIN, Soc. 67, 428; B. 69, 268; AUWERS, OSWALD, A. 285, 298) finden sich beide Modificationen. Ueberwiegend maleinoide Säure entsteht dagegen durch {Einwirkung von Methylenjodid auf Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester und Verseifung des Condensationsproductes mit Salzsäure (ZELINSKY, B. 22, 2823).}

S. 678, Z. 16—13 und 9—6 v. u. ist zu streichen

a) **Maleinoide Form.** B. Siehe oben. Man behandelt das Gemisch der beiden Modificationen mit Acetylchlorid und gewinnt aus dem entstandenen Anhydrid die maleinoide Form durch Kochen mit Wasser. — Triklone (KRAATZ, A. 285, 328) Krystalle. Schmelzp.:  $128^\circ$ . K: 0,0052 (SZYSZKOWSKI, Z. 28, 673; Ph. Ch. 22, 180; vgl. auch WALDEN, Ph. Ch. 8, 487). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  4,1 Thle., bei  $25^\circ$  4,9 Thle. (AUWERS, THORPE). Geht bei der Destillation theilweise in die fumaroide Säure über. Wird von Acetylchlorid, schon in der Kälte, in das Anhydrid übergeführt. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $200^\circ$  theilweise in die fumaroide Form um. Verhält sich gegen Brom, wie die fumaroide Form: es entsteht anfangs Dibromdimethylglutarsäureanhydrid, dann Dibromdimethylglutarsäure nebst 2 Säuren  $C_7H_9BrO_4$ . —  $Ag_2C_7H_9O_4$ .

\* Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$  (S. 678). B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung der maleinoiden Säure in Soda (AUWERS, B. 31, 2113). — Monokline (KRAATZ, A. 285, 338) Prismen. Kp:  $272^\circ$ .

b) **Fumaroide Form.** B. Siehe oben. Bleibt bei der Digestion des Gemisches bei der Modificationen mit Acetylchlorid unverändert. — Flache Nadeln oder monokline Prismen (KRAATZ, A. 285, 323). Schmelzp.:  $140-141^\circ$ . Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  4,4 Thle. und bei  $25^\circ$  5,6 Thle. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. K: 0,0058 (SZYSZKOWSKI, Ph. Ch. 22, 180); 0,00593 (PAUL, A. 285, 324). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Bei längerem Kochen an der Luft entsteht das Anhydrid der maleinoiden Form. Erhitzen mit HCl auf  $200^\circ$  bewirkt die Umwandlung in die maleinoide Säure theilweise. —  $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$ . Flockiger Niederschlag (A., Th.). —  $Ag_2A$ . Das neutrale Salz ist schwerer in Wasser löslich als das Salz der maleinoiden Säure.

Der Methylene- und der Aethylen-Ester zerfallen bei der Destillation im Vacuum in das Anhydrid und Formaldehyd, bezw. Aethylenoxyd (A., A. 292, 203).

**2,4-Dibromdimethylglutarsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_2[CBr(CH_3).CO_2H]_2$ . B. Man erwärmt 1 Thl. fumaroider oder maleinoider Dimethylglutarsäure oder eines Gemisches beider Säuren 10 Stunden lang mit 7—9 Thln. Brom und getrocknetem rothem Phosphor (2 At.-Gew. auf 3 Mol.-Gew. Säure) auf  $80-90^\circ$  (AUWERS, KAUFMANN, B. 25, 3233). Man verdunstet das überschüssige Brom und lässt den öligen Rückstand stehen, bis er erstarrt. Die erhaltene Krystallmasse kocht man wiederholt mit Benzol aus, welches eine Säure  $C_7H_9BrO_4$  (Schmelzp.:  $112^\circ$ ) aufnimmt. Dem Rückstand entzieht kalter Aether hauptsächlich Dibromdimethylglutarsäure. Die ätherische Lösung verdunstet man zur Trockne, behandelt den Rückstand abermals mit wenig Aether und krystallisiert die durch den Aether ausgezogene Säure aus viel siedendem Benzol um. — Kurze, glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $150^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Zerfällt mit Wasser in der Kälte in 2 isomere Säuren  $C_7H_9BrO_4$  und HBr, in der Hitze entsteht nur die bei  $197^\circ$  schmelzende Säure  $C_7H_9BrO_4$ . Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entstehen zwei Dioxydimethylglutarsäuren.

\* Anhydrid  $C_7H_8O_3Br_2$  (S. 678, Z. 5 v. u.). B. Aus der 2,4-Dibromdimethylglutarsäure und Acetylchlorid (AUWERS, KAUFMANN, B. 25, 3240). — Schmelzp.:  $94-95^\circ$ . — Beim Kochen mit Wasser entsteht die Säure  $C_7H_9BrO_4$  (Schmelzp.:  $197^\circ$ ).

11) \* **Isopimelinsäure, 3-Methyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1),  $\alpha$ -Methyläthylbernsteinsäure** (AUWERS, A. 298, 149)  $\begin{matrix} CH_3 & C(C_2H_5).CO_2H \\ | & | \\ CH_2 & -CO_2H \end{matrix}$  (S. 678). Darst. Das Gemisch von Tricarbonestern (Kp<sub>15</sub>:  $135-160^\circ$ ), welches aus  $\alpha$ -Brommethyläthyllessigsäuremethylester und Na-Malonester durch Umsetzung in Xylollösung erhalten wird, wird mit

mässig verdünnter Schwefelsäure verseift, die erhaltenen Dicarbonsäuren auf 200° erhitzt; dabei geht die Methyläthylbernsteinsäure in ihr Anhydrid über, die homologen Glutarisäuren nicht. Das Anhydrid wird durch Destillation im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck gereinigt (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 166; vgl. AUWERS, A. 292, 154, 182). — Wasserhelle, glänzende Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 103—104°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Wasser und Eisessig. 100 Thele. Wasser lösen bei 15° 15,4 Thele. Säure. Schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroin. — K: 0,0095 (A., Fr., vgl. auch WALDEN, Ph. Ch. 8, 492). Spaltet bei 190—200° Wasser ab. — Salze (A., Fr.): \*Ca-Salz, die Angaben von SCHAD ergeben richtig berechnet  $\text{Ca}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — \*Cd $_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — \*Ni $_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  wurde mit wechselndem Wassergehalt gefunden. — \*Cu $_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  wurde nur wasserfrei erhalten.

\*Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (S. 679). Darst. Aus der Säure bei 200° im Luftstrom (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 170). — Schwach gelbgefärbtes Oel.  $\text{Kp}_{765}$ : 239—245°.

12) \**Metapimelinsäure* (S. 679) ist unreine Isopimelinsäure (vgl. AUWERS, A. 292, 153).

13) \**3,3-Dimethylsäure-Pentan, Diäthylmalonsäure* ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 679). Molekulare Verbrennungswärme: 832,9 Cal. (STOHMANN u. s. w., J. pr. [2] 49, 114). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,74 (WALDEN, Ph. Ch. 8, 451). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. — Das Kaliumsalz des Monoäthylesters liefert bei der Elektrolyse eine Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (s. u.), Tetraäthylbernsteinsäureester und Aethylcrotonsäureester.

Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$ . B. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Diäthylmalonsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 274, 51). Man schüttelt die wässrige Lösung mit Aether und fractionirt das in den Aether übergegangene Oel im Vacuum. — Oel.  $\text{Kp}_{12}$ : 170°.  $\text{D}^{15,5}$ : 1,0082. Miscbar mit Alkohol und Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit HBr in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und einen Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (s. u.).

Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} & \text{---} & \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ & & \text{CO}_2\text{O} \end{matrix}$  (?). B. Bei 10-stdg. Erhitzen auf 110°

von 10 g der Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (s. o.) mit dem gleichen Vol. Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) (BROWN, WALKER, A. 274, 52). Man destillirt den mit Natronlauge neutralisirten Röhreininhalt im Dampfstrom. — Campherartig riechende, monokline (MARSHALL, A. 274, 54) Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 84,5°. Mässig löslich in Aether, kaltem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. Wird von Natronlauge nicht verändert.

14) \**2-Methylsäure-4-Methylpentansäure(1), Isobutylmalonsäure* ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 679). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,09 (WALDEN, Ph. Ch. 8, 450).

15) \**2,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Butansäure(1), Methylisopropylmalonsäure* ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 679). \*Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 679). B. Man versetzt 345 g Malonsäureester mit der Lösung von 46 g Natrium in 500 g absoluten Alkohol, fügt 260 g Isopropylbromid hinzu und erhitzt, anfangs gelinde (PERKIN, Soc. 69, 1477). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 217—222°.

16) \**Trimethylbutandisäure, Trimethylbernsteinsäure* ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 679). B. Entsteht neben Dimethylglutarsäure (Auwers, Oswald, A. 285, 286) beim Erhitzen des Einwirkungsproductes von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester mit verd. Schwefelsäure (Zelinsky, Besredka, B. 24, 468) oder mit alkoholischem Kali (BONE, PERKIN, Soc. 67, 427). Man krystallisirt das Product wiederholt aus Benzol + Ligroin um. — Bei mehrstg. Kochen von Cyantrimethylpropionsäure mit conc. Salzsäure (B., P.). — Durch Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Natrium- $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -Cyanbernsteinsäurediäthylester und darauf folgende Verseifung (BONE, P. Ch. S. Nr. 202). — Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium und Bromisobuttersäureester auf Methylmalonsäureester, gelöst in Benzol (B., P.). — Bei langsamer Destillation von Camphoronsäure (BREDT, A. 292, 109; AUWERS, OSWALD, A. 285, 299). Bei der Oxydation von Camphersäure mit Chromsäuregemisch (KÖNIGS, B. 26, 2338), von Campher mit  $\text{HNO}_3$  (BREDT, B. 27, 2093). Aus der „Balbianischen Säure“  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (aus Camphersäure) durch HBr bei 140° oder durch Phosphorhalogenide (BALBIANO, R. A. L. [5] 6 II, 3; B. 30, 1902). Aus Camphoronsäure oder  $\beta$ -Oxycamphoronsäure durch schmelzendes Kali (BREDT, A. 299, 139). — Darst. Aus dem rohen Gemisch von Camphoronsäure und  $\beta$ -Oxycamphoronsäure, welches aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Wasser entsteht, durch Schmelzen mit Kali (BR.). — Trimetrische (FOCK, A. 292, 117) Prismen. Schmelzp.: 152° (AUWERS, A. 292, 142). 100 Thele. Wasser lösen bei 15° 9,57 Thele. (A., O.). Leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Aceton und Essigäther, unlöslich in Ligroin. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Elektrisches Leitvermögen K: 0,0304 (PAUL, A. 285, 250). — Salze;

AUWERS, OSWALD, A. 285, 307. —  $Ca.C_7H_{10}O_4 + 3H_2O$ . Schwer lösliche Blättchen. Krystallisiert in der Hitze mit  $1H_2O$  (BREDT, A. 292, 114). —  $Ba.A. + H_2O$ . —  $Zn.A.$  Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, wird daraus beim Kochen ausgefällt. —  $Pb.A. + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Cu.A. + 1H_2O$  und  $+ 2H_2O$ . Blauweisser Niederschlag. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_4$ .

Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$ . B. Entsteht neben Isobuttersäure beim Erhitzen von 2,3,3-Tri-methylpentanon(4)-Disäure auf  $170-220^\circ$  (MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2161). — Schmelzp.:  $38,5^\circ$  (BONE, PERKIN, Soc. 67, 428; AUWERS, A. 292, 142; vgl. BREDT, A. 292, 116).  $K_{P_{746}}$ :  $227^\circ$ .  $K_{P_{15}}$ :  $106-107^\circ$  (AUWERS, OSWALD).

Chlortrimethylbernsteinsäure  $C_7H_{11}O_4Cl = (CH_3)_2C(CO_2H).CCl(CH_3).CO_2H$ . Di-äthylester  $C_{11}H_{19}O_4Cl = C_7H_9ClO_4(C_2H_5)_2$ . B. 10g Oxytrimethylbernsteinsäureester werden in 50g Chloroform gelöst und mit 9,5g  $PCl_5$  auf  $83^\circ$  erwärmt. Nach beendeter Reaction wird mit Soda gewaschen und im Vacuum fractionirt (KOMPPA, C. 1898 II, 1168). — Farblose, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. —  $K_{P_{12}}$ :  $114,5-115,5^\circ$ .

17) \* $\beta$ -Pimelinsäure (S. 680) ist gleich normaler Pimelinsäure, Hptw. Bd. I, S. 676 und Spl. S. 296.

18) \* $\gamma$ -Pimelinsäure, 3-Methylhexandisäure,  $\beta$ -Methyladipinsäure  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$  (S. 680). a) \*Rechtsdrehende Säure, d-Säure. B. Bei der Oxydation von 2,6-Dimethyloktanol(3)-Säure(8) mit  $KMnO_4$ , bei  $100^\circ$  (BAEYER, OEHLER, B. 29, 30). Beim Erwärmen von Oxymethylsäure (S. 249) mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung (BECKMANN, MEHLÄNDER, A. 289, 378). Bei der Oxydation von Menthon (s. Hptw. Bd. III, S. 478) mit  $KMnO_4$ -Lösung (von 4%) (MANASSE, KUPE, B. 27, 1818). Bei der Oxydation von Citronellal (Hptw. Bd. III, S. 474) oder Citronellsäure (S. 204) erst mit  $KMnO_4$  und dann mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  (TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 908; vgl. SEMMLER, B. 26, 2257). Man versetzt 100g Pulegon (Hptw. Bd. III, S. 509) mit einer verdünnten Lösung von 210 Thln.  $KMnO_4$  (SEMMLER, B. 25, 3516). Bei der Oxydation von Isopulegol (T., SCHM., B. 30, 25). — Darst. Man trägt allmählich 40 Thle.  $KMnO_4$ , gelöst in 1000 Thln. Eiswasser, unter Umschütteln, in 20 Thle. Citronellal + 1000 Thle. Eiswasser ein, und erhitzt die filtrirte Lösung mit 40 Thln.  $K_2Cr_2O_7 + 50$  Thln.  $H_2SO_4$  (T., SCHM., B. 29, 908). Man entfernt nebenbei entstandenes Aceton durch Destillation mit Wasserdampf, befreit durch Soda von Chromverbindungen und behandelt die Lösung in der Wärme mit  $KMnO_4$ . Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Krystalle (aus  $CHCl_3 + Benzol$ ). Schmelzp.:  $84,5^\circ$  (SEMMLER). Schmelzp.:  $93-94,5^\circ$ ; die erstarrte Probe schmilzt, sofort wieder erhitzt, bei  $84,5^\circ$  (WAGNER, B. 27, 1818). Schmelzp.:  $89^\circ$  (B., O.).  $K_{P_{145}}$ :  $210-212^\circ$  (SEMMLER). — Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. Für eine Lösung von 5g in 10g Alkohol (von 94%) ist  $[\alpha]_D + 2^\circ$  (S.). Für die wässrige Lösung ist bei  $c = 2,5$   $[\alpha]_D + 8,42^\circ$  (M., R.). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00397 (FRANKE, B. 27, 182; vgl. auch WALDEN, Ph. Ch. 8, 491). — Liefert kein Anhydrid. Mit Phenylcarbonimid entsteht das Derivat  $C_5H_{10}(CO.NH.C_6H_5)_2$ .  $KMnO_4$  oxydirt zu 3-Methylhexanol(3)-disäure-Anhydrid  $C_7H_{10}O_4$ . Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht 1-Methyl-3-Ketopentamethylen  $C_6H_{10}O$ . —  $Ba.C_7H_{10}O_4$ . Pulver. —  $Cu.C_7H_{10}O_4$ . Weissgrüner Niederschlag; blaugrüne Prismen. — \* $Ag_2.C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Aetherisch riechendes Oel.  $K_{P_{10}}$ :  $126,5^\circ$ .  $D^{20}$ : 1,001 (SEMMLER). Molekularbrechungsvermögen: 56,15.  $[\alpha]_D$ : bei verschiedener Temperatur: GUYE, ASTON, C. r. 124, 196.

Dipropylester  $C_{13}H_{24}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{25}}$ :  $156^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,964. Brechungsvermögen: FREUNDLER, Hl. [3] 13, 824.  $[\alpha]_D$  bei verschiedener Temperatur: GUYE, ASTON, C. r. 124, 196.

Diisobutylester  $C_{15}H_{28}O_4 = C_7H_{10}O_4[CH_2.CH(CH_3)]_2$ .  $K_{P_{15}}$ :  $169-171^\circ$ .  $D^{18}$ : 0,947. Brechungsvermögen: FREUNDLER.

Chlorid  $C_7H_{10}O_2.Cl_2$ . Flüssig.  $K_{P_{10}}$ :  $117-119^\circ$ .  $D^{20}$ : 1,2201.  $n_D$ : 1,4709 (S., B. 26, 774).

b) Links-drehende Säure, l-Säure. B. Bei der Oxydation von l-Citronellal erst mit  $KMnO_4$ , dann mit  $CrO_3$  (TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 923). — Schmelzp.:  $84,5^\circ$ . Die wässrige Lösung von 33% dreht im 1-dm-Rohr  $2^\circ$  nach links.

c) Inactive Säure. B. Aus 1 Thl. d- und 1 Thl. l- $\beta$ -Methyladipinsäure (TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 923). Bei der Oxydation von i-Citronellol (aus Pelargoniumöl) (T., SCHM., B. 29, 925). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $93-94^\circ$ .

$\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -Methyladipinsäure  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.CH(CH_3).CH_2.CHBr.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_7H_8O_4Br_2(C_2H_5)_2$ . B. Durch Bromiren von  $\beta$ -Methyladipinsäure mit Brom und Phosphor und Eintragen des Productes in Alkohol (WILSTÄTTER, v. SICHERER, B. 32, 1291). — Oel.  $K_{P_6}$ :  $182-183^\circ$ .  $K_{P_{24}}$ :  $202-204^\circ$  (Faden i. D.).

19) **2-Methylhexandisäure,  $\alpha$ -Methyladipinsäure**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylbutantetracarbonsäure im Vacuum (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 115). Beim Destillieren des Triäthylesters der 2-Methyl-2-Methylsäure-Hexandisäure im Vacuum (MONTMARTINI, *G.* 26 II, 278). — Warzen. Schmelzp.: gegen  $64^\circ$ . Außerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin.  $\text{Kp}_{28}$ :  $216-220^\circ$ . Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure. — Ag.A. Niederschlag.

20) **3-Methylsäure-Hexansäure (6),  $\alpha$ -Aethylglutarsäure**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von 1 Vol.  $\alpha$ -Aethylcarboxylglutarsäuretriäthylester (aus Natriummalonsäureester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester) mit 1 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Wasser (AUWERS, TITHERLEY, *A.* 292, 144, 214). Durch Reduction von  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure mit Na-Amalgam (FICHTER, EGGERT, *B.* 31, 1999). — Grosse Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.:  $60,5^\circ$ .  $\text{Kp}$ :  $250-260^\circ$  unter geringer Anhydridbildung.  $\text{Kp}_{30}$ :  $194-196^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Elektrische Leitfähigkeit  $\text{K}$ : 0 005852.

Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Oel.  $\text{Kp}$ :  $275^\circ$  (AUWERS).

Bromäthylglutarsäure, 2-Brom-3-Methylsäure-Hexansäure (6)  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Auflösen von  $\alpha$ -Aethyliden- oder  $\alpha$ -Vinylglutarsäure in Eisessig-Bromwasserstoff (FICHTER, EGGERT, *B.* 31, 2000). — Halbkugelige Aggregate aus Petroleumäther. Schmelzp.:  $88-89^\circ$ .

Dibromäthylglutarsäure, 2,3-Dibrom-3-Methylsäure-Hexansäure (6)  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure und Brom in  $\text{CS}_2$  (FICHTER, EGGERT, *B.* 31, 2000). — Glänzende Nadeln aus  $\text{CHCl}_3$ . Schmelzp.:  $157-160^\circ$ . Geht beim Kochen mit Wasser in  $\gamma$ -Brom- $\gamma$ -Hexensäure (S. 197) über.

21) **2,2-Dimethylpentandisäure,  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Constitution vgl.: BLAISE, *C. r.* 128, 676. — *B.* Durch Behandeln von 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) mit alkalischer Bromlösung (neben  $\text{CHBr}_3$  oder  $\text{CBr}_4$ ) (TIEMANN, *B.* 28, 2176; PERKIN, *Soc.* 73, 846). Bei der Oxydation von  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure mit überschüssigem Chromsäure-Gemisch (T., *B.* 30, 254). Entsteht neben 4,4-Dimethylhexanon(5)-Säure bei der Oxydation von Isocampherphoron mit  $\text{KMnO}_4$  (T., *B.* 30, 257). Entsteht neben Isocampheronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von  $\beta$ -Campholensäure mit Salpetersäure (D: 1,27) (T., *B.* 30, 260). Bei der Oxydation des Jonons durch  $\text{KMnO}_4$  (T., *B.* 31, 862). Aus Isolaurenolsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,20) in der Wärme in guter Ausbeute neben  $\text{CO}_2$  und wenig Oxalsäure (BLANC, *Bl.* [3] 19, 284; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 623). Bei der Oxydation von 1,1,2-Trimethyl- $d^3$ -Cyclopenten (s. S. 28) mit alkalischer Bromlösung (BLANC, *Bl.* [3] 19, 703). Aus Monochlorisobutylelessigsäureäthylester durch Behandlung mit Cyankalium und darauf folgende Verseifung (MONTMARTINI, *G.* 28 II, 294). — Wollige, feine Nadeln (aus conc. Salzsäure). Schmelzp.:  $84^\circ$  (P., BLAISE);  $84-85^\circ$  (BLANC). Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. — Wird von  $\text{HNO}_3$  u. s. w. zu 2,2-Dimethylbutandisäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht neben dem Anhydrid das  $\gamma$ -Isocapro lacton (T., *B.* 29, 3021). Das Monamid, welches aus dem Anhydrid durch Addition von  $\text{NH}_3$  entsteht, wird durch Natriumhypobromit in  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -Dimethylbuttersäure übergeführt (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 629). —  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\cdot\text{NH}_4$ . Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BLAISE). —  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\cdot\text{K}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{Pb}$ . Weisse Flocken. —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{Cu}$ . Blaugrüner Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser.

Dimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig.  $\text{Kp}$ :  $215-216^\circ$  (BLAISE).

Monoäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Na-Salz entsteht aus dem Anhydrid und  $\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 719). — Oel. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4$ . Prismen (aus Alkohol).

Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .  $\text{Kp}$ :  $235-236^\circ$  (BLAISE).

Diamylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ .  $\text{Kp}$ :  $287-291^\circ$  (unter geringer Zersetzung) (BLAISE).

Chlorid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ .  $\text{Kp}_{35}$ :  $135-137^\circ$  (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 627).

Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ . *B.* Aus der Säure durch Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 73, 847). — Schmelzp.:  $38^\circ$  (P.);  $38-39^\circ$  (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 626).  $\text{Kp}$  gegen  $265^\circ$  (P.).  $\text{Kp}_{35}$ :  $158-160^\circ$  (BL.).

22) **2,3-Dimethylpentandisäure,  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -Oxyglutarsäure mit Jodwasserstoffsäure ( $\text{Kp}$ :  $127^\circ$ ) (MONTMARTINI, *G.* 26 II, 280). Entsteht neben  $\alpha$ -Methyladipinsäure beim Destillieren der Säure, welche durch Einwirkung von  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester auf Natriummethylmalonester und darauffolgende Verseifung erhalten wird, im Vacuum (M.).

— Syrup. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernstein säure. —  $Ag_2A$ . Krystallinischer Niederschlag. — Das Anhydrid ist flüssig.

23) **3,3-Dimethylpentandisäure,  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure**  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 3,3-Dimethyl-2-Methylsäurepentandisäure(2) auf 190° (GOODWIN, PERKIN, *P. Ch. S. Nr. 136*, 65; *P., Soc. 69*, 1472). Der Äthylester entsteht bei 12-stdg. Erhitzen auf 98° von 10 g Dimethylacrylsäureester mit 12,5 g Malonsäureester und 3,1 g Kalium, gelöst in 20 g absolutem Alkohol, und darauf folgende Verseifung der so entstandenen Triearbonsäureester (AUWERS, *B. 28*, 1181). Durch folgende Condensation von Cyanessigester mit  $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäureester und Verseifung des Additionsproductes (PERKIN, THORPE, *Soc. 75*, 49).  $\beta$ -Chlorisovaleriansäureester wird mit Natriummalonsäureester umgesetzt, das Reactionsproduct verseift und destillirt (MONTEMARTINI, *G. 28 II*, 307). Aus Dimethylbutanolid entsteht durch Erhitzen mit KCN das Nitril der  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure (BLAISE, *C. r. 126*, 1153). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta\beta$ -Dimethylpropanetraearbonsäuretetraäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S. Nr. 205*). — *Darst.* Durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylhydroresorcin, bezw. dessen Bromderivat,  $(CH_3)_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CHBr$  (neben Bromoform) (KOMPPA, *B. 32*, 1423; VORLÄNDER, *B. 32*, 1879). — Perimutterglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100° (Mo., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Wird aus der wässrigeren Lösung durch HCl-Gas gefällt. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,02206 (AUWERS, *A. 292*, 146). Zerfällt mit Acetylchlorid, wie auch bei der Destillation, in Wasser und das Anhydrid. —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Schweres Pulver.

Dimethylester  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2C(CH_2 \cdot COOCH_3)_2$ . Oel.  $K_{p_{15}}$ : 103—104°.  $D_{20}^{20}$ : 1,0385 (KOMPPA, *B. 32*, 1423).

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ .  $K_{p_{15}}$ : 127—128° (Faden i. D.).  $D_{20}^{20}$ : 0,9929 (KOMPPA, *B. 32*, 1424).  $K_{p_{75}}$ : 241—243° (P.).

Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN). Aus den Estern der Cyandimethylglutarsäure durch 12-stdg. Erhitzung mit 50%iger Schwefelsäure und nachfolgende Erwärmung mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, THORPE, *Soc. 75*, 54). — Dünne Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 124—125° (P., Th.); 123° (L.).  $K_{p_{25}}$ : 181° (P., Th.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

$\alpha$ -Brom- $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure, 2-Brom-3,3-Dimethyl-Pentandisäure  $C_7H_{11}O_4Br = CO_2H \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Dimethylester  $C_9H_{15}O_4Br = C_7H_9BrO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Wie der Äthylester (PERKIN, THORPE, *Soc. 75*, 55).  $K_{p_{26}}$ : 172°.

Monoäthylester  $C_9H_{15}O_4Br = CO_2H \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . *B.* Gleichzeitig mit dem Diäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc. 75*, 55). —  $K_{p_{35}}$ : 240°. Giebt durch Kochen mit alkoholischem Kali Caronsäure (s. S. 335), mit Natriumcarbonat das Lacton der  $\alpha$ -Oxy- $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4Br = C_7H_9BrO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureanhydrid durch  $PBr_5$  und darauf folgende Behandlung mit Alkohol (PERKIN, THORPE, *Soc. 75*, 54). — Farbloses Oel.  $K_{p_{26}}$ : 181°.

24) **Säure**  $C_7H_{12}O_4$  ( $\alpha$ -Methyladipinsäure [s. Nr. 19] oder  $\beta$ -Methyladipinsäure [s. Nr. 18]?). *B.* Beim Schütteln von 8 g Methylcyclohexanon(3) mit 23 g  $KMnO_4$  und 4 g KOH, gelöst in  $\frac{3}{4}$  L. Wasser (WALLACH, *A. 289*, 344). — Krystallinisch. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Schwer löslich.

25) **Dioxyhexahydrobenzoësäure**  $(OH)_2C_6H_8CO_2H$ , s. *Hptw. Bd. II, S. 1730*.

## 7. \* Säuren $C_8H_{14}O_4$ (S. 680—684).

1) \* **Korksäure, Oktandisäure**  $CO_2H \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$  (S. 680). *B.* Bei der Oxydation ihres Doppelaldehydes mit  $KMnO_4$  in Gegenwart von Soda (BAEYER, *B. 30*, 1964). Bei der Oxydation von Azelaon mit  $KMnO_4$  (DERLON, *B. 31*, 1962). — *Darst.*: MARKOWNIKOW, *B. 26*, 3089; ETAIX, *A. ch. [7]* 9, 384. Zur Trennung von Azelaänsäure benutzt man am besten die verschiedene Löslichkeit der Mg-Salze in Wasser (GANTER, HELL, *B. 14*, 1552; DERLON, *B. 31*, 1959). —  $K_p$ : 152,5° (KRAFFT, WEILAND, *B. 29*, 1326). Destillirt nicht unzersetzt, sondern unter Anhydridbildung (ANDERLIN, *G. 24 I*, 475). 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 0°: 0,08, bei 20°: 0,16, bei 50°: 0,98 und bei 65°: 2,22 Thle. Korksäure (LAMOUROUX, *C. r. 128*, 999). Lösungswärme und Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl. [3]* 17, 745. K: 0,00299. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch. 25*, 193. Zerfällt beim Destilliren mit Kalk in  $CO_2$ ,  $H_2O$ , Suberon und etwas Benzol (MARKOWNIKOW, *Z. 25*, 562).

\* Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$  (S. 681). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B. 31*, 1846.

Di-1-Amylester  $C_{18}H_{34}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_5H_{11})_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

Chlorid  $C_8H_{15}O_2Cl_2 = C_8H_{15}(COCl)_2$ . Flüssig.  $K_{p_{15}}$ : 162—163° (nicht unzersetzt) (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 386).

Anhydrid  $C_8H_{15}O_3$ . *B.* Bei 8—10-stdg. Kochen von 1 Thl. Korksäure mit 7 bis 8 Thln. Acetylchlorid (ANDERLINI, *G.* 24 I, 475). — Krystallpulver. Schmelzp.: 62—63° (A.); 65—66° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 388).

\* 2,7-Dibromkorksäure  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.C_4H_8.CHBr.CO_2H$  (*S.* 681). *B.* Der Diäthylester entsteht durch Bromiren der Korksäure und Umsetzung des Rohbromids mit Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 665).

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4Br_2 = C_8H_{10}Br_2O_4(C_2H_5)_2$ . Oel.  $K_{p_{20}}$ : 233—236° (corr.) (WILLSTÄTTER). Mit Natriumäthylat entstehen Diäthoxykorksäure und wenig Dioxykorksäure.

3) \* *n*-Butylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Heptansäure(1)  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (*S.* 682). *B.* Durch Reduction von Propylitraconsäure oder Propylmesaconsäure mit Natriumamalgam (FITTO, FICHTLER, *A.* 304, 254).

4) \* 3,4-Dimethylsäure-Hexan, *s*-Diäthylbernsteinsäure  $CO_2H.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$  (*S.* 682). *B.* Die Diäthylester entstehen bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Äthylmalonsäure-Monoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 274, 45). Bei der \*Bildung nach BUSCHOFF und HJELT entsteht ausser den beiden stereoisomeren Säuren noch eine Säure (bezw. Säuregemisch) vom Schmelzp. 137° bis 142° (AUWERS, *A.* 309, 323).

a) \* *Fumaröide Form.* Elektrisches Leitungsvermögen: BROWN, WALKER, *A.* 274, 46.

b) \* *Maleinöide Form.* Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 462; BROWN, WALKER, *A.* 274, 47.

$\alpha,\beta$ -Dichloridiäthylbernsteinsäure  $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_2H_5.CCl(CO_2H).CCl(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid entsteht beim Aussetzen von Xeronsäureanhydrid (*Hptw. Bd.* I, *S.* 721) mit einer Lösung von Chlor in  $CCl_4$  an die Sonne (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 340). — Syrup.

5) \* 5-Methyl-2-Methylsäure-Hexansäure(1), Isoamylmalonsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$  (*S.* 683). Schmelzp.: 98°. 100 cem wässrige Lösung enthalten bei 0°: 38,5 Thle., bei 50°: 83,4 Thle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, *C. r.* 128, 1000). Neutralisationswärme: *M., C. r.* 127, 526. —  $K_2C_8H_{12}O_4$ . Wird erst beim Erhitzen auf 130° bis 135° im H-Strome wasserfrei erhalten. Bildungswärme: + 46,69 Cal. (M.).

Di-1-Amylester  $C_{18}H_{34}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_5H_{11})_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Z.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

Chlorisonitroso-Isoamylmalonsäure, 5-Methyl-2-Methylsäure-5-Chlor-Hexanoxim(4)-Säure(1)  $C_8H_{15}O_5NCl = (CH_3)_2CCl.C(:NOH).CH_2.CH(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5NCl = C_8H_{10}ClNO_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Behandlung von gem.-Dimethylallylmalonsäureester mit Amylnitritlösung und rauchender Salzsäure unter Kühlung oder mit  $NOCl$  (PATIEW, *Z.* 30, 391; 31, 437; *C.* 1898 II, 660; 1899 II, 176). — Farblose Prismen vom Schmelzp.: 85—87°; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol. Mit  $HCl$  einige Minuten erhitzt, reducirt die Verbindung FEHLING'sche Lösung.

6) \* 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure(1),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Äthylglutar-säure  $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$  (*S.* 683). b) \* *Meso-Säure.* Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 488.

7) \* 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure(6), Isobutylbernsteinsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (*S.* 683). *B.* Durch Hydrolyse von Acetylisobutylbernsteinsäureäthylester mit verdünnter Salzsäure. Durch Einwirkung von Monochlorsäureäthylester auf Isobutylnatriummalonsäureester, Verseifung und  $CO_2$ -Abspaltung. Aus Isobutylävalinsäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 50, 63). Aus Isopropylita-, citra- oder mesaconsäure durch Reduction mit Natriumamalgam (FITTO, BURWELL, *A.* 304, 270). Durch Erwärmen von Isobutyllithantricarbonsäure auf 160° (FITTO, THRON, *A.* 304, 285; HJELT, *E.* 32, 529). — Prismatische rhombische Krystalle. Schmelzp.: 107—108° (F., B.); 109° (B., P.); 105° (aus Benzol); 107° (aus Wasser) (H.). Leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, schwer in Chloroform. Verliert bei 150° Wasser (B., P.). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: WALDEN, *B.* 24, 2037. Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Isopropylisoparaconsäure. —  $Ca_2C_8H_{12}O_4$ . Leicht löslich. —  $Ba_2(C_8H_{12}O_4)_2$ . Schwer löslich (H.).

Das Anhydrid ist flüssig (H.).

8) \*2,5-Dimethylhexandisäure ( $\alpha, \alpha'$ -Dimethyladipinsäure)  $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 683). B. Die beiden stereoisomeren Säuren entstehen beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure auf  $180^\circ$  (KITZING, B. 27, 1580) oder beim Erhitzen des Tetraäthylesters dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure (LEAN, Soc. 65, 1005). — Acidität der sauren Salze beider Modificationen: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

9) \*2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1), Dimethyläthylbernsteinsäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH.(C_2H_5).CO_2H$  (S. 683). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 8, 475.

10) \*2,2,4-Trimethylpentandisäure,  $\alpha \alpha \alpha'$ -Trimethylglutarsäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 683). B. Entsteht neben Tetramethylbernsteinsäure beim Erhitzen von Natriumacetessigester mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-Aethylester unter einem Druck von 2,5 Atm. (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 1457). Bei 5-stdg. Kochen von Oxytrimethylglutarsäurelacton mit conc. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (AUWERS, A. 292, 223).

\* Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$  (S. 684). B. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung der Säure in Soda (AUWERS, B. 31, 2113).

11) \*Tetramethylbutandisäure, Tetramethylbernsteinsäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$  (S. 684). B. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Dimethylmalonsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 274, 49). Man verseift den Diäthylester durch Kochen mit wenig conc. Schwefelsäure und destillirt das Product mit Wasserdampf (AUWERS, A. 292, 181). Entsteht neben Trimethylglutarsäure beim Erhitzen von Natriumacetessigester mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester unter einem Druck von 2,5 Atm. (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 1457). Entsteht neben ihrem Anhydrid bei  $1/2$ -stdg. Kochen des entsprechenden Nitrils (s. d.) oder von Azoisobuttersäurenitril mit Schwefelsäure (von  $80\%$ ) (THIELE, HEUSER, A. 290, 40). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von azoisobuttersäurem Kalium auf  $100^\circ$  (TH., H.). Siehe auch den Diäthylester. — Schmelzp.:  $195^\circ$  (BROWN, WALKER). 100 The. Wasser lösen bei  $13,5^\circ$  0,48 The. (AUWERS). Elektrisches Leitungsvermögen: BROWN, WALKER.

Monomethylester  $C_8H_{16}O_4 = C_6H_{14}O_4.CH_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht durch Auflösen des Anhydrids in 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (A., 292, 178). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $68^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht ein Oel (Kp:  $150-160^\circ$ ) (A., A. 292, 181).

Dimethylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{16}O_4.(CH_3)_2$ . Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $131^\circ$  (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Monoäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{16}O_4.C_2H_5$ . Dickflüssig (A.). Zerfällt bei der Destillation in das Anhydrid und Alkohol.

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}O_4.(C_2H_5)_2$ . B. Bei vorsichtigem Erhitzen von Azoisobuttersäurediäthylester (THIELE, HEUSER, A. 290, 41). — Kp:  $218-220^\circ$ .

S. 684, Z. 23 v. u. statt: „Oxydiacetessigsäure“ lies: „Oxydiäthylacetessigsäure“.

13) \*Oxydiäthylacetessigsäure, 3-Methylsäure-3-Aethyl-Pentanon(2)-ol(1)  $HO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$  (S. 684). Anhydrid,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Diäthylacetessigsäurelacton  $C_8H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.C(C_2H_5)_2 \\ | \\ O \end{matrix}$ . B. Entsteht, neben Aethylacetat, beim sehr langen Aufbewahren von  $\gamma$ -Acetyloxy- $\alpha$ -Diäthylacetessigester (CONRAD, GAST, B. 31, 2954). — Flüssig. Kp:  $219-225^\circ$ .

$\gamma$ -Acetyloxy- $\alpha$ -Diäthylacetessigsäureäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3.CO.O.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Durch 15—20-stdg. Erhitzen von  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Diäthylacetessigester mit alkoholischer Kaliumacetatlösung (C., G., B. 31, 2954). — Oel. Kp:  $255-265^\circ$ .  $D_{20}^{25}$ : 1,058. Spaltet sich bei langem Aufbewahren in Aethylacetat und das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-Diäthyllessigsäure (s. o.).

14)  $\alpha$ -Methylmelinsäure, 2-Methylheptandisäure  $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Verseifen von 2-Cyan-2-Methyl-6-Methylsäure-Heptandisäure-Triäthylester mit 1 Vol.  $H_2SO_4$  + 1 Vol. Wasser (ZELINSKY, GENEROSOW, B. 29, 730). Bei der Reduction von o-Kresotinsäure oder besser Dibrom-o-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl; bei der Reduction von  $\alpha$ -Oxyvitinsäure (EINHORN, EHRET, A. 295, 175; D.R.P. 90 556; C. 1897 I, 1006). Bei der Oxydation von Isocampher durch  $KMnO_4$ ,  $CrO_3$  oder  $HNO_3$  (ANGELI, RUMINI, G. 26 II, 34, 517). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $57-58^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $223-224^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00315. Beim Destilliren mit Aetzkalk entsteht 1-Methylcyclohexanon(2). —  $Ca.C_8H_{12}O_4$ . Wird aus der conc. Lösung durch absoluten Alkohol gefällt (E., E.).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}O_4.(C_2H_5)_2$ . Gelbliches Oel.  $Kp_{25}$ :  $132-137^\circ$  (E., E.).

15)  $\beta$ -Methylpimelinsäure, 3-Methyl-Heptandisäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Reduction von Dibrom-*m*-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl (EINH., E., A. 295, 180; D.R.P. 90 556; C. 1897 I, 1006). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 48—50°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. Beim Erhitzen mit  $\text{CaO}$  entsteht 1-Methylcyclohexanon (3). —  $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Blätchen.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Oel.  $\text{Kp}_{25}$ : 155—160° (E., E.).

16)  $\gamma$ -Methylpimelinsäure, 4-Methyl-Heptandisäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Beim Behandeln von Dibrom-*p*-Kresotinsäure mit Natrium und Fuselöl (EINH., E., A. 295, 185; D.R.P. 90 556; C. 1897 I, 1006). — Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Destillirt unzersetzt. Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-Methylcyclohexanon (4). —  $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Gelbliches Oel.  $\text{Kp}_{31}$ : 160—167° (E., E.).

17)  $\alpha$ -Aethyladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptansäure (7)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 3,3-Dimethylsäure-Heptansäure (7) durch Destillation im Vacuum (MONTMARTINI, G. 26 II, 285) oder durch Erhitzen auf 170—210° (LEAN, LEES, Soc. 71, 1067). — Weisse Krystalle. Schmelzpt.: 48—49° (L., L.). Schmelzpt.: 46—49°.  $\text{Kp}_{20}$ : 225—226° (M.). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Bernstein-säure. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag.

18) *gem.*  $\alpha$ -Dimethyladipinsäure, 2,2-Dimethyl-Hexandisäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch  $\text{NaBrO}$  aus Isogeronsäure (S. 249) (TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 884). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, unlöslich in Ligroin. Ist der *gem.*- $\beta$ -Dimethyladipinsäure (s. u.) sehr ähnlich. Das Gemisch beider schmilzt aber bei 68—73°. Durch Acetylchlorid entsteht kein Anhydrid. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ziemlich löslich in Wasser und ziemlich beständig.

19) *gem.*  $\beta$ -Dimethyladipinsäure, 3,3-Dimethyl-Hexandisäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Geronsäure (S. 249) durch  $\text{NaBrO}$ . — In geringer Menge neben  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure bei der Oxydation des Jonons (TIEMANN, B. 31, 860). Bei der Oxydation von Tetrahydrocarvon mit  $\text{KMnO}_4$  in der Kälte (BAEYER, B. 31, 2074). — Prismen. Schmelzpt.: 87—88°. Schwer löslich in Ligroin und Benzol. Liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Giebt durch Oxydation  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure. Das Kupfersalz ist in heissem Wasser unlöslich (T., B. 31, 860).

20)  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexansäure (6)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Isopropylpropan- $\alpha\alpha\alpha$ -Tri-carbonsäure (PERKIN, Soc. 69, 1495). Beim Schütteln von Isocampher, vertheilt in kalihaltigem Wasser, mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (ANGELI, RIMINI, G. 26 II, 42, 517; C. 1897 I, 417). — Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 94—95° (P.), 96° (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit  $\text{K}$ : 0,00525. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Flockiger Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{45}$ : 158—160° (P.).

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ . *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 200° (P.). Bei 1-stdg. Kochen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid (A., R.). — Lange, feine, seidglänzende Nadeln (aus Benzol und Ligroin). Schmelzpt.: 60° (A., R.). Schmelzpt.: gegen 53° (P.). Schwer löslich in warmem Ligroin.

21)  $\beta$ -Isopropylglutarsäure, 2-Methyl-3-Aethylsäure-Pentansäure (5)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Terpenylsäure (Hptw. Bd. I, S. 756 u. Spl. dazu) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (+ Phosphor) auf 180—200° (SCHRYVER, Soc. 63, 1343). Durch 12-stdg. Kochen von Isobutylidenbimalonester mit der 7—8-fachen Menge 20%iger Salzsäure (SCH.; KNOEVENAGEL, B. 31, 2589). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen des Imids, welches aus  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Isopropylglutarsäurediäthylester (Condensationsproduct von Natriumcyanessigester mit  $\beta$ -Isopropylacrylsäureester) durch Verseifung gewonnen wird, mit 50%iger Schwefelsäure (HOWLES, THORPE, P. Ch. S. No. 208). — Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Schmelzpt.: 96,5—97° (K.), 99—100° (SCH.), 100° (H., TH.). Leicht löslich in Aether, Benzol und Wasser, schwer in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  und Alkohol.  $\text{K}$ : 0,0646. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Terpenylsäure (LAWRENCE, Soc. 75, 529). —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Weisser, käsiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .  $\text{Kp}$ : 250° (KNOEVENAGEL, B. 31, 2589).

Anhydrid. Flüssig.  $\text{Kp}_{30}$ : 171° (H., TH.).

22)  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylglutarsäure, 3-Methyl-4-Methylsäure-Hexansäure (1)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 3-Methyl-4,4-Dimethylsäure-Hexansäure (1)

durch Destillation im Vacuum (MONTMARTINI, G. 26 II, 285). — Flüssig. Das Anhydrid ist flüssig.

23)  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure, 2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . B. Aus Trimethylglutarsäure durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1187). — Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird aus der wässrigen Lösung durch HCl gefällt. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_4$ . Weisser, schwer löslicher Niederschlag.

Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$ . B. Aus der Säure durch längeres Erhitzen und Destillation (P., T., Soc. 71, 1188). — Prismen. Schmelzp.: 39°. In Wasser unter Uebergang in die Säure löslich.

3-Chlor-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure  $C_8H_{13}O_4Cl = CO_2H.C(CH_3)_2.CCl(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{21}O_4Cl = C_8H_{11}ClO_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäureester durch  $PCl_5$  (P., T., Soc. 71, 1180). — Farbloses Oel.  $Kp_{20}$ : 139°. Geht sehr leicht in Trimethylglutarsäureester über.

3-Brom-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure  $C_8H_{13}O_4Br = CO_2H.C(CH_3)_2.CBr(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{21}O_4Br = C_8H_{11}BrO_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäureester und  $PBr_5$  (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1181). — Gelbliches Oel.  $Kp_{15}$ : 145°.

3,4-Dibrom-2,2,3-Trimethyl-Pentandisäure  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CO_2H.C(CH_3)_2.CBr(CH_3).CHBr.CO_2H$ . B. Aus  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure durch Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1184). — Schmelzp.: 169° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, schwer in  $CS_2$  und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther.

24)  $\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäure, 2,3,3-Trimethylpentandisäure  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Entsteht neben 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) beim Kochen von BALBIANO'S Säure  $C_8H_{12}O_5$  (aus Camphersäure) mit HJ (und etwas Phosphor) (BALBIANO, B. 27, 2136; 28, 1507; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2161). Aus 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) durch Erhitzen mit HJ auf 140—150° (BALBIANO, R. A. L. [5] 8 I, 422). Durch Methylierung von Natrium- $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Dimethylglutarsäurediäthylester und darauf folgende Verseifung mit alkoholischem Kali oder Salzsäure entsteht das Imid, aus dem Imid durch 5-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° die Säure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 65). — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Benzol. — Bei der Oxydation entsteht  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure. —  $Ca.C_8H_{12}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Mikroskopische Tafeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser, löslich in kaltem.

Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$ . B. Aus der Säure durch Acetylchlorid (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 65). — Prismen aus Essigäther und Petroleumäther. Schmelzp.: 82° (P., TH.); 80—81° (B.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht ein kristallwasserhaltiges Product  $C_8H_{12}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (Schmelzp.: 61°).

Bromtrimethylglutarsäureanhydrid  $C_8H_{11}O_3Br = \overbrace{CO.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CHBr.CO}^O$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäureanhydrid (10 g) mit 3,5 cem Brom im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (BALBIANO, R. A. L. [5] 8 I, 425). — Weiche Nadeln, bei 178° erweichend, bei 186—188° schmelzend. Sehr leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. — Beim Behandeln mit absolutem Alkohol entsteht der Diäthylester und die 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5).

25) *s*-Methylisopropylbernsteinsäure, 2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentansäure(1)  $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Entsteht in 2 Modificationen beim Erhitzen von Methylisopropyläthancarbonsäure  $C_8H_7.CH(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$  auf 200° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 275). Man trennt beide Säuren durch Kristallisation aus Wasser oder durch Einleiten von Dampf in ihre Lösung in Schwefelsäure von 50%. Hierbei verflüchtigt sich nur die *cis*-Säure.

a) *trans*-Säure. Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 174—175° (B., P., TH.). Geht bei 190° in das Anhydrid über. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in  $CHCl_3$  und Ligroin, leicht in heissem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,64 Thle. — Bei der Destillation im Vacuum entsteht hauptsächlich das Anhydrid der *cis*-Säure. Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure theilweise in die *cis*-Säure über. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_4$ .

Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$ . B. Bei 2-stdg. Kochen der *trans*-Säure mit Essigsäureanhydrid (B., P., TH.). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 46°.  $Kp_{20}$ : 140—145° (unverändert). Wandelt sich bei kurzem Kochen an der Luft in *cis*-Säureanhydrid um.

b) *cis-Säure*. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125—126° (B., P., TH.). Geht bei 140° in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,43 Thle. — Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° theilweise in die *trans-Säure* über. — Ag<sub>2</sub>.Ä.

Anhydrid C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Flüssig. Kp<sub>25</sub>: 138—140° (B., P., TH.).

26) *Tertiärranymalonsäure, 3,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Pentansäure(1)* (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Malonsäurediäthylester und dem Bromid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (BISCHOFF, B. 28, 2628). — Oel. Kp<sub>761</sub>: 238°.

27) *Methylisobutylmalonsäure, 2,4-Dimethyl-2-Methylsäure-Pentansäure(1)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Isobutylbromid (BURROWS, BENTLEY, Soc. 67, 510). — Schmelzp.: 122°. Außerst löslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>.Ä. Niederschlag.

Diäthylester. Kp: 230—235°.

## 8. \* Säuren C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (S. 684—686).

2) \**Azelainsäure* CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 684). B. Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, C. 1898 I, 439). Beim Erhitzen von 2,8-Dimethylsäure-Nonandisäure auf 200° (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 104). Entsteht neben Pelargonsäure beim Erhitzen von Pelargylamidazelaensäure mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (SPIECKERMANN, B. 29, 813). — Darst. {... (GANTTER, HELL, ...)}; vgl. auch DERLON, B. 31, 1938. — Schmelzpunkt: 106,2° (MASSOL, Bl. [3] 19, 301). Destillirt oberhalb 360° unter theilweiser Anhydridbildung. Kp<sub>6</sub>: 158° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1326). 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 0°: 0,10, bei 20°: 0,24, bei 50°: 0,82 und bei 65°: 2,2 Thle. Azelaensäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 275. Neutralisationswärme mit KOH: 41,53 Cal. (berechnet auf Bildung des festen wasserfreien Salzes aus fester Säure und fester Base) (M.). K: 0,00253. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. {Beim Glühen mit Kalk entsteht ein complexes Gemenge (DALE, SCHORLEMMER}, (vgl. auch MILLER, TORTUTSCHKIN, Z. 31, 414; C. 1899 II, 181); aus der um 90° bei 23 mm siedenden Fraction desselben lässt sich etwas Azelaon C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O isoliren (DERLON, B. 31, 1960).

\*Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 685). Darst. 1 Mol.-Gew. Azelaensäure, 3 Mol.-Gew. Alkohol und  $\frac{1}{20}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden 20 Stunden erwärmt. (Ausbeute: 77%) (MILLER, Z. 31, 421; C. 1899 II, 182). — Flüssig. Kp: 291—292°. D<sub>0</sub>: 0,99060. D<sub>15</sub>: 0,9766 (M.). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, B. 31, 1846.

Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. B. Durch anhaltendes Kochen von Azelaensäure mit 7—8 Thln. Acetylchlorid (ANDERLINI, G. 24 I, 476). — Schmelzp.: 52—53° (A.); 56—57° (ETAIX, A. ch. [7] 9, 399). Unlöslich in Ligroin.

Chlorid C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Flüssig. — Kp<sub>13</sub>: 165° (ETAIX, A. ch. [7] 9, 398).

3) \**4,4-Dimethylsäure-Heptan, Dipropylmalonsäure* (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (S. 685). Molekulare Verbrennungswärme: 1146,1 Cal. (STOHMANN u. s. w., J. pr. [2] 49, 114). K: 1,12. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

4) \**3,5-Dimethylsäure-Heptan, s-Diäthylglutursäure* CH<sub>2</sub>[CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> (S. 685). a) *α-Säure*. Darst. Man kocht bis zur neutralen Reaction 125 g Dicarboxylglutarsäureester mit 17,3 g Natrium, gelöst in 250 g absolutem Alkohol, und 125 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, verjagt den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser. Man destillirt das ausgeschiedene Oel im Vacuum und verseift den Ester durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (AUWERS, A. 292, 205; vgl. [DRESSEL, A. 256, 187]). Man trennt die beiden entstandenen, isomeren Säuren durch Krystallisation aus heissem Wasser. — Stark glänzende Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 118—119°. Löslich in 100 Thln. Wasser. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,005342. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CHCl<sub>3</sub>, sehr leicht in Aceton, ziemlich schwer in Ligroin.

b) *β-Säure*. Darst. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der α-Säure (s. o.) (AUWERS, A. 292, 207). — Warzen (aus Ligroin). Schmelzp.: 76—78°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,00595.

Anhydrid. Kp: 282—284° (AUWERS, A. 292, 208).

6) \**2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Hexansäure(1), αα-Dimethyl-α'-Propylbernsteinsäure* C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H  
CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 685). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch.

7) \* 2,6-Dimethylheptandisäure, αα'-Dimethylpimelinsäure CH<sub>3</sub>[CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>), CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> (S. 685). B. Entsteht in 2 Modificationen {neben anderen Verbindungen beim Verseifen von 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetpimelinsäureester durch verdünntes alkoholisches Kali (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 577)}. Beide isomere Säuren entstehen beim Kochen von Dicyandimethylpimelinsäurediäthylester mit conc. Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure mit Vitriolöl (ZELINSKY, B. 24, 4004). Man trennt die isomeren Formen, welche leicht flüssig bleiben, durch Darstellung der Anilide; das Anilid der para-Säure ist viel weniger löslich, als jenes der anti-Säure (KIPPING, Soc. 67, 147).

a) Para-Säure. Monokline (Soc. 67, 150) Prismen (aus Wasser). Schmelzpz.: 81° bis 81,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,17 Thle. K: 0,00344.

b) Anti-Säure. Orthorhombische (Soc. 67, 152) Krystalle (aus Wasser). Schmelzpz.: 76—76,5°. 100 Thle. lösen bei 15° 2,206 Thle. K: 0,00343.

8) Ueber die Dimethylpimelinsäuren von Zelinsky s. unter Nr. 7.

9) 3,3-Dimethyl-Heptandisäure, gem. β-Dimethylpimelinsäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Durch Oxydation der 4,4-Dimethylloktanon(2)-Säure(S) mit Br und NaOH (LÉSER, Bl. [3] 21, 548). — Lange Prismen. Schmelzpz.: 104°. Giebt bei der Destillation mit Natronkalk gem.-Dimethylcyclohexanon.

10) 3-Methylsäure-Oktansäure(8), α-Aethylpimelinsäure CO<sub>2</sub>H.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Behandeln von Aethylpentantetracarbonsäureester (CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.CH(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit alkoholischem Kali (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 990). — Oel. Kp<sub>92</sub>: 260—265°.

Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Flüssig. Kp<sub>93</sub>: 198—200° (Cr., P.).

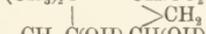
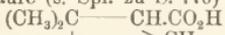
11) 3-Aethylsäure-Heptansäure(1), β-Isobutylglutarsäure C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Durch 30-stdg. Kochen von Isoamylidenbismalonester mit der achtfachen Menge 20% ig. Salzsäure (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpz.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Wasser; ziemlich leicht in CS<sub>2</sub> und Ligroin. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Weisser, körniger Niederschlag.

Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Kp: 262—263° (Kx.).

12) 2,2,4,4-Tetramethyl-Pentandisäure, s-Tetramethylglutarsäure CO<sub>2</sub>H.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Durch Reduction von Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure mit HJ (BLAISE, C. r. 126, 1810). — Schmelzpz.: 113°.

13) 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptansäure(7), Isoamylbernsteinsäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Aus Isobutylita- oder citra- oder mesacon-säure durch Reduction in saurer Lösung mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen von Isoamyläthantricarbonsäure (FITIG, SCHIRMACHER, A. 304, 305). Beim Verseifen von α-Cyan-α'-Isoamylbernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). — Schmelzpz.: 75—76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Ligroin. Beginnt schon wenig über dem Schmelzpunkt Wasser abzuspalten. — Ca.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. — Ba.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

3,4-Dibrom-2-Methyl-5-Methylsäure-Heptansäure(7), Dibromisoamylbernsteinsäure, Isobutylatonsäuredibromid C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHBr.CHBr.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Durch Addition von Brom an die Isobutylatonsäure in Chloroformlösung neben Bromisobutylisoparaconsäure (FITIG, ERLÉNACH, A. 304, 315). — Glänzende Kryställchen aus Aceton-Ligroin. Schmelzpz.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Aceton. Liefert beim Stehen in alkalischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser die Isobutylisaconsäure (s. Spl. zu S. 770) als Hauptproduct.

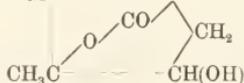


? B. Entsteht durch vor-

sichtige Oxydation von camphoceansaurem Natrium (S. 213) mittels 1% iger Permanganatlösung (JAÖELKI, B. 32, 1507). — Weisse, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 163° (bei 166° H<sub>2</sub>O-Abspaltung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. — Geht bei der Destillation im Vacuum in Camphoceansäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (S. 259) und Oxycamphoceanlacton (s. u.) über. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Dimethyltricarbaldehydsäure.



Oxycamphoceanlacton C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> =



neben Camphoceansäure bei der Destillation der Dihydroxycamphoceansäure im Vacuum

(JAGELKI, *B.* 32, 1507). — Gelbliches, zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzpt.: 58°.  $Kp_{13.6}$ : 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird durch  $KMnO_4$  leicht angegriffen.

15) *Säure*  $C_9H_{16}O_4$ . *B.* Bei Einwirkung von Na-Hypobromit auf Thujaamenthonketonsäure  $C_{10}H_{18}O_3$  (S. 251) (WALLACH, *B.* 30, 427). — Schmelzpt.: 134,5°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_2$ .

16) *Säure*  $C_9H_{16}O_4$ . *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetznatron (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 42). —  $Kp_{50}$ : 254—257°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Unlöslich. Weiss.

Anhydrid  $C_9H_{14}O_3$ . *B.* Durch langes Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (C., P.). —  $Kp_{35}$ : 189—190°.

## 9. \* Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ (S. 686—688).

1) \* *Sebacin säure, Dekandisäure*  $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$  (S. 686). *B.* Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). Beim Erhitzen von 2,9-Dimethylsäure-Dekandisäure auf 200° (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 600). —  $Kp_0$ : 164° (KRAFFT, WELANDT, *B.* 29, 1326). 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 0°: 0,004, bei 20°: 0,10, bei 50°: 0,22 und bei 65°: 0,42 Thle. Sebacin säure (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 275. Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 17, 746.  $K$ : 0,00238. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

\* Dimethylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$  (S. 686). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 278.

\* Monoäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}O_4(C_2H_5)$  (S. 686). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entstehen die Ester der Oktodekandisäure (Hptw. Bd. I, S. 690) und der Nonen(1)-Säure(9) (Spl. I, S. 202).

\* Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$  (S. 686). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 276.

Di-1-Amylester  $C_{20}H_{38}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *J.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327. Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846.

*S.* 687, *Z.* 15 v. o. statt: „*Soc.* 52, 801“ lies: „*Soc.* 52, 802“.

\* 2,9-Dibromsebacin säure  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = CO_2H.CHBr.C_6H_{11}.CHBr.CO_2H$  (S. 687). *B.* Aus Sebacin säure mit Brom und Phosphor (WEGER, *B.* 27, 1212). — Schmelzpt.: 136° (W.). Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Eisessig, unlöslich in  $CS_2$ . — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht Dioxysebacin säure.

Nach CLAUS (*J. pr.* [2] 51, 337) ist die aus Sebacin säure + Brom bei 165° erhaltene Säure (Schmelzpt.: 115°) verschieden von der mit  $PBr_3$  und Brom (aus Sebacin säure) erhaltenen Säure (Schmelzpt.: 136°).

Tetrabromsebacin säure  $C_{10}H_{14}O_4Br_4$ . *B.* Bei zweiwöchentlichem Erwärmen von 100 g Sebacin säure mit 225 g  $PBr_3$  und 500 g Brom u. s. w. (WEGER, *B.* 27, 1214). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 165°. Sehr leicht löslich in Aether und Eisessig, leicht in Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. —  $Na_2C_{10}H_{12}O_4Br_4 + 9H_2O$ .

4,7-Diisonitrososebacin säure = Dioxim der Dekandion(4,7)-Disäure, s. *Spl. zu Bd. I*, S. 821.

3) \* 2-Methylsäure-3-Methyl-Oktansäure(1), secundäre Heptylmalonsäure  $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$  (S. 687). Mol. Verbrennungswärme: 1802,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 114).  $K$ : 0,102. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

5) \* 2,5-Dimethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexan, s-Diisopropylbernsteinsäure  $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen durch Einwirkung von Isopropylbromid auf das Natriumderivat des Isopropylcyanbernsteinsäureesters und darauf folgende Verseifung (BONE, SPRANKLING, *P. Ch. S.* Nr. 211).

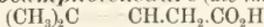
a) \* *cis-Säure* (= *a-Säure* S. 687). *B.* Der Aethylester entsteht bei 6-stdg. {Erhitzen auf 150° von 1 Thl.  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester mit 1 Thl. Silber} (AUWERS, A. 292, 167; vgl. HELL, MAYER, *B.* 22, 49). — Schmelzpt. gegen 180°; 171—172° (B., Sp.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15°: 0,25 Thle. Leicht löslich in Aceton, schwer in  $CHCl_3$ , löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.  $K$ : ca. 0,35 (A.); 0,2255 (B., Sp.).

Anhydrid  $C_{10}H_{16}O_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 255—257° (AUWERS, A. 292, 170). Wird durch Kochen mit Wasser kaum angegriffen.

b) *trans-Säure*. Schmelzpt.: 226°.  $K$ : 0,0108. Unlöslich in Benzol. Aus jeder Säure entsteht durch Acetylchlorid ein besonderes, flüssiges Anhydrid. Das Anhydrid der *trans-Säure* wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der *cis-Säure* verwandelt (B., Sp.).

Die sub 5b aufgeführte \* Säure von Hell und Mayer (S. 688) (B. 22, 52) ist vielleicht Tetramethyladipinsäure. Sie wurde von Auwers (A. 292, 163) bei der Wiederholung der Versuche nicht wieder erhalten.

6) \* *α*-Dioxydihydrocampholensäure (die im Hptv. als „Säure aus Campholensäure“ bezeichnete Verbindung)



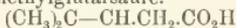
10 g *α*-Campholensäure (S. 213), gelöst in 160 g sehr verdünnter Natronlauge mit 30 g KMnO<sub>4</sub>, gelöst in 1 L. Wasser (WALLACH, A. 269, 339; TIEMANN, B. 28, 2172; 29, 3014). Man leitet in die erhitzte und filtrirte Lösung CO<sub>2</sub> ein, engt ein, säuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und wäscht den Rückstand mit CHCl<sub>3</sub>, wobei l-Pinonsäure (S. 261) aufgelöst wird. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in Ligroin. Bei der Destillation entsteht l-Pinonsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isoketocamphersäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, dann Isocamphoronsäure, Terpenylsäure, Terebinsäure und mit HNO<sub>3</sub> Isodiketocamphersäure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. — AgÄ. Gallertartiger Niederschlag.



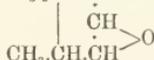
7) *β*-Dioxydihydrocampholensäure



Campholensäure (S. 261) und 3,4,4-Trimethylheptanol(2)-Disäure bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. KMnO<sub>4</sub> in 3%iger Lösung in eine gekühlte Lösung von 1 Thl. *β*-campholensäurem Natrium (TIEMANN, B. 28, 2175; 30, 248). Man säuert die filtrirte und eingedampfte Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und wäscht die nach kurzem Stehen des Rückstandes ausgeschiedenen Krystalle mit CHCl<sub>3</sub>. — Glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 146°. Sublimirt unzersetzt. Inactiv. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem CHCl<sub>3</sub>, unlöslich in Ligroin. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) und dann Dimethylglutarsäure.



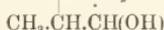
Anhydrid, Campholenoxydsäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> =



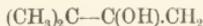
dem Campholenoxyd (s. S. 260) durch Erhitzen mit Alkalilauge (BÉHAL, BLAISE, Bl. [3] 15, 28; TIEMANN, B. 30, 417). Beim Uebergiessen von *γ*-Bromdihydrocampholenoxyd (S. 250) mit conc. Kalilauge (T.). — Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub> + Ligroin). Schmelzp.: 120° (rasch erhitzt) (B., B.); 128—129° (T.). Geht bei 150° oder beim Kochen mit Säuren in Campholenoxyd über. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und CHCl<sub>3</sub>. — Chromsäuregemisch oxydirt zu 4,4-Dimethylhexanon(5)-Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. — Ag.C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>.



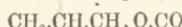
8) *βδ*-Dioxydihydrocampholensäure



Anhydrid. Man erwärmt das Anhydrid mit Natronlauge und fällt durch HCl (TIEMANN, B. 30, 411). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Geht äusserst leicht in das Anhydrid über.



Anhydrid, *β*-Oxydihydrocampholenoxyd C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> =



Entsteht bei der Oxydation von *β*-Campholensäure (S. 213) oder Dihydrocampholenoxyd (S. 250) mit Chromsäure (TIEMANN, B. 28, 2174; T., B. 30, 411). — Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Kp: 273—275°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. Wird von HNO<sub>3</sub> zu Nitrodihydrocampholenoxyd (S. 251) oxydirt.

9) *Dihydrocamphersäure* CO<sub>2</sub>H.CH(CH<sub>3</sub>).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H? B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 73, 23). — Nierenförmige Aggregate. Schmelzp.: 105—106°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. Sublimirt bei raschem Erhitzen grösstentheils unverändert. Inactiv. K: 0,00415. Wird sehr schwer oxydirt. — Ag<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Amorph.

Anhydrid C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. B. Beim Erhitzen von Dihydrocamphersäure mit Essigsäureanhydrid (CROSSLEY, PERKIN). — Gummiartig. Wird von kochendem Wasser nur langsam

angegriffen, durch kochendes alkoholisches Aetzkali in die Säure verwandelt. Geht beim Erhitzen in Dihydrocamphoketon  $C_9H_{16}O$  über.

10) **3-Methoäthylol(3<sup>1</sup>)-Heptanon(6)-Säure(1)**  $CH_3.CO.(CH_2)_2.CH[C(OH)(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$ .

Anhydrid, **3-Methoäthylheptanon(6)-olid(1,3<sup>1</sup>)**, Methylketon der Homoterpenylsäure  $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \\ \diagdown O.CO \end{array} > CH_2$ . a) **Inactive Form.** B. Bei der

Oxydation von 1 Mol.-Gew. rohem Pinen mit 2 Mol.-Gew. verdünnter  $KMnO_4$ -Lösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1778). Entsteht neben wenig Terpenylsäure bei der Oxydation von festem Terpeneol oder von Terpantriol(1,2,8) (S. 101) (WALLACH, A. 275, 153) mit  $CrO_3$  und Eisessig (T., S., B. 28, 1783; W., A. 291, 342). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf  $110^\circ$  von 1 Thl.  $\alpha$ -Pinonsäure (S. 261) mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (BAEYER, B. 29, 326). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen von l-Pinonsäure mit Vitriolöl (T., B. 29, 3016). Entsteht auch bei langsamer Destillation von  $\alpha$ -Pinonsäure (T., S., B. 29, 535). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Monokline Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $63-64^\circ$ . Kp:  $330^\circ$ .  $Kp_{21}$ :  $205-210^\circ$ . Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht in  $CHCl_3$ . —  $NaBrO$  erzeugt erst eine Säure  $C_9H_{16}O_5$ , dann eine Säure  $C_9H_{14}O_5$  und Terpenylsäure. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Terebinsäure und Terpenylsäure. Auch mit  $KBrO$  entsteht Terpenylsäure neben  $CHBr_3$  und  $CBr_4$ . Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  und verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpenylsäure, bei der Oxydation mit  $HNO_3$  Terebinsäure. Beim Erwärmen mit  $KOH$  entsteht die 3-Methoäthylol(3<sup>1</sup>)-Heptanonensäure, die in freiem Zustande rasch in das Methoäthylheptanonolid zurückverwandelt wird. Beim Stehenlassen einer mit  $HCl$ -Gas gesättigten Lösung in Alkohol entsteht die Verbindung  $C_{10}H_{16}ClO_3.C_2H_6$  (Flüssig.  $Kp_{15}$ :  $150-160^\circ$ ) (W., A. 291, 344).

Oxim  $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2.NOH$ . B. Beim Eintragen der Lösung von 25 Thln.  $NH_3.O.HCl$  und 50 Thln. krystallisirter Soda in 100 Thln. Wasser in die Lösung von 25 Thln. Methoäthylheptanonolid in verdünntem Alkohol (40 Vol. Alkohol von 90% auf 100 Vol. Wasser) (TIEMANN, B. 29, 2618). Man lässt einige Tage stehen. — Blättchen und Rhomben (aus absolutem Aether). Schmelzp.:  $80-81^\circ$  (TIEMANN, SEMMLER). Schwer löslich in Ligroin und wasserfreiem Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  entstehen Essigsäure und 2-Methyl-3-Aminoäthylpentanol(2,5).

b) **Active Form.** B. Bei der Oxydation des activen Terpantriols(1,2,8) (BAEYER, B. 31, 3217). — Prismen. Schmelzp.:  $48-49^\circ$  (B.). Schmelzp.:  $45-46^\circ$  (GODLEWSKY, Z. 31, 203; C. 1899 I, 1241).  $[\alpha]_D$ :  $+55,3^\circ$  in Alkohol bei c: 2,6187 (G.). Giebt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  inactive Terpenylsäure.

11) **Methyläthylpinelinsäure, 2-Methyl-6-Methylsäure-Oktansäure(1)**  $CH_3.CH(CO_2H).C_3H_6.CH(CO_2H).C_3H_5$ . B. Beim Verseifen von Oktantricarbonsäureester(2,2,6) durch alkoholisches Kali (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 994). — Grosse, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $78^\circ$ .  $Kp_{80}$ :  $265-270^\circ$ . —  $Ag_2.C_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag.

12) **2,5-Diäthyladipinsäure, 3,6-Dimethylsäure-Oktan**  $C_2H_5.CH(CO_2H).C_2H_4.CH(CO_2H).C_3H_5$ . B. Entsteht in 2 Modificationen beim Erhitzen von Oktan-tetracarbonsäure(3,3,6,6) (LEAN, Soc. 65, 1009). Man trennt die beiden Säuren durch Benzol.

a)  **$\alpha$ -Säure.** Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $136^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol. —  $Ca.C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

b)  **$\beta$ -Säure.** Nadeln. Schmelzp.:  $51-53^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser und Benzol. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

13)  **$\alpha$ -Isoamylglutarsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8)**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ .

Monobromisoamylglutarsäure, **4-Brom-2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8)**  $C_{10}H_{17}O_4Br = CH(CH_3)_2.CH_2.CHBr.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Isovaleralglutarsäure, übergossen mit 8 Thln., bei  $0^\circ$  mit  $HBr$  gesättigtem, Eisessig (FITTIG, BRONNERT, A. 282, 351). — Feine, glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $109^\circ$ . Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  und Benzol, schwer in  $CS_2$  und Ligroin. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Isononenensäure und eine Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  (Schmelzp.:  $117,5^\circ$ ).

Dibromisoamylglutarsäure, **4,5-Dibrom-2-Methyl-5-Methylsäure-Oktansäure(8)**  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = CH(CH_3)_2.CH_2.CHBr.CBr.(CO_2H).CH_2.CH_2.C_2OH$ . B. Bei vierzehntägigem Stehen am Licht von 1 Mol.-Gew. Isovaleralglutarsäure, gelöst in  $CS_2$ , und 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in  $CS_2$ , bei  $0^\circ$  (FITTIG, BRONNERT, A. 282, 350). — Krystall-

körner (aus  $CHCl_3 + \text{Ligroin}$ ). Schmelzp.:  $148^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$ , schwer in kaltem  $CS_2$ , Benzol und Ligroin.

14) **2,5,6-Trimethylheptandisäure, Trimethylpimelinsäure**  $CO_2H.CH(CH_3).CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Vol. Trimethyl-dicyanpimelinsäureester in 1 Vol. Vitriolöl mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und erhitzt  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang (ZELINSKY, REFORMATSKY, *B.* 28, 2944). — Oel.  $K_{p15}$ :  $213^\circ$  bis  $215^\circ$  (unter geringer Zersetzung). Liefert bei der Destillation mit  $Ca(OH)_2$  Trimethyl-cyclohexanon.

15) **2-Methylsäure-5-Aethyl-Heptansäure(1)**  $(C_2H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . **4-Oximido-5-Chlor-2-Methylsäure-5-Aethyl-Heptansäure(1)**. Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_2.NCl = (C_2H_5)_2CCl.C:(NOH).CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus gem. Diäthylallyl-Malon-säureester und  $NOCl$  (IPATIEW, *Z.* 31, 438; *C.* 1899 II, 176). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.:  $94$ — $96^\circ$ .

16)  **$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptansäure(1)**  $CH_3.CH(CO_2H).CH(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Entsteht in zwei Formen bei der Reduktion von Methylisoamylmaleinsäureanhydrid mit  $HJ$  und Phosphor (AIDEN, PERKIN, ROSE, *P. Ch. S.* Nr. 212), sowie bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäurediäthylester oder  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 212).

a) **cis-Säure**. Schmelzp.:  $93^\circ$ . Flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Ligroin. Das Anhydrid ist ein Oel vom  $K_{p50}$ :  $187^\circ$  (LAWRENCE). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform-Lösung unter Druck liefert es  $\beta$ -Isoamylcitronsäureanhydrid (L).

b) **trans-Säure**. Prismen. Schmelzp.:  $142^\circ$ . Unlöslich in Ligroin. Das Anhydrid siedet unter 25 mm Druck bei  $170^\circ$  (LAWRENCE).

17) **Dioxydihydroisogeraniumsäure, 1,3,3-Trimethyl-Cyclohexandiol(1,2)-Carbonsäure(2)**  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (TIEMANN, *B.* 31, 885). *B.* Beim Versetzen

einer kalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Isogeraniumsäure (S. 215) in Soda mit  $KMnO_4$ -Lösung (1 At.-Gew. O) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2726). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $195$ — $196^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

18) **Dioxydihydrocyclogeraniumsäure**  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}) \end{array}$  (?). *B.* Durch Kochen mit Alkalilauge aus dem Bromlacton  $C_{10}H_{15}BrO_2$ , das durch  $HBr$  aus Oxyjononlacton (s. u.) gebildet wird (TIEMANN, *B.* 31, 858). — Glashelle, harte Krystalle aus Wasser. Schmelzp.:  $177,5^\circ$ . Leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol.

Anhydrid, Oxyjononlacton  $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C \begin{array}{l} \text{CH} - \text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3 \\ \text{CO}.O.\text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ . *B.* Aus Jonon (Hptw. Bd. III, S. 117) durch  $KMnO_4$  in der Kälte. Die Oxydationsproducte werden mit Aether und Bicarbonat geschüttelt; in den Aether geht das Oxyjononlacton, die Bicarbonatlösung enthält Geronsäure (S. 249),  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure,  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure und  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyladipinsäure (TIEMANN, *B.* 31, 857). — Kleine Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: ca.  $130^\circ$ . Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich allmählich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Ist sehr veränderlich und färbt sich beim Aufbewahren gelb, unter Bildung eines ungesättigten Lactons (?). Durch  $HBr$  entsteht ein Bromlacton  $C_{10}H_{15}BrO_2$ .

19) **Säure  $C_{10}H_{15}O_4$  aus Convolvulin**. *B.* Entsteht neben  $d$ -Methyläthyllessigsäure beim Erwärmen von Oxy-pentadecylsäure (Convolvulinolsäure, S. 233) mit rauchender Salpetersäure (TAVERNE, *R.* 13, 211; HOEHNEL, *C.* 1897 I, 419). — Schmelzp.:  $109^\circ$  (H.);  $116^\circ$  (T.).  $K_{p100}$ :  $294^\circ$ .  $K_{p15}$ :  $235^\circ$ . —  $Ag_2.A$ .

20) **Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$** . *B.* Als Nebenproduct bei der Oxydation des Thujamenthons mit Chromsäure (WALLACH, *B.* 30, 427). — Schmelzp.:  $41^\circ$ .

Oxim  $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2(NOH)$ . Schmelzp.:  $156^\circ$  (WALLACH).

21) **Oxylacton  $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO} \\ \text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} > O = \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO} \\ \text{CH}_2.\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{OH}] \end{array} > O$  (?)**. *B.*

Aus Pulegensäure (S. 216) bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von  $4\frac{1}{2}\%$  und Natronlauge, wie auch beim Erwärmen mit  $1\frac{1}{3}$  Mol.-Gew.  $\text{CrO}_3$  und verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, A. 289, 354; A. 300, 264). Durch Behandeln des bei Einwirkung von Hypobromit auf Pulegensäure entstehenden Bromlactons mit Silberoxyd (W., A. 300, 264). — Kryställchen (aus  $\text{CHCl}_3 + \text{Ligroin}$ ). Schmelzp.:  $129-130^\circ$ .  $\text{Kp}_{20}$ :  $185^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beständig gegen Oxydationsmittel. Zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelsäure in  $\text{CO}_2$  und ein Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Giebt durch folgeweise Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  und Natrium-methylat das Pulegenolid  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (s. S. 260).

## 10. \* Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (S. 688).

3) \* **Brassyssäure** (S. 688). Ist hier zu streichen, weil sie die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$  besitzt. Vgl. unten.

4) **n-Heptylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekansäure (I)**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Reduction der Hexylita-, -citra- oder -mesaconsäure mit Natrium-amalgam (FRITIG, HOFFKEN, A. 304, 337). — Weisse Krystallschuppen. Schmelzp.:  $90^\circ$  bis  $91^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in kaltem Benzol. —  $\text{Ca}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Weisses Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Käsiges Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Unlöslich in Wasser.

4, 5 - **Dibrom-3-Methylsäure-Dekansäure (I), Hexylitaconsäure-dibromid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Hexylitaconsäure und Brom in Chloroformlösung (F., STUBER, A. 305, 17). — Mikrokrystallinisch (aus Benzol). Schmelzp.:  $131-132^\circ$ . Wird durch Natriumamalgam in Hexylitaconsäure zurück-  
verwandelt.

5) **Oktylmalonsäure, 2-Methylsäure-Dekansäure (I)**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . K: 0,095. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

6) **Diisobutylmalonsäure, 2, 6-Dimethyl-4, 4-Dimethylsäure-Heptan**  $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit Aetzkali (BENTLEY, PERKIN, Soc. 73, 61). — Dicke Prismen. Schmelzp.:  $145-150^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$ . Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und heissem Petroleumäther, schwer in kaltem Petroleumäther.

Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. 4,6 g Na in 55 g Alkohol werden mit 45 g Isobutylmalonsäureäthylester und 30 g Isobutylbromid auf dem Wasserbade erhitzt (B., P.). — Dickes, farbloses Oel. Kp:  $245-255^\circ$ .

## 12. \* Säuren $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (S. 689).

S. 689, Z. 22 v. u. und Z. 29 v. o. statt: „Soc. 71“ lies: „Soc. 61“.

3) **Brassyssäure, Tridekandisäure**  $\text{CO}_2\text{H}\cdot[\text{CH}_2]_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben anderen Säuren beim Versetzen von Behenolsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (S. 217) mit rauchender Salpetersäure (GROSSMANN, B. 26, 644; vgl. HAUSKNECHT, A. 143, 45). Beim Erwärmen von Eruca-säure (S. 207) mit  $\text{HNO}_3$  (FILETI, PONZIO, G. 23 II, 393). Entsteht neben Pelargonsäure beim Erhitzen von Pelargyl-Brassylamidssäure mit Salzsäure (D: 1,19) auf  $150^\circ$  (SPIECKER-MANN, B. 29, 811). — Fläche Nadelchen. Schmelzp.:  $112^\circ$  (G.);  $114^\circ$  (F., P.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei  $24^\circ$  0,74 Thle. Säure. Unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol. —  $\text{Ca}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Pulveriger Niederschlag. —  $\text{Ba}\cdot\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. —  $\text{Cu}\cdot\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blaugrüner Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{A}$ . Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4 = \text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $36^\circ$ . Kp:  $326-328^\circ$  (i. D.) (F., P.).

4) **Diisoamylmalonsäure, 2, 8-Dimethyl-5, 5-Dimethylsäure-Nonan**  $[(\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B.: s. den Diäthylester (FOURNIER, C. r. 128, 1289). — Blättchen. Schmelzp.:  $147-148^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in  $\text{CS}_2$ , unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen auf  $175^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Diisoamyl-essigsäure.

Diäthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4 = \text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aequimol. Mengen von Isoamylmalonsäureäthylester und Isoamylbromid werden mit Natriumäthylat 4 Stunden lang auf dem dem Wasserbad erhitzt (FOURNIER). — Flüssig. Kp:  $278-280^\circ$ .  $\text{D}^{20}$ : 0,993.

5) **3, 3, 7, 7-Tetramethyl-Nonanoxim(5)-Disäure, Phorondiessigsäureoxim**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  B. Man kocht Phorondiessigsäure mit

einer Lösung von freiem Hydroxylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 12). — Büschelförmig gruppierte Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 141—143°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

#### 14. \* Säuren $C_{15}H_{28}O_4$ (S. 689).

S. 689, Z. 20 v. u. statt: „Dimethyldekan“ lies: „Dimethylundekan“.

2) **2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undekan**,  $\alpha\alpha'$ -Diisoamylglutarsäure  $CH_3[CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH(CH_3)]_2$ .

Diisovaleralglutarsäure - Dihydrobromid  $C_{15}H_{28}O_4Br_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C_2H_4Br(CO_2H).CH_2.C_2H_4Br(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von Diisovaleralglutarsäure mit, bei 0° mit HBr gesättigtem, Eisessig (FITTING, BRONNERT, A. 282, 362). — Glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Aether und  $CHCl_3$ .

Diisovaleralglutarsäure - Tetrabromid, 4, 5, 7, 8 - Tetrabrom - 2, 10 - Dimethyl-5, 7 - Dimethylsäure - Undekan  $C_{15}H_{28}O_4Br_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CBr(CO_2H).CH_2.CBr(CO_2H).CHBr.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol. Gew. Diisovaleralglutarsäure und 4 At.-Gew. Brom, gelöst in 3 Thln.  $CHCl_3$  (FITTING, BRONNERT, A. 282, 361). — Lange Nadeln (aus Aceton + Ligroin). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$ , Aceton,  $CS_2$  und  $CCl_4$ , schwer in kaltem Benzol und Ligroin. Beim Kochen mit verdünnter, überschüssiger Sodalösung entsteht Isovaleraldehyd.

#### 16. \* Säuren $C_{17}H_{32}O_4$ (S. 690).

2) \* **Roccellsäure** (S. 690). V. In *Lecanora cenisea* und *Leprasia latebrarum* (ZOFF, A. 295, 264, 293). Unter den in Alkohol leicht löslichen Theilen von *Lecanora sordida* (Pers.) Th. Fr. (HESSE, J. pr. [2] 58, 497). Neben Oxyroccellsäure und Erythrin in *Roccella peruensis* (H., J. pr. [2] 57, 261). — Atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 127—128° (H., J. pr. [2] 58, 497).

Salze: Hesse, J. pr. [2] 57, 261.  $K.C_{17}H_{31}O_4 + 2H_2O$ . Weisse Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_{17}H_{31}O_4)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_{17}H_{31}O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine weisse Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. — \*  $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ . Mikroskopische Nadeln. —  $Pb.C_{17}H_{30}O_4$ . Weisser Niederschlag. —  $Cu(C_{17}H_{31}O_4)_2$ . Grüner, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $Ag.C_{17}H_{31}O_4$ . Kleine, weisse Nadeln. Lichtbeständig. Unlöslich in Wasser.

#### 17. \* Säuren $C_{18}H_{34}O_4$ (S. 690).

3) **Ketooxystearinsäure, Oktodekanon(9)-ol(12)-Säure(I)**  $CH_3[CH_2]_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO[CH_2]_7.CO_2H$ . B. Beim Auflösen von Ricinstearolsäure (S. 264) in Vitriolöl (GOLDSOBEL, B. 27, 3123). Man fällt durch Wasser. — Seideglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. —  $Ba(C_{18}H_{33}O_4)_2$ . Niederschlag. —  $Ag.C_{18}H_{33}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Aethylester**  $C_{20}H_{38}O_4 = C_{18}H_{33}O_4.C_2H_5$ . Krystalle. Schmelzp.: 54,5° (GOLDSOBEL).

**Acetylderivat**  $C_{20}H_{38}O_5 = C_{18}H_{33}O_4.C_2H_3O$ . Oel. Erstarrt bei starker Abkühlung (GOLDSOBEL). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Oxim**  $C_{18}H_{35}O_4N = C_8H_{13}.CH(OH).C_9H_4.C(N.OH).C_7H_{14}.CO_2H$ . Erstarrt nicht in der Kälte (GOLDSOBEL, B. 27, 3125). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° entstehen  $\gamma$ -Oxydekylsäureanhydrid,  $\alpha$ -Hexyltrimethylenimin, n-Heptandicarbonsäure (Azelaïn-säure) und 8-Aminooktansäure.

#### 18. \* Säuren $C_{19}H_{38}O_4$ (S. 690).

2) \* **2-Methylsäure-Oktodekansäure (Cetylmalonsäure)**  $CH_3.(CH_2)_{15}.CH(CO_2H)_2$  (S. 690). Molekulare Verbrennungswärme: 2707,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 114).

**18 a. Oktodekylmalonsäure, 2-Methylsäure-Eikosansäure(I)**  $C_{21}H_{40}O_4 = C_{18}H_{37}.CH(CO_2H)_2$ . B. Entsteht neben Oktodekylmalonamidsäure bei viertägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyanarachinsäure mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (BACZEWSKI, M. 17, 544). Man extrahirt das Product mit Aether und kocht den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges 7 Tage lang mit alkoholischer Kalilauge. — Krystallinische Körnchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 109—110°. Fast unlöslich in Ligroin.

**18 b. Eikosylmalonsäure, 2-Methylsäure-Dokosansäure(I)**  $C_{23}H_{44}O_4 = CH_3.(CH_2)_{19}.CH(CO_2H)_2$ . B. Aus Cyanbehensäure und alkoholischem Kali (FILET, G. 27 II,

298). — Schmelzpt.: 119—120° (aus Alkohol). Schwer löslich in Chloroform. Entwickelt bei 150° CO<sub>2</sub> und verwandelt sich in eine Verbindung vom Schmelzpt. 83°, wahrscheinlich Behensäure.

**18 c. s - Didekylbernsteinsäuren, 11,12 - Dimethylsäure - Dokosan** C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>·CH·CO<sub>2</sub>H

B. Das Gemisch der Ester beider stereoisomerer Formen entsteht C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>·CH·CO<sub>2</sub>H aus  $\alpha$ -Bromlaurinsäureester durch fein vertheiltes Silber (Kp<sub>12,5</sub> der Ester: 200—265°). Es wird durch mässig verdünnte Schwefelsäure verseift; die Säuren werden durch Ligroin getrennt (AUWERS, BETTERIDGE, A. 298, 179).

**Hochschmelzende Säure.** Weisse Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Schmelzpt.: 134°. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in heissem Eisessig, fast unlöslich in Wasser (A., B.).

**Niedrigschmelzende Säure.** Feine Prismen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 74°. Sehr leicht löslich in heissem Ligroin und den anderen organischen Mitteln, fast unlöslich in Wasser (A., B.).

**19 a. Säure** C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>25</sub>H<sub>47</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Bei anhaltendem Kochen von  $\alpha$ -Cyanocerotinsäure mit alkoholischem Kali (MARIE, A. ch. [7] 7, 243). — Schmelzpt.: 112—114°. Zerfällt in der Hitze in CO<sub>2</sub> und Cerotinsäure. — Ba·C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>. Niederschlag.

**20 a. Dicyladipinsäure, 17,20 - Dimethylsäure - Hexatriakontan** C<sub>38</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub> = CO<sub>2</sub>H·CH(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen von Dicylbutantetracarbonsäure auf 205° (LEAN, Soc. 65, 1016). Man trennt die Säuren durch Alkohol.

a)  $\alpha$ -Säure. Schmelzpt.: 42—43°. Diäthylester C<sub>42</sub>H<sub>82</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>38</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Schmelzpt.: 41—43° (LEAN).

b)  $\beta$ -Säure. Amorph. Schmelzpt.: 32—34°. In Alkohol löslicher, als die  $\alpha$ -Säure. Verbindet sich nicht so leicht mit Alkohol, wie die  $\alpha$ -Säure.

## C. \*Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>4</sub> (S. 691—728).

### I. \*Einbasische Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>4</sub> (S. 691—696).

Derivate der Butenolal-Säure HOC·CH;C(OH)·CO<sub>2</sub>H s. *hptw.* Bd. I, S. 706 sub Nr. 3.

#### I. \*Säuren C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (S. 691).

1) \*Acetbrentraubensäure, Pentandion(2,4)-Säure CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CO<sub>2</sub>H (S. 691). \*Methylester C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (wahrscheinlich Diäthylform; vgl. DRUDE, B. 30, 955) (S. 691). Dielektricitätsconstante; elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311). Absorbirt flüssig elektrische Schwingungen stark (DRUDE, B. 30, 955).

\*Aethylester C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 691). (Wahrscheinlich Diäthylform; vgl.: DRUDE, B. 30, 955.) {B. Aus Aceton, Oxaläther (CLAISEN, STYLOS . . .} D.R.P. 43 897; *Frdl.* I, 218, II, 102). — Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; LÖWE, W. 66, 398. Elektrische Absorption: D., B. 30, 955; Ph. Ch. 23, 311. S. 691, Z. 8 v. u. statt: „Säure C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>(?)“ lies: „Säure C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, welche durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser in Oxalsäure, Alkohol und symmetrische m-Oxytoluylsäure gespalten wird (Claisen, B. 22, 3271)“. Verbindet sich mit Chloral zum Chloralid der Acetbrentraubensäure (SCHIFF, B. 31, 1305), mit Benzalanilin zu Aceto-Diphenyl-Oxy-Pyrrolon (SCH., GIÖLL, B. 31, 1307). Liefert mit Hydrazin und Kalilauge 3-Methylpyrazolcarbonsäure(5) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

3) Oxymethylenacetessigsäure, 2-Methylsäure-Buten(1-ol)(1-on)(3) CH<sub>3</sub>·CO·C[CH(OH)]·CO<sub>2</sub>H. B. Die Ester CH<sub>3</sub>·CO·C[CH(OR)]·CO<sub>2</sub>·R ihrer Alkyläthersäuren entstehen durch Condensation der Ester der Acetessigsäure mit den Orthoameisensäure-äthern.

Methylester C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus dem Aethoxymethylenacetessigsäure-methylester (S. 317) durch Zersetzung des Kupfersalzes mittels verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, A. 297, 21). — Farbloses Oel. Kp<sub>67</sub>: 110°. Kp<sub>750</sub>: 185°. D<sup>15</sup>: 1,186. — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Kornblumenblaue Blättchen aus heissem 80%igen Methylalkohol. Schmelzpt.: 207—208°.

**Aethylester**  $C_7H_{10}O_4 = C_6H_5O_4(C_2H_5)$ . *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetessigsäureäthylester (S. 217) mittels Wasser, bezw. sehr rasch mittels Sodalösung und Ansäuern der Lösung (CLAISEN, A. 297, 20; D.R.P. 77 354; B. 28 Ref., 82). — Aus Amidomethylenacetessigester durch Einwirkung von kaltem alkoholischen Kali (Cl.). — *Darst.* Durch Ueberführen des Aethoxymethylenacetessigesters in das Kupfersalz mittels überschüssiger conc. wässriger Kupferacetat-Lösung und Zersetzung des Salzes in Aether mittels verdünnter Schwefelsäure (Cl.). — Farbloses Oel.  $Kp_{21}$ :  $95^\circ$ .  $Kp_{750}$ :  $200^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,141. Schwer löslich in Wasser, blassgelb löslich in conc. Schwefelsäure. Besitzt stark saure Natur, röthet Lackmus, löst sich in Alkalicarbonaten leicht, in Kaliumacetat bei einigem Schütteln. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310; LOEWE, W. 66, 398. Elektrische Absorption: Dr.; B. 30, 954. Färbt sich mit  $FeCl_3$  dunkelgelbroth bis blutroth; spaltet sich beim Kochen der Lösung in n-Natronlauge in Acetessigester und ameisenensaures Salz, beim Erwärmen mit Wasser theils in die gleichen Producte, theils in Kohlensäure, Alkohol und Oxymethylenacetone  $CH_3CO.CH:CH.OH$ , welches sich zu Triacetylbenzol  $C_6H_3(CO.CH_3)_3$  condensirt. Giebt durch Oxidation mit Silberoxyd Acetessigester und Kohlensäure. Verhalten gegen Phenylhydrazin: CLAISEN, A. 295, 303. — Salze: CLAISEN.  $NH_4C_7H_9O_4$ . Schneeweisse Nadelchen. Schmelzpt.:  $104-105^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. —  $KC_7H_9O_4$ . Weisse Warzen aus heissem Alkohol. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_9O_4)_2$ . Weisse Prismenbüschel aus wenig Wasser. —  $Cu(C_7H_9O_4)_2$ . Kornblumenblaue Prismen oder Täfelchen aus heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Unlöslich in kaltem Wasser. —  $Ag.C_7H_9O_4$ . Nadelchen aus heissem Wasser.

**Methoxymethylenacetessigsäure**  $C_6H_8O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OCH_3)].CO_2H$ . Methyl-ester  $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäuremethyl-ester, Orthoameisensäuremethyläther und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, A. 297, 19). — Oel.  $Kp_{16}$ :  $150^\circ$ .

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Oxymethylenacetessigsäureäthylesters mittels Jodmethyl (CLAISEN, A. 297, 19). — Oel.  $Kp_{10}$ :  $150-152^\circ$ .

**Aethoxymethylenacetessigsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OC_2H_5)].CO_2H$ . Methyl-ester  $C_8H_{12}O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OC_2H_5)].COOCH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäuremethyl-ester, Orthoameisensäureäthyläther und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, A. 297, 18). — Schwach gelbröthliches Oel.  $Kp$ :  $265-268^\circ$  unter einiger Zersetzung.  $Kp_{45}$ :  $173-174^\circ$ .

**Aethylester**  $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CO.C[:CH(OC_2H_5)].COOC_2H_5$ . *B.* Aus Acetessigester (1 Mol.-Gew.), Essigsäureanhydrid (2 Mol.-Gew.) und Orthoameisenäther (1 Mol.-Gew.) durch lebhaftes Sieden (30—40 Min.), Abdestilliren sofort nach dem Erhitzen bis  $195^\circ$  und Fractioniren des Rückstandes im Vacuum (CLAISEN, A. 297, 16; D.R.P. 77 354; B. 28 Ref., 82). Aus Oxymethylenacetessigester durch Aethylirung (Cl.). — Farblose, glykoldieckige Flüssigkeit, beim Aufbewahren sich färbend.  $Kp_{15}$ :  $149-151^\circ$ .  $Kp$ :  $264-266^\circ$  unter einiger Zersetzung.  $D^{15}$ : 1,0737. Wird durch  $H_2SO_4$  dunkelbraunroth, dann undurchsichtig schwarzgrün gefärbt. Giebt beim Erhitzen ( $100^\circ$ , Rohr) mit Alkohol und etwas alkoholischer Salzsäure  $\beta$ -Aethoxycrotonsäureäther, bei längerer Berührung mit Wasser Oxymethylenacetessigester, durch Digestion mit Ammoniak in der Kälte Amidomethylenacetessigester. Giebt beim Erwärmen mit alkalischen Agentien intensive Rothfärbung unter Bildung von Glaukophansäure und Xanthophansäure (s. u.) (CLAISEN, A. 297, 47). Verhalten gegen Phenylhydrazin: CLAISEN, A. 295, 303.

**Xanthophansäure**  $C_{18}H_{20}O_8$ . *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Glaukophansäure durch Erhitzen von Aethoxymethylenacetessigsäureäthylester (2 Mol.-Gew.) mit Natriacetessigester (1 Mol.-Gew.) (CLAISEN, A. 297, 49). — Orangegelbe Nadeln in Halbkugeln aus heissem Alkohol. Schmelzpt.:  $143-144^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform; Lösung in conc.  $H_2SO_4$  dunkelroth, beim Erwärmen schöne Fluorescenz (gelbroth in der Durchsicht, moosgrün in auffallendem Licht); färbt in alkoholischer Lösung die Haut intensiv roth mit einem Stich ins Rosaviolette. Wird von überschüssigem Alkali zersetzt; es entsteht eine farblose, bei  $118-120^\circ$  schmelzende Substanz ( $C_{15}H_{16}O_7$ ?). —  $Na.C_{18}H_{19}O_8$ . Aus Alkohol kleine dämpfrohe Kryställchen. —  $K.C_{18}H_{19}O_8$ .

**Glaukophansäure**  $C_{27}H_{26}O_{12}$ . *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Xanthophansäure durch Erhitzen von Aethoxymethylenacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit Natriacetessigester (1 Mol.-Gew.) (CLAISEN, A. 297, 55). — Schwarze Nadelchen mit schwach bräunlich-grünem Oberflächenschimmer aus heissem Benzol. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Nitrobenzol, etwas in heissem Wasser; Lösung in conc. Schwefelsäure tief dunkelblau. Schmelzpt.:  $188-189^\circ$ . —  $Na.C_{27}H_{25}O_{12}$ . Aeusserst feine Nadelchen und Flitter von grünem Bronzeglanz; in siedendem Alkohol tiefblau, etwas violettstichig, schwer löslich; dunkelblau löslich in siedendem Wasser.

2. \* Säuren  $C_6H_8O_4$  (S. 692—693).

1) \* *Diacetessigsäure*, 3-Methylsäure-Pentandion(2,4)  $(CH_3.CO)_2CH.CO_2H$  (S. 692). Methyläther  $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$ . B. Wie bei dem Aethyläther (CLAISEN, A. 277, 175). — Schmelzp.: 22—23°. Kp: 196—198°.  $K_{P_{20}}$ : 101—102°.  $D^{15}$ : 1,151. —  $Cu(C_7H_9O_4)_2$  (bei 100°). Himmelblaue Krystalle.

\* Aethyläther  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4(C_2H_5)$  (S. 692). Darst. Man erwärmt eine Lösung von 65 g Acetyllessigsäureäthylester in dem gleichen Volumen Aether mit 9 g Natriumäthylat, trägt das Ganze allmählich in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus 60 g Acetylchlorid und 100 g Aether und kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang (CLAISEN, A. 277, 171). — Kp: 209—211°.  $K_{P_{10}}$ : 103—104°.  $D^{15}$ : 1,104 (Cl.). Molekulare Verbrennungswärme: 972,4 Cal. (GUINCHANT, Bl. [3] 13, 1029). — Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natron entstehen nur Essigsäure und Acetessigester.  $NH_3O$  erzeugt 2,4-Dimethylisoxazol-3-Carbonsäureester  $C_8H_{11}NO_2$ . Hydrazin erzeugt 3,5-Dimethylpyrazol-4-Carbonsäureester und eine bei 243° schmelzende Verbindung  $C_8H_8N_2O_2$  (ROSENGARTEN, A. 279, 242). —  $*Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Schmelzp.: 151° (Cl.).

$\beta$ -Acetyloxyisocrotonensäure  $CH_3.C(O.C_2H_5O):CH.CO_2H$  (isomer mit Diacetessigsäure). Aethyläther  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 30 g Kupferacetyllessigsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), verteilt in 250 ccm absolutem Aether, mit 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid, gelöst in Aether, oder beim Behandeln von Acetyllessigester mit Essigsäureanhydrid (NEP, A. 266, 103; 276, 206) und Natronlauge (PECHMANN, B. 25, 1046; A. 278, 225). — Flüssig. Kp: 212—214° (nicht unzersetzt).  $K_{P_{12}}$ : 98°.  $K_{P_{20}}$ : 116°. Unlöslich in Natronlauge. — Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Acetessigester. Brom erzeugt bei  $-15^\circ$   $\alpha$ - und  $\gamma$ -Bromacetessigester und Acetyl bromid. Phenylhydrazin spaltet sofort  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin ab.

2) \* *Triacetäure*, Hexandion(3,5)-Säure(1)  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$  (S. 692). Liefert mit conc. Ammoniak bei 100° 4,6-Dioxy-2-Picolin  $CH_3.C_5H_2N(OH)_2$ .

Das Anhydrid, Methylhydroxycumalin (?)  $C_6H_6O_3 = CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown O \\ \diagup O \\ \diagdown CH \end{matrix} CH$  liegt wahrscheinlich in der Säure  $C_6H_6O_3$  vor, die durch Verseifung des Acetoalylencarbonsäureesters entsteht (RUHEMANN, WOLF, Soc. 69, 1389; RUHEMANN, Soc. 71, 326). — Triklone (HUTCHINSON, Soc. 69, 1630) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 244° zu einem braunen Oel. Unlöslich in  $CHCl_3$  + Benzol, leicht in  $CHCl_3$  + Aceton. Giebt durch Behandlung mit HCl in methylnalkoholischer Lösung eine Verbindung  $C_7H_8O_3$  (Schmelzp.: 139—140°), welche der Methyläther der Acetoalylencarbonsäure  $CH_3.CO.CH:C:CH.CO_2.CH_3$  zu sein scheint.

4) *Glyoxylibuttersäure*, 2,2-Dimethyl-Butanon(3)-al(4)-Säure(1)  $OHC.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$ . B. Bei wiederholtem Umkrystallisiren des Lactons der Dioxyacetyl-dimethyllessigsäure (s. unten) aus Methyl- oder Aethylalkohol unter Zugabe von Wasser:  $(OH)CH.CO.C(CH_3)_2 \xrightarrow{OCH.CO.C(CH_3)_2} \begin{matrix} O—CO \\ \diagup \\ CO_2H \end{matrix}$  (CONRAD, KREICHGAUER, B. 30, 859). — Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in Aether; krystallisirt unverändert aus Eisessig oder Essigester, wird dagegen beim Erhitzen mit Wasser auf 60° (ebenso beim Schmelzen) unter Abspaltung von  $CO_2$  in Isobutyrylformaldehyd übergeführt. Reducirt Ag- oder  $KMnO_4$ -Lösung in der Kälte; röthet durch  $SO_2$  entfärbte Fuchsinlösung wieder. Wird von verdünnter Natronlauge in der Kälte in  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure umgewandelt.

Dioxyacetyldimethyllessigsäurelacton (Lacton der 2,2-Dimethylbutanon(3)-diol(4,4)-Säure)  $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} (HO)HC.CO.C(CH_3)_2 \\ \diagup \\ O—CO \end{matrix}$ . B. Durch Einwirkung von Wasser auf die Monobromsubstitutionsproducte des  $\gamma$ -Methoxyacetyl- $\alpha$ -Dimethyllessigsäuremethyl-esters oder des Acetats des  $\gamma$ -Oxyacetyl- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethyl-esters (S. 296) (CONRAD, KREICHGAUER, B. 30, 857). Durch Einwirkung von Wasser auf Monobrom- $\gamma$ -Oxydimethylacetessigsäurelacton (CONRAD, GAST, B. 31, 2729). — Prismen. Schmelzp.: 168—169° (unter Entwicklung von  $CO_2$ ). Lagert sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aethyl- oder Methyl-Alkohol unter Zugabe von Wasser in Glyoxylibuttersäure (s. oben) um.

Acetat des Dioxyacetyldimethyllessigsäurelactons  $C_8H_{10}O_5 = (CH_3.COO)CH.CO.C(CH_3)_2 \begin{matrix} \diagup \\ O—CO \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen des Lactons mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 90—100° (CONRAD, RUPPERT, B. 30, 860). Existirt in zwei, in Alkali unlöslichen Formen: a) Schmelzp.: 114°. Farblose Prismen aus Alkohol. Leicht löslich in Aether. b) Schmelzp.: 154°. Farblose Prismen aus Alkohol oder Essigester. Schwer löslich in Alkohol.

Acetatmethyläther des 2,2-Dimethylbutanon(3)-diol(4,4)-Säuremethylesters  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3CO.O)(CH_3.O)CH.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$ . B. Aus dem Monobromsubstitutionsprodukt des Acetats des 2,2-Dimethylbutanonol(3,4)-Säuremethylesters (S. 296) und N-Methylat in methylalkoholischer Lösung (CONRAD, RUFFERT, B. 30, 863). — Schmelzp.: 54°. Kp: 220—240° (unter theilweiser Zersetzung).

### 3. \* Säuren $C_7H_{10}O_4$ (S. 693—694).

2) \*3-Methylsäure-Hexandion(2,5), Acetylacetessigsäure  $CH_3.CO.CH_2.CH(COCH_3).CO_2H$  (S. 694). Anhydrid der Diäol-Form,  $\alpha$ -2-Acetylangelicalacton  $CH_3.C:CH.C:O(OH)(CH_3)$   
 $C_7H_{10}O_3 = \begin{matrix} O & - & CO \\ | & & | \\ O & - & CO \end{matrix}$ . Darst. Isocarbopyrotritisäure (s. Hptw. Bd. III,

S. 716) wird erst bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwickelung erhitzt und dann bei möglichst niedrigem Druck destillirt (KNORR, A. 303, 136). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 63°. Kp: 216° unter Zersetzung.  $Kp_{100}$ : 159°.  $Kp_{45}$ : 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solventien. Verhärzt beim Aufbewahren. Giebt mit alkoholischem  $FeCl_3$  kornblumenblaue Färbung. Geht beim Kochen mit Wasser in das  $\beta$ -Lacton (s. u.) über. Mit conc. Schwefelsäure behandelt, liefert es Pyrotritisäure (s. Hptw. Bd. III, S. 707). —  $Na.C_7H_9O_3$ . Aus dem Lacton und Natrium in Benzol. Weisses Pulver. —  $Ba(C_7H_9O_3)_2.4H_2O$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Fe(C_7H_9O_3)_2.H_2O$ . Blaues Krystallpulver.

Anhydrid der Ketenol-Form,  $\beta$ -2-Acetylangelicalacton  $C_7H_8O_3 = CH_3.C:CH.CH.CO.CH_3$ . B. Man kocht das  $\alpha$ -Lacton 5 Minuten mit Wasser und filtrirt

nach 12 Stunden ab (KNORR, A. 303, 142). — Weisse Blättchen aus Chloroform oder Eisessig. Schmelzp.: 177—180°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 49,5 Thln. Chloroform, 121 Thln. Aceton, 296 Thln. Alkohol, 544 Thln. Benzol und 3948 Thln. Aether. Giebt keine Eisenchlorid-Reaction. Geht beim Destilliren in das  $\alpha$ -Lacton über, ebenso beim Digeriren mit Natriumdraht und siedendem Benzol in das Natriumsalz des  $\alpha$ -Lactons. Bei andauerndem Kochen mit Wasser entsteht Acetylacton. Wird durch conc. Schwefelsäure langsamer als das  $\alpha$ -Derivat in Pyrotritisäure verwandelt.

### 4. \* Säuren $C_9H_{12}O_4$ (S. 694).

2)  $\gamma$ -Acetyl- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäure,  $\alpha$ -Dimethyltriacetssäure, 2,2-Dimethyl-Hexandion(3,5)-Säure(1)  $CH_3.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$  oder  $CH_3.C(OH):CH.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$ . Methyl ester  $C_9H_{14}O_4 = C_9H_{11}O_4.CH_3$ . B. Durch Eintragen von Natrium in auf 110—120° erhitzten  $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethyl ester (neben Isobuttersäuremethyl ester):  $2CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3 + H + (CH_3)_2CH.CO_2.CH_3$  (CONRAD, GAST, B. 31, 1340). — Gelbliche Flüssigkeit von schwach saurer Reaction. Kp: 228—232°. Mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in jedem Verhältniss mischbar;  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Wird beim Kochen mit Barytwasser oder durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Acetyl-Isobutyryl-Methan,  $CO_2$  und Methylalkohol zerlegt. Wird von conc. Ammoniak in ein Trimethyl- $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Ketodihydropyridin übergeführt. —  $Na.C_9H_{13}O_4$ . Weisse, krystallinische Masse; reagirt auch bei 100° nicht mit  $CH_3J$  oder Chloressigester. —  $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$ . Blassblauer, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester, schwer in Petroleumäther.

Oxim  $C_9H_{15}O_4N = CH_3.C(OH):CH.C:(N.OH).C(CH_3)_2.CO.OCH_3$ . Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 115° (CONRAD, GAST, B. 31, 1341).

3) \*Acetonylävalinsäure, Oktandion(4,7)-Säure(1)  $CH_3.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von Furalacton mit Alkohol und conc. Salzsäure (KEHRER, IGLER, A. 32, 1176). — Sechsseitige Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 75—76°. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Ag-Lösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt.

4) Säure  $C_9H_{12}O_4$ . B. Bei der Oxydation von Isoacetophoron erst mit  $KOBr$ , dann mit  $KMnO_4$  (KEPP, MÜLLER, A. 299, 225). — Grosse, rhombische(?) Tafeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 102—103°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

### 5. \* Säuren $C_9H_{14}O_4$ (S. 694).

2) 4,4-Dimethyl-Heptandion(2,6)-Säure(1)  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Isoacetophoron mit verdünntem Permanganat; von den anderen Producten durch Vacuumdestillation zu trennen (BREDT, RÜBL, A. 299, 175). — Wasserhelle,

ziemlich grosse (rhombisch, hemimorph; Fock) Tafeln. Schmelzp.: 99—100°.  $Kp_{14}$ : 195° bis 210°. Leicht löslich in fast allen organischen Mitteln und in Wasser. Einbasische Säure. —  $Ca(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$ . Krystalle aus Wasser; zersetzt sich gegen 100°.

### 6. \* Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ (S. 694).

3) *γ-Acetyl-α-Diäthylacetsäure, Diäthyltriacetsäure, 3-Methylsäure-3-Aethyl-Heptandion (1,6)*  $CH_3.CO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$  oder  $CH_3.C(OH).CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ . Aethyl ester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von Diäthylacetsäure mit Natrium auf 140—150° (CONRAD, GAST, B. 31, 2936). — Gelbliches Öl.  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung roth. —  $Cu(C_{12}H_{19}O_4)_2$ . Graublaue Masse aus Petroleumäther. Schmelzp.: 82°. Bei höherer Temperatur etwas flüchtig. Leicht löslich. —  $HgCl_2$ -Verbindung,  $CH_3.C(O.HgCl).CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ . Krystallinische Masse aus Essigester. Schmelzp.: 152°.

4) *Säure*  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3(CH_2)_2.CH_2.CH.C(OH).CH_2.CH_2$   
 $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$  (?). B. Entsteht neben

Isononensäure bei 8-stdg. Kochen von 1 Thl. Monobromisoamylglutarsäure mit 30 Thln. Wasser (FITTING, BRONNERT, A. 282, 352). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 117,5°. Schwer löslich in kaltem Aether.

### 10. \* Säuren $C_{18}H_{32}O_4$ (S. 695).

1) \* *Stearoxylsäure, 9,10-Diketostearinsäure, Oktodekandion (9,10)-Säure (I)*  $C_8H_{17}.CO.CO.(CH_2)_7.CO_2H$  (S. 695). Darst. Man erhitzt unter Umschütteln ca.  $\frac{1}{2}$  Minute je 3 g gepulverte Stearolsäure mit Salpetersäure (D: 1,45) und kühlt dann (SPECKERMANN, B. 28, 276). — Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroin. — Mit  $NH_3O +$  Alkohol entsteht Ketoketoximstearinsäure.

Ketoketoximstearinsäure, Oktodekanoximsäure  $C_{18}H_{33}O_4N = CH_3.(CH_2)_7.C(OH).CO.(CH_2)_7.CO_2H$  oder  $CH_3.(CH_2)_7.CO.C(OH).(CH_2)_7.CO_2H$ . B. Aus Stearoxylsäure und  $NH_3O$ , analog der Ketoximketobehensäure (s. u.) (SPECKERMANN, B. 29, 812). — Schmelzp.: 76—81°. Geht mit  $PCl_5$  in Pelargyl-Azelaïnamsäure über.

9,10-Diketoximstearinsäure  $CH_3.(CH_2)_7.C(:N.OH).C(:N.OH).(CH_2)_7.CO_2H$  s. S. 186.

2) \* *Ricinstearoxylsäure* (S. 695). B. Durch 3-stdg. Stehenlassen von Ricinstearolsäure mit Vitriolöl und Eingiessen in Wasser (MANGOLD, M. 15, 315).

II. \* *Lithofellinsäure*  $C_{20}H_{38}O_4 + H_2O$  (S. 695). Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. Schmelzp.: 199° (JÜNGER, KLAGES, B. 28, 3046). — Beim Kochen mit Barytwasser und Alkohol entsteht eine Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  (S. 268). Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in das Anhydrid über. Entfärbt alkalische  $KMnO_4$ -Lösung erst nach 24 Stunden.

Anhydrid, Lithofellolacton  $C_{20}H_{34}O_3$ . B. Bei 3-stdg. Kochen von 2 g Lithofellinsäure, gelöst in 30 g absolutem Alkohol, mit 3 Tropfen conc. Salzsäure (JÜNGER, KLAGES, B. 28, 3047). — Außerst zähflüssig.  $Kp_{16}$ : 245—248° (fast unzersetzt).  $D^{17,5}$ : 1,044.  $n_D$ : 1,50874 bei 17,5°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht die Säure  $C_{18}H_{30}O_3$ .

12. \* *Dioxybehenolsäure, Behenoxylsäure, 13,14-Diketobehensäure, Dokosandion (13,14)-Säure (I)*  $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3.(CH_2)_7.CO.CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$  (S. 696). B. {Aus Behenolsäure  $C_{22}H_{40}O_2$  und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, A. 143, 46;} GROSSMANN, B. 26, 644}. Man wäscht die rohe Säure mit warmem Ligroin (SPECKERMANN, B. 28, 277). — Schmelzp.: 93,5° (Gr.). Schmelzp.: 95° (Sp., B. 29, 812). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit  $NH_3O$  Ketoximketobehensäure und Diketoximbehenensäure. Beim Erwärmen mit salzsäurem o-Phenylendiamin in Alkohol entsteht Oktyl-Dodekylsäurechinoxalin. Wird von rauchender Salpetersäure zu Brassylsäure (S. 314) oxydiert.

Methylester  $C_{22}H_{42}O_3 = C_{22}H_{39}O_4.CH_3$ . Gelbliche Blättchen (aus Alkohol) Schmelzpunkt: 63—63,5°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Aether (PIEFENBERG, Dissertation. Heidelberg 1895).

Ketoximketobehensäure, Dokosanoximsäure  $C_{22}H_{41}O_4N = CH_3.(CH_2)_7.C(OH).CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$  oder  $CH_3.(CH_2)_7.CO.C(OH).(CH_2)_{11}.CO_2H$ . B. Entsteht neben Diketoximbehenensäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Behenoxylsäure mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew.  $NH_3O.HCl$  und 3 Mol.-Gew.  $NaOH$  (+ wenig Alkohol von 95%) (SPECKERMANN, B. 28, 278; 29, 812). — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:

85—86° (Sr., B. 29, 812). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Mit  $PCl_5$  + absolutem Aether entsteht Pelargyl-Brassylamidsäure.

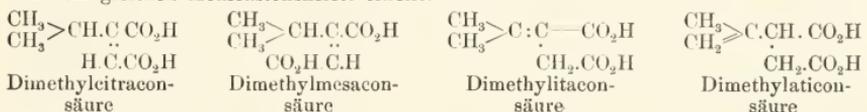
13,14-Diketoximbehensäure  $C_{22}H_{42}O_4N_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C(NO_2) \cdot C(NO_2) \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO_2H$  s. S. 187.

## 2. \* Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (S. 696—728).

B. In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich Ketone mit Bernsteinsäureester zu sauren Estern der ungesättigten Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  (STOBBE, A. 282, 280; 308, 67). Vgl. hierüber S. 283, Z. 1—6 v. o.

{Durch Zerlegung von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern mit alkoholischem Kali entstehen Mesoensäure und deren Homologe...} Zur Erklärung dieses Vorganges s. SEMENOW, Z. 30, 1009; C. 1899 I, 781; CONRAD, B. 32, 1005.

Unter den ungesättigten Säuren, welche die beiden Carboxyle in der 1,4-Stellung enthalten, lassen sich vier Gruppen — Citraconsäuren, Mesoconsäuren, Itaconsäuren und Aticonsäuren — unterscheiden, deren Constitutions-Unterschiede aus nachstehenden Formeln der Vertreter von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$  und dem gleichen Kohlenstoffskellett erhellt:



stereoisomer.

Die isomeren Säuren dieser vier Gruppen (FIRRIQ, A. 304, 117) können in einander übergeführt werden. Durch Kochen mit Natronlauge gehen die Citraconsäuren — schwerer die Mesoconsäuren — in Itaconsäuren über, die Itaconsäuren ihrerseits werden zum Theil (durchschnittlich zu 15%) in Aticonsäuren verwandelt, welche letztere aber — in reinem Zustande mit Natronlauge gekocht — grösstentheils wieder in Itaconsäuren zurückverwandelt werden. Die Anhydride der Itaconsäuren und Citraconsäuren wandeln sich beim Erhitzen in einander — unter Herstellung eines Grenzzustandes — um. Die Citraconsäuren werden in Mesoconsäuren verwandelt, wenn man ihre Lösung in Chloroform mit einem Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt und dann dem directen Sonnenlichte aussetzt.

Die Citraconsäuren sind dadurch charakterisirt, dass sie schon beim Sieden ihrer wässrigen Lösung in Anhydride übergehen, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Die Baryum- und Calcium-Salze der Itaconsäuren sind in Wasser sehr schwer, diejenigen der Mesoconsäuren sehr leicht löslich. Die Aticonsäuren sind in Aether (und anderen Lösungsmitteln) viel leichter löslich als die Itaconsäuren und werden in wässriger Lösung schon bei Wasserbadtemperatur langsam zersetzt. Die Citraconsäuren, Itaconsäuren, Aticonsäuren bilden selbständige Anhydride, die Mesoconsäuren sind zur Anhydridbildung nicht befähigt.

Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff gehen die Itaconsäuren in Paraconsäuren über:

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2C:C—CO_2H & \longrightarrow & (CH_3)_2C.CH(CO_2H).CH_2 \\ | & & | \\ CH_2.CO_2H & & O—CO \end{array}$$

## I. \* Säuren $C_4H_4O_4$ (S. 697—706).

1) \* *Fumarsäure, Butendisäure*  $CO_2H.C.H$  (S. 697). B. Durch Spaltung von  $H.C.CO_2H$

Protocetrarsäure mit Alkalien (neben Cetrarsäure) (HESE, J. pr. [2] 57, 300). Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von 2,2-Dibromcyclopentendion(1,3) mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 198). Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Jodbernsteinsäure (BRUNNER, CHUARD, B. 30, 201). Bei der Destillation der Crassulaceen-Aepfelsäure im Vacuum, in geringer Menge (ABERSON, B. 31, 1440). Der Dimethylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des 1,1,2,2-Aethantetracarbonsäuredimethylesters (WALKER, APPELYARD, Soc. 67, 772). Bei langsamem Erhitzen von Dicarbintracarbonsäure (BISCHOFF, B. 29, 1292). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit conc. Rhodankaliumlösung (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 323).

Schmelzp.: 286—287° (im geschlossenen Röhrchen) (MICHAEL, B. 28, 1631). Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, Am. 18, 370. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

S. 697, Z. 22 v. u. statt: „Tanatar, Z. 22, 310<sup>4</sup>“ lies: „Tanatar, A. 273, 33<sup>4</sup>“.

Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 687. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° entsteht 1-Phenylpyrazolidon(5)-Carbonsäure(3), mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht bei 140° Phenylhydrazinbernsteinsäurephenylhydrazid (HPTW. Bd. IV, S. 741).

*S. 698, Z. 7 v. o. statt: „Michaëlis“ lies: „Michael“.*

Verbindung mit Schwefelsäure  $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$ . Monokline Täfelchen (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* 18, 212).

Salze:  $(NH_3O)_2.C_4H_4O_4$ . Glänzende, monokline Nadeln (aus heissem Alkohol). Löslich in 18 Thln. Wasser bei 15° (TANATAR, *B.* 29, 1477). Schwer löslich in Alkohol. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung entstehen i-Aepfelsäure u. s. w. —  $N_2H_4.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ . *B.* Aus 2,35 g Fumarsäure, gelöst in Alkohol, und 1 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 598). Nadeln (aus verdünntem Alkohol und Aether). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Benzaldehyd Benzalazin. Wird beim Kochen mit Aceton nicht verändert.

\* Monoäthylester (Aethylfumarsäure)  $C_6H_8O_4 = HO_2C.CH:CH.CO_2.C_2H_5$  (*S. 699*). *B.* Durch kurzes Erwärmen von Fumarsäure mit  $\frac{1}{2}$  0/iger alkoholischer Salzsäure (AN-SCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651). — Schmelzp.: 66°.  $Kp_{10}$ : 147°.

\* Diäthylester  $C_8H_{12}O_4 = C_2H_5O_4(C_2H_5)_2$  (*S. 699*). Gibt mit  $HClO$  Dichlorbernsteinsäureester (HENRY, *C.* 1898 II, 663). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 210° entsteht Thiobernsteinsäureäthylester. Mit  $C_2H_5J$  und Zink entsteht Aethylbernsteinsäureester.

Bischloräthylester  $(C_2H_5O_4)_2Cl_2 = C_2H_5O_4(CH_2.CH_2O)_2$ . *B.* Bei 3—4 stdg. Erwärmen auf 100° von Fumarylchlorid mit  $CH_2Cl.CH_2(OH)$  (VORLÄNDER, *A.* 280, 201). — Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. Mit fumarsaurem Silber entsteht Fumarsäureäthylester u. s. w.

Di-1-Amylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_4H_9O_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{10}$ : 165° (i. D.).  $D_{20}^{25}$ : 0,9696.  $n_D$ : 1,4495.  $[\alpha]_D$ : +5,93° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 379, 576).

Aethylenester  $(C_6H_8O_4)_2 = (C_4H_2O_4.C_2H_4)_2$ . *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° von 33 g fumarsaurem Silber mit 32 g Aethylenbromid (VORLÄNDER, *A.* 280, 188). Man extrahirt mit  $CHCl_3$ . — Mikroskopische Krystalle (aus 1 Thl. Alkohol + 1 Thl.  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Ligroin und  $CCl_4$ . Polymerisirt sich bei 5-stdg. Erhitzen auf 155°. Zerfällt beim Erhitzen mit  $HBr$  in Aethylenbromid und Fumarsäure.

Iso-Fumarsäureäthylenester  $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4.C_2H_4$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 170° von 1 Thl. Maleinsäureäthylenester mit 20 Thln.  $CHCl_3$  (oder Eisessig) und etwas Jod (VORLÄNDER, *A.* 280, 194). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Verhält sich ganz wie Fumarsäureäthylenester, schmilzt aber niedriger und ist leicht löslich in Aceton.

Fumarsäureperoxyd  $C_4H_2O_4$ . *B.* Wie Succinylperoxyd (*S.* 284) (VANINO, THIELE, *B.* 29, 1726). — Sehr unbeständiges Pulver. Verpufft bei 80°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Anilin oder alkoholisches  $NH_3$  bewirken heftige Explosion.

\* Chlorfumarsäure  $C_4H_5O_4Cl = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$  (*S. 699*). *B.* Entsteht aus 2,3-Dichlorbernsteinsäure (*S.* 285) und conc. Kalilauge bei 0° oder aus Allo-2,3-Dichlorbernsteinsäure beim Kochen mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 393). — Das Chlorid der Chlorfumarsäure entsteht aus Oxaleissigsäureester und  $PCl_5$ . — Entsteht bei 14-tägigem Stehen von Acetylendicarbonensäure mit Salzsäure von 20% (*M.*, *J. pr.* [2] 52, 321; vgl. BANDROWSKI, *B.* 15, 2695). — Tafeln (aus Eisessig). Verliert beim Stehen mit Kalilauge bedeutend rascher Chlor als Chormaleinsäure (*M.*, *J. pr.* [2] 52, 305). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung entsteht Trichlorbrenztraubensäure. —  $Pb.C_4H_3O_4Cl$  (bei 100°). Amorpher Niederschlag. —  $Ag_2.C_4H_3O_4Cl$ . Wasserfreier Niederschlag, aus Blättchen bestehend (*M.*).

\* Diäthylester  $C_8H_{12}O_4Cl = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$  (*S. 700*).  $Kp_{10}$ : 127° (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 532). Liefert mit verdünntem Ammoniak die Ester  $NH_2.CO.C_2HCl.CO_2.C_2H_5$  und  $NH_2.C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2$ . Hydrazin erzeugt Pyrazolon(5)-Carbonsäureester(3). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung  $C_{24}H_{32}N_4O_6$  (HPTW. Bd. IV, S. 707, Z. 13 v. u.).

Di-1-Amylester  $C_{14}H_{22}O_4Cl = C_4HClO_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{14}$ : 187° (i. D.).  $D_{20}^{25}$ : 1,0560.  $n_D$ : 1,4613.  $[\alpha]_D$ : +5,78° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 380, 576).

\* Chlorid  $C_4H_3O_4Cl_3 = C_2HCl(COCl)_2$  (*S. 700*). Ist in reinem Zustand optisch inactiv (WALDEN, *B.* 30, 2886).

\* Bromfumarsäure  $C_4H_3O_4Br = CO_2H.CBr:CH.CO_2H$  (*S. 700*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von  $HNO_3$  auf 2,4-Dibromcyclopentendion(1,3) (WOLFF, RÜDEL, *A.* 294, 203). — *Darst.* Man kocht 1 Thl. Dibrombernsteinsäure 4 Stunden lang mit 3 Thln. Wasser, engt die Lösung auf  $\frac{2}{3}$  ein, sättigt theilweise mit  $HCl$ , erhitzt dann 2 Stunden lang und concentrirt schliesslich auf dem Wasserbade. Man krystallisirt das

Product aus Essigäther um (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 301). — Schmelzp.: 185—186° (M.). Verliert beim Stehen mit Kalilauge viel rascher Brom als Brommaleinsäure (M.). Das Silbersalz entwickelt aber beim Stehen mit Wasser langsamer  $CO_2$ , als brommaleinsaures Silber (M.). —  $K_2C_4H_3O_4Br$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 4,04 Thle. (M.). (Trennung von Brommaleinsäure). — \*  $Pb_2C_4H_3O_4Br + 2H_2O$ . Niederschlag, der bald in Prismen übergeht (M.).

Di-1-Amylester  $C_{14}H_{28}O_4Br = C_4HBrO_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{15}$ : 185—187° (i. D.).  $D_{20}^{40}$ : 1,1683.  $n$ : 1,4700.  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,99° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 380).

\* Dibromfumarsäure  $C_4H_2O_4Br_2 = CO_2H.CBr:CBr.CO_2H$  (S. 700). \* Diäthylester  $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$  (S. 701). Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung mit Zinkspähnen im Rohr auf 90° wird mehr Brom abgespalten, als aus Dibrommaleinsäureester (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 530).

Dijodfumarsäure s. Acetylendicarbonsäuredijodid *Hptw. Bd. I, S. 706 u. Spl. dazw.*

2) \* Maleinsäure  $CO_2H.C.H$  (S. 701).  $CO_2H.C.H$  B. Bei der Destillation der Crassulaceen-

Aepfelsäure im Vacuum, in geringer Menge (ABERSON, *B.* 31, 1440). Beim Behandeln von 5,5,5-Tribromacetylrylsäure mit Soda (WOLFF, RÜDEL, *A.* 294, 199). — Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, *Am.* 18, 370. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 687. Erhitzt man Maleinsäure für sich (SKRAUP, *M.* 14, 500) oder mit Wasser auf 135° (SK., *M.* 12, 112), so entstehen Fumarsäure und etwas inactive Aepfelsäure. Wandelt sich beim Erhitzen mit conc. wässriger Rhodankaliumlösung in Fumarsäure um. Gegen Phenylhydrazin verhält sich Maleinsäure wie Fumarsäure. Für Chlorophyll führende Pflanzen, Algen und niedere Wasserthiere ist Maleinsäure giftiger als Fumarsäure (ISHIZUKA, *C.* 1897 I, 934).

Salze:  $N_2H_4.C_2H_2O_4 + H_2O$ . Pulver. Schmelzp.: 127° (CURTIUS, FÜRSTERLING, *B.* 27, 770; *J. pr.* [2] 51, 393). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisiert auch mit  $2H_2O$ . Unbeständig. Benzaldehyd erzeugt Benzalazin. Mit überschüssigem Aceton entsteht maleinsaures 3,5,5-Trimethylpyrazolin. — \*  $Ba.C_2H_2O_4 + H_2O$  (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 0,5837 Thle. (VORLÄNDER, *A.* 280, 192).

Di-1-Amylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_4H_2O_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{20}$ : 170° (i. D.).  $D_{20}^{40}$ : 0,9747.  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,62°.  $n_D$ : 1,4472 (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 379).

Aethylenester  $(C_2H_3O)_2 = (C_4H_3O_4.C_2H_4)_2$ . B. Aus 33 g maleinsaurem Silber und 20 g Aethylenbromid (VORLÄNDER, *A.* 280, 191). — Sehr zähes Gummi. Nicht destillierbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° in Aethylenbromid und Fumarsäure. Liefert beim Erhitzen mit 20 Thln.  $CHCl_3$  (oder Eisessig) und etwas Jod auf 170° Isfumarsäureäthylenester (S. 322). Liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam + Eisessig Bernsteinsäureäthylenester.

\* Anhydrid  $C_4H_2O_3$  (S. 702, *Z. 15 v. u.*). Darst. Man destilliert ein Gemenge gleicher Volumina Fumarsäure und  $P_2O_5$  (TANATAR, *A.* 273, 31). Man erhitzt ein Gemisch aus 119 g roher Aepfelsäure und 172 g  $PCl_5$  erst einige Stunden auf 100°, dann unter zeitweisem Zusatz von wenig  $CCl_4$  bis auf 200—220°, wobei das Maleinsäureanhydrid überdestilliert (VAN DER RIET, *A.* 280, 216). — Schmelzp.: 56—57° (TANATAR). Schmelzp.: 50,5° bis 51°.  $D_{18}^{20}$ : 0,93389. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 135. Verbindet sich mit trockenem Chlor an der Sonne. Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 105—110° entsteht ein Gemenge aus d- und l-Asparagin. Hydrazinhydrat erzeugt Aminomaleinimid, Maleinhydrazid u. s. w.

\* Chlormaleinsäure  $C_4H_3O_4Cl = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$  (S. 702). a) \*  $\alpha$ -Derivat (S. 702). B. Die Säure entsteht bei eintägigem Stehen einer Lösung von Trichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäure in Soda (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 507):  $CCl_3.CO.CCl:CH.CO_2H + H_2O = C_4H_3ClO_4 + HCl$ . Bei 4-stdg. Kochen von 4 g Dichlorbernstensäure mit 50 cm Wasser und 4 g Natriumacetat + wenig Essigsäure (VAN DER RIET, *A.* 280, 227). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer wässrigen Lösung von dichlorbernstensäurem Natrium (M., T.). Das Anhydrid entsteht bei 12-stdg. Erhitzen auf 145° von 10 g Dichlorbernstensäure mit 22 g Essigsäureanhydrid (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 331). — Schmelzp.: gegen 108° (Z., F.); 114—115° (M. T.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Geht bei 180° in das Anhydrid über. Beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Zinkspähnen entsteht Fumarsäure. —  $Ca.C_4H_3O_4Cl + 4H_2O$ . Undeutlich krystallinisch. —  $Sr.C_4H_3O_4Cl + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Silberglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. d. R.). —  $Ba.C_4H_3O_4Cl + 2H_2O$ . Nadeln. (Z., F., v. d. R.). Blättchen (M., T.). Verliert bei 120°  $1\frac{1}{2}H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Pb.C_4H_3O_4Cl$  (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

\* **Diäthylester**  $C_8H_{11}O_4Cl = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$  (S. 703). Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  Aminofumarsäureester und mit wässrigem  $NH_3$  Aminomaleinsäureamid (Kp<sub>15</sub>: 122°) (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 535).

**Di-l-Amylester**  $C_{14}H_{25}O_4Cl = C_4HClO_4(C_5H_{11})_2$ . Kp<sub>25</sub>: 185° (i. D.). D<sup>20</sup>: 1,0555. n: 1,4592. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +4,03° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 380).

\* **Anhydrid**  $C_4HO_3Cl$  (S. 703). B. Bei einstdg. Kochen von 10 g Isodichlorbernsteinsäureanhydrid (VAN DER RIET, A. 280, 226). Man erhitzt 100 g Chlorfumarsäure mit 35 g POCl<sub>3</sub> auf 200° (THOMAS, *Bl.* [3] 13, 847). — *Darst.* Gleiche Gewichtsteile Chlorfumarsäure und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden im Vacuum destilliert (WALDEN, B. 30, 2885). — Erstarrt im Kältemischung und schmilzt dann bei 0°. Wandelt sich bald in eine bei 34,5° schmelzende Modification um. Kp<sub>25</sub>: 95° (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 508). Liefert mit flüssigem Chlor + Wasser an der Sonne Trichlorbernsteinsäure

c) \* **Chlormaleinsäure von Bandrowski** ist Chlorfumarsäure, s. S. 322 (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 32).

\* **Dichlormaleinsäure**  $C_4H_2O_4Cl_2 = CO_2H.CCl:CCl.CO_2H$  (S. 703). B. Beim Stehen von Hexachlorcyclohexendion oder Perchloracetylacrylsäure mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Chlorkalklösung (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 510).

\* **Anhydrid**  $C_4O_3Cl_2$  (S. 703). Beim Erhitzen mit Harstoff entsteht Dichlormaleinsäure und dann Dichlormaleinimid (DUNLAP, *Am.* 18, 340).

\* **Brommaleinsäure**  $C_4H_3O_4Br = CO_2H.CBr:CH.CO_2H$  (S. 704). *Darst.* Durch Destillation von 50 g Dibrombernsteinsäure mit 25 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an der Luft und nochmalige Destillation der übergegangenenen Flüssigkeit über etwas P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vacuum gewinnt man das Anhydrid, das man mit Wasser zerlegt (WALDEN, B. 30, 2886). Man kocht 1 Thl. Dibrombernsteinsäure 5 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser, verdunstet die Lösung im Vacuum und kristallisiert das Ausgeschiedene aus Essigäther um (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 296). — Schmelzp.: 140—141° (rasch erhitzt) (M.). Beim Stehen der wässrigen Lösung mit Zink entsteht Fumarsäure (M.). — Na.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. Sternartig gruppirte, derbe, prismatische Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in Wasser. Kristallisiert bald wasserfrei, bald mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O (LOSSEN, RIEBENSAMM, A. 300, 40). — K.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 28,8 Thle. (M.) (Unterschied von Bromfumarsäure). — \*Pb.C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>Br + ½ H<sub>2</sub>O(?) (LOSSEN, MENDTHAL, A. 300, 37).

**Di-l-Amylester**  $C_{14}H_{25}O_4Br = C_4HBrO_4(C_5H_{11})_2$ . Kp<sub>13</sub>: 175—177° (i. D.). D<sup>20</sup>: 1,1561. n: 1,4712. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +4,58° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 381).

\* **Anhydrid**  $C_4HO_3Br$  (S. 705). B. Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit PCl<sub>5</sub> (BISCHOFF, A. 280, 209).

**Chlorbrommaleinsäure**  $C_4H_2O_4ClBr = CO_2H.CCl:CBr.CO_2H$ . B. Man erhitzt Chlorfumarsäurechlorid mit Brom und Eisen auf 80°, zerlegt das gebildete Chlorid durch Wasser und destilliert die gebildete Säure (VANDELVEDE, *Bl.* [3] 13, 995).

**Diäthylester**  $C_8H_9O_4ClBr = C_4ClBrO_4(C_2H_5)_2$ . Kp: 254° (VANDELVEDE).

**Anhydrid**  $C_4O_3ClBr$ . Schmelzp.: 113°. Kp: 203° (VANDELVEDE). Sublimierbar.

\* **Acetylcendicarbonsäuredijodid**  $C_4H_2O_4J_2 = CO_2H.CJ:CJ.CO_2H$  (S. 706) ist wahrscheinlich *Dijodfumarsäure* (BRUCK, B. 26, 846). — Beim Kochen des Silberosalzes mit Wasser entstehen Ameisensäure, CO<sub>2</sub>, AgJ. — \*Ag<sub>2</sub>.Ä. Verpufft bei 140°.

**Dimethylester**  $C_8H_8O_4J_2 = C_4J_2O_4(CH_3)_2$ . Glänzende Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 126° (BRUCK, B. 26, 846).

**Diäthylester**  $C_8H_{10}O_4J_2 = C_4J_2O_4(C_2H_5)_2$ . Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88,5° (BRUCK, B. 26, 847).

**Chlorid**  $C_4O_2Cl_2J_2 = COCl.CJ:CJ.COCl$ . Plättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 49° (BRUCK).

4) \* **Methylenmalonsäure, Methylsäure-Propen**  $CH_2:C(CO_2H)_2$  (S. 706). **Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:C(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Bei vorsichtiger Destillation von Paramethylenmalonsäureester (s. unten) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 341). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 208—210°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Addirt Brom. Polymerisirt sich freiwillig zu Meta-Methylenmalonsäurediäthylester.

\* **Paramethylenmalonsäurediäthylester**  $(C_8H_{12}O_4)_n = [CH_2:C(CO_2C_2H_5)]_n$ , *identisch mit der im Hptw. S. 706 sub 4a) als „feste Modification des Dimethylenmalonsäurediäthylesters“* beschrieben Verbindung. B. Bei der Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureester (neben anderen Producten); die Fraction, welche bei der Destillation unter 70 mm Druck bei 130—190° übergeht, liefert bei nochmaliger Fractionirung ein Oel (Kp: 200—212°), das sich beim Stehen zu Para-Methylenmalonsäureester polymerisirt (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 340). Durch Einwirkung von Diäthylamin auf ein Gemenge von Formaldehyd und Malonsäureester (KOMPPA, C. 1898 II, 1169). — Harte, wachsartige

Masse. Schmelzp.: 146—150° (H., P.); 155° (K.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, ziemlich in warmem Eisessig. Giebt bei der Destillation (vgl. auch TANATAR, A. 273, 48) monomolecularen Methylenmalonsäureester, mit alkoholischem Kali cis-Tetramethylenedicarbonat (1, 3).

Metamethylenmalonsäurediäthylester  $(C_8H_{12}O_4)_n$ . B. Aus Methylenmalonsäure-ester beim Stehen (HAWORTH, PERKIN, Soc. 73, 341). — Harte, hornartige, durchsichtige Masse, sehr wenig löslich, sintert bei 225°, zersetzt sich bei 240—250°.

## 2. \* Säuren $C_5H_6O_4$ (S. 706—714).

1) **Itaconsäure, 2-Methylsäure-Buten(1)-Säure(4)**  $CH_2 : C(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 707). B. Aequimolekulare Mengen von Brenztraubensäure und Malonsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig im Wasserbade erhitzt; daneben entstehen Säuren  $C_5H_8O_5$  (GARZAROLLI-TURNLACKH, M. 20, 467). — Schmelzp.: 161° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Chloroform,  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 145). K: 0,0151. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge grösstentheils in Mesaconsäure (S. 326) um. Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Itaweinsäure (F., KÖHL, A. 305, 41). Wird durch Natriumamalgam leicht zu Brenzweinsäure reducirt (F., L.). Ergiebt bei kurzem Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  iger alkoholischer Salzsäure ein Gemisch der neutralen Ester mit Itacon- $\alpha$ -Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). —  $Ba.C_5H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. 100 Thle. Lösung bei 20° enthalten 7,61 Thle. (F., L.). —  $Cu.C_5H_4O_4 + 2 + 3H_2O$ . Grüne Krystalle (FRANZ, M. 15, 218).

Monomethylester, Itacon- $\alpha$ -Methylestersäure  $C_6H_8O_4 = CH_2 : C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit  $\frac{1}{2}$  iger alkoholischer Salzsäure. Aus Itaconsäureanhydrid und Methylalkohol (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). — Schmelzp.: 67°.  $Kp_{12}$ : 149°.

\* Dimethylester  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$  (S. 707). Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonessigsäure-Trimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) (BUCHNER, DESSAUER, B. 27, 879).

Monoäthylester, Itacon- $\alpha$ -Äthylestersäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_2 : C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit  $\frac{1}{2}$  iger alkoholischer Salzsäure. Aus Itaconsäureanhydrid und Alkohol (A., D.). — Schmelzp.: 45°.  $Kp_{12}$ : 153°.

Di-l-Amylester  $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_4O_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{10}$ : 170—172°.  $D^{20}_4$ : 0,9657. n: 1,4485.  $[\alpha]_D$ : + 4,97° (WALDEN, Ph. Ch. 20, 383).

\* Anhydrid  $C_5H_4O_3$  (S. 707). Vereinigt sich mit Alkoholen zu Itacon- $\alpha$ -Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651).

## 2) \* Citraconsäure, Methylbutendisäure (cis-Form) $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ | \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ (S. 708).

Dünne, flache Nadeln aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 91° u. Zers. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Chloroform, sehr wenig in  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Flüchtig mit Wasserdämpfen (infolge von Anhydridbildung) (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 147). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. Elektrisches Leitungsvermögen: KORTRIGHT, Am. 18, 370. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° zum Theil in Itaconsäure, beim Erhitzen auf 180° in Mesaconsäure über. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge in Itaconsäure und dann in Mesaconsäure um. Bleibt bei tagelangem Kochen mit Eisessig unverändert (GARZAROLLI-TURNLACKH, M. 20, 471). Beim Schimmeln einer 0,2% igen wässrigen Lösung entsteht eine Säure  $C_5H_8O_5$  (LE BEL, Bl. [3] 11, 294). Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Essigsäure und Brenztraubensäure (FITTIG, KÖHL, A. 305, 49). Lagert sich in Chloroformlösung mit wenig Brom im Sonnenlicht in Mesaconsäure um. —  $Ba.C_5H_4O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. 100 Thle. Lösung enthalten bei 12° 0,29 Thle. (F., L.). —  $Cu.C_5H_4O_4 + H_2O$  (bei 102°). Blaue Krystalle (FRANZ, M. 15, 217).

\* Dimethylester  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$  (S. 709). Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Methylpyrazolintricarbonsäuretrimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) (BUCHNER, DESSAUER, B. 27, 877).

\* Diäthylester  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$  (S. 709).  $D^{16}$ : 1,0471.  $D^{70}$ : 1,0137. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,49 bei 16° (PERKIN, Soc. 69, 1237).

Di-l-Amylester  $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_4O_4(C_5H_{11})_2$ .  $Kp_{25}$ : 179° (i. D.).  $D^{20}_4$ : 0,9661. n: 1,4500.  $[\alpha]_D$ : + 4,14° (WALDEN, Ph. Ch. 20, 382).

\* Anhydrid  $C_5H_4O_3$  (S. 709).  $Kp_{15}$ : 99—100° (FRANZ, M. 15, 210). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  Methylasparagin (PIUZZI, B. 31, 2039).

\* Chlorcitronsäure  $C_6H_5O_2Cl$  (S. 709). B. Das Anhydrid entsteht beim Kochen von Mesa- oder Citradichlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Kalilauge (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 385). Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Trichloracetylchloromethacrylsäure (S. 257) in Soda mit Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 512).

\* Anhydrid  $C_6H_3O_2Cl$  (S. 709). Schuppchen (aus  $CCl_4$ ). Schmelzpt.: 101–102° (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 512); 99° (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 59).

\* Bromcitronsäure  $C_6H_5O_2Br$  (S. 709). Das Silbersalz entwickelt beim Erhitzen mit Wasser auf 105° schneller  $CO_2$ , als brommesaensaures Silber (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 316).

\* Anhydrid  $C_6H_3O_2Br$  (S. 709). B. Entsteht beim Destillieren von Brommesaensäure (LOSSEN, GERLACH, *B.* 27, 1855). — Kp: 235–238° (i. D.) (unter Zersetzung) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 318).  $D^{17.4}$ : 1,2482.  $D^{65.7}$ : 1,2174. Magnetisches Drehungsvermögen: 5,54 bei 17,4° (PERKIN, *Soc.* 69, 1237). — Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspänen entsteht Mesaensäure.

S. 709, Z. 24 v. u. statt: „Spl. 1, 103“ lies: „Spl. 1, 351“.

S. 709, Z. 3 v. u. statt: „Spl. 1, 104“ lies: „Spl. 1, 351“.

3) \* Mesaensäure, Methylbutendisäure (trans-Form)  $CO_2.H.C.CO_2.H$  (S. 710).

B. Beim Behandeln einer Lösung von Citronsäure, gelöst in Aether +  $CHCl_3$ , mit einigen Tropfen einer Lösung von Brom in  $CHCl_3$  an der Sonne (FRITZ, *B.* 26, 46). Aus Itaconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., *A.* 304, 152). — Darst. Citronsäure wird in Aether-Chloroformlösung mit wenig Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Die Mesaensäure fällt sofort aus (F., LANGWORTHY, *A.* 304, 148). — Pulver. Schmelzpt.: 202°. Sehr wenig löslich in Chloroform,  $CS_2$  und Ligroin. In Aether viel löslicher, als Citronsäure. Am besten aus Wasser oder Aether-Ligroin zu krystallisieren. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 495; KORTRIGHT, *Am.* 18, 370. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Bleibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge grösstentheils unverändert und geht nur zum kleinen Theil dabei in Itaconsäure über (F., L.). Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Essigsäure und Brenztraubensäure (F., KÖHL, *A.* 305, 47). Liefert beim kurzen Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$ %iger alkoholischer Salzsäure  $\alpha$ -Alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651). — \*  $Ba.C_6H_4O_4 + 4H_2O$ . 100 Thle. wässriger Lösung bei 15,5° enthalten 4,6 Thle. (F., L.).

Verbindung mit Schwefelsäure:  $C_6H_6O_4 + H_2SO_4$ . B. Beim Abkühlen einer Lösung von Mesaensäure in der dreifachen Menge  $H_2SO_4$  (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 18, 213). — Krystalle.

$\alpha$ -Monomethylester, Mesacon- $\alpha$ -Methylestersäure  $C_6H_8O_4 = CH_3.C(CO_2H):CH.CO_2.CH_3$ . B. Beim kurzen Erwärmen von Mesaensäure mit  $\frac{1}{2}$ %iger methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651). — Schmelzpt.: 36°.  $KP_{15}$ : 145°.

$\beta$ -Monomethylester, Mesacon- $\beta$ -Methylestersäure  $C_6H_8O_4 = CH_3.C(CO.OCH_3):CH.CO_2.H$ . B. Bei der halbseitigen Verseifung von Mesaensäuredimethylester (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651). — Schmelzpt.: 61–62°.

S. 711, Z. 20 v. o. statt: „A. 48, 195“ lies: „A. 248, 195“.

$\alpha$ -Monoäthylester, Mesacon- $\alpha$ -Äthylestersäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_3.C(CO_2H):CH.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim kurzen Erwärmen von Mesaensäure mit  $\frac{1}{2}$ %iger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651). — Schmelzpt.: 42°.  $KP_{15}$ : 150°.

$\beta$ -Monoäthylester, Mesacon- $\beta$ -Äthylestersäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_3.C(CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.H$  (S. 711, Z. 23 v. o.). B. Bei der halbseitigen Verseifung von Mesaensäurediäthylester (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651, 2653). — Schmelzpt.: 67–68°.

Di-l-Amylester  $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_5O_4.(C_5H_{11})_2$ .  $KP_{25}$ : 183–184° (i. D.).  $D^{20}$ : 0,9698.  $n$ : 1,4548.  $[a]_D$ : +5,93° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 382, 577).

Chlormesaensäure  $C_6H_5O_2Cl = CH_3.C(CO_2H):CCl.CO_2.H$ . B. Entsteht neben Chloreitronsäure beim Versetzen (unter Kühlung) einer Lösung von 1 Thl. Citradichlorbrenzweinsäure (S. 291) in 2 Thln. Wasser mit 1 Thl. einer conc. Kalilösung (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 389). Beim Kochen von Citradichlorbrenzweinsäure mit Aetzbariumlösung (M., T., *J. pr.* [2] 52, 339). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: 208° bis 209°. Sublimirt in Platten. Schwer löslich in  $CHCl_3$  und Benzol. —  $Ba.C_6H_5O_4Cl + 4H_2O$ . Grosse Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Brommesaensäure  $C_6H_5O_2Br = CH_3.C(CO_2H):CBr.CO_2.H$ . B. Entsteht neben HBr und wenig Bromethacrylsäure beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Citradibrombrenzweinsäure in 4 Mol.-Gew. conc. Natronlauge unter Abkühlen (LOSSEN, GERLACH, *B.* 27, 1852; MICHAEL, TISSOT, *B.* 27, 2130; *J. pr.* [2] 52, 336). Man erhitzt rasch bis zum Sieden und kühlt sofort ab. Man übersättigt mit  $H_2SO_4$ , entfernt durch Ligroin die Bromethacrylsäure und schüttelt dann mit Aether aus. Zur Reinigung stellt man das Zinksalz dar. —

Mikroskopische Prismen (aus Aether +  $CHCl_3$ ). Schmelzpt.:  $220^\circ$  (L., G.);  $217-218^\circ$  (M., T.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in  $CHCl_3$  und Benzol. Sublimierbar. Bei 12-stdg. Kochen mit conc. Natronlauge entsteht Essigsäure. Zerfällt beim Erhitzen in Bromcitronsäureanhydrid und Wasser. —  $K_2C_5H_4O_4Br$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca.C_5H_3O_4Br + H_2O$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisiert auch in Blättchen mit  $2H_2O$ . —  $Ba.C_5H_3O_4Br + 2H_2O$ . Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Zn.C_5H_3O_4Br + 8H_2O$ . Monokline kurze Prismen (charakteristisch) (REUTER, C. 1899 II, 178). —  $Ag_2.C_5H_3O_4Br$ . Flockiger Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser).

4) \*Trimethyldencarbonsäure (1,1)  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$  (S. 711). B. Beim Kochen von

Cyantrimethylencarbonsäure mit wässriger Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, P. Ch. S. Nr. 210). — K: 2,14. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

\*Diäthylester  $C_8H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$  (S. 712). Beim Behandeln mit Malonsäureester und Natriumäthylat entsteht Äthylendimalonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 859) (BONE, PERKIN, Soc. 67, 112).

5) \*Trimethyldencarbonsäure (1,2)  $CH_2 < \begin{matrix} CH.CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \end{matrix}$  (S. 712). a) \*Maleinöide

Form (S. 712). B. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der isomeren, fumaröiden Säure (BUCHNER, PAPENDIECK, A. 284, 216). — Glänzende, durchsichtige, monokline (SCHMIDT, A. 284, 217) Prismen (aus Wasser). Löslich in 0,89 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . Geht beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$ , wie auch beim Schmelzen mit KOH in die fumaröide Säure über.

b) \*Fumaröide Form (S. 712). B. Bei 40 Minuten langem Erhitzen auf  $240^\circ$  (unter Umrühren) von 5 g Kaliumsalz der maleinöiden Säure mit 25 g geschmolzenem KOH (B., P., A. 284, 213). — Glasglänzende, monokline (Sch.) Tafeln.  $Kp_{90}$ : gegen  $210^\circ$ . Löslich in 5,09 Thln. Wasser von  $19,5^\circ$ . —  $Ca.C_5H_4O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Krystalle.

6) \*Äthylidenmalonsäure-Diäthylester, 2-Methylsäure-Buten(2)-Säure(1)-Diäthylester  $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CH:C(COOC_2H_5)_2$  (S. 712). Liefert mit Acetessigester und Natriumäthylat 5-Methyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3) (KNOEVENAGEL, A. 289, 170). Zerfällt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. KCN und Alkohol in  $\beta$ -Cyanbuttersäureester und  $CO_2$ .

8) \*Glutaconsäure, cis-Pentendisäure  $\begin{matrix} H.C.CO_2H \\ | \\ H.C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$  (S. 713). B. Bei 10 bis

12-stdg. Kochen von 30 g Dicarboxylglutaconsäureester mit 3 Vol. Salzsäure (von  $11\frac{1}{2}\%$ ) (GUTHZEIT, BOLAM, J. pr. [2] 54, 372). Man dampft die nach dem Erkalten filtrirte Lösung bis zur Bildung eines Häutchens ein. — Entsteht in Form ihres Dimethylesters neben dem Dimethylester der fumaröiden Trimethyldencarbonsäure(1,2) (s. o.) beim Destilliren von Pyrazolindicarbonsäure(3,5)-Dimethylester (BUCHNER, B. 23, 703). — Aus Isaconitsäuretriäthylester durch Erhitzen mit  $10\%$  iger Salzsäure oder durch Einwirkung von kalter Kalilauge (G., LASKA, J. pr. [2] 58, 407). — Prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.:  $138^\circ$  (rasch erhitzt) (BUCHNER, B. 27, 881). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 501. Alkalische  $KMnO_4$ -Lösung wirkt momentan oxydierend. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Malonsäure(?). Durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Bromglutarsäure (SSEMENOW, Z. 31, 386; C. 1899 II, 28). —  $Ba.C_5H_4O_4$  (bei  $100^\circ$ ). Nadeln. 100 g Wasser lösen bei  $20^\circ$  ca. 3,5 g, bei  $100^\circ$  25 g.

\*Diäthylester  $C_8H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$  (S. 713).  $Kp_{30-37}$ :  $143-145^\circ$ .  $Kp_{760}$ :  $236-237^\circ$ .  $D_{20}^{20}$ : 1,0499.  $n_D^{20}$ : 1,44 747. Kryoskopisches Verhalten: HENRICH, M. 20, 553. Wandelt sich beim Kochen mit Ameisensäureester in ein zähflüssiges Oel vom  $Kp_{92}$ :  $224^\circ$  um, welches ein dimolekularer Glutaconsäureester (s. Spl. zu Bd. I, S. 866) ist (v. PECKMANN, B. 32, 2301). — Löst sich in alkoholischem Na-Aethylat mit intensiv goldgelber Farbe;  $CH_3J$  wirkt auf diese Lösung sehr lebhaft ein, wobei der Wasserstoff der Methylengruppe durch eine oder zwei Methylgruppen substituirter wird (HENRICH, B. 31, 1203; 32, 670). Eine ätherische Lösung von Glutaconsäureester reagirt mit Natrium unter Entwicklung von H und Bildung eines Natriumsalzes; das Natriumsalz fällt als gelber Niederschlag aus, wenn eine Lösung des Esters in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung mit absolutem Aether gefüllt wird; es regenerirt mit Säuren den Ester (H., M., 20, 552). Der Ester giebt mit  $N_2O_3$  eine Nitroverbindung (s. S. 328); vereinigt sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Na-Aethylat; liefert mit Diazobenzolchlorid ein rothes Condensationsproduct. Giebt bei Gegenwart von Na-Aethylat mit Dibromindon eine blaue, mit Dichlorindon eine violette und mit 2,3-Dibrom- $\alpha$ -Naphtochinon eine blaue Färbung (LIEBERMANN, B. 32, 925).

Anhydrid  $C_5H_4O_3$ . B. Bei 40 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Glutaconsäure mit 8 Thln. Acetylchlorid (BUCHNER, B. 27, 882). — Flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87°.

Isonitroso-Glutaconsäure-Diäthylester  $C_9H_{13}O_5N = C_5H_5O_2C.CH:CH.C(C_2H_5)_2$ .  $CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutaconsäureester (HENRICH, B. 32, 670; M. 20, 563). — Nadelchen. Schmelzp.: 81—83°. Reagirt stark sauer.

### 3. \*Säuren $C_6H_8O_4$ (S. 714—718).

1) \*Hexen(2)-Disäure,  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Dihydromuconsäure  $CO_2H.CH:CH.(CH_2)_2.CO_2H$  (S. 714). K: 0,0175. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

2) \*Hexen(3)-Disäure,  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Dihydromuconsäure  $CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$  (S. 714). K: 0,0102. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

S. 714, Z. 28 v. u. statt: „in 110 Thln.“ lies: „in 170 Thln.“.

S. 714, Z. 27 v. u. statt: „Wasser von 16<sup>0/10</sup>“ lies: „Wasser von 15<sup>0/10</sup>“.

6) \*Aethylfumarsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(1)  $C_2H_5.C.CO_2H$   
 $CO_2H.C.H$   
(S. 715). B. Der Aethylester entsteht aus Acetylendicarbonsäureester,  $C_2H_5O_2C$  und Zink (MICHAEL, B. 29, 1791). — Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 495. Geht bei der Destillation mit  $P_2O_5$  in Aethylmaleinsäure über (W., B. 24, 2034).

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ .  $KP_{15}$ : 122—123° (MICHAEL).

7) \*Methylcitraconsäure, Aethylmaleinsäure  $C_2H_5.C.CO_2H$   
 $H.C.CO_2H$  (S. 715). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 496.

8) \*2-Methylpenten(3)-Disäure, Methylglutaconsäure  $CH_3.CH(CO_2H).CH:CH.CO_2H$  (S. 716) ist identisch mit der im Hptw. S. 718, sub 16 als Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure aufgeführten Säure (vgl. SMOLUCHOWSKY, M. 15, 64). — Schwach glänzende, trikline (LANG, M. 15, 65) Krystalle.

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Kp: 244—246°.  $KP_{12}$ : 136—138°.  $D^{16}$ : 1,039 (RUHEMANN, Soc. 63, 880). Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 100° entsteht 2,6-Dioxy- $\beta$ -Picolin  $CH_3.C_5H_2N(OH)_2$  (Hptw. Bd. IV, S. 125).

9) \*Methylitaconsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5)  $CH_3.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 716). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 496.

10) \*Allylmalonsäure, 2-Methylsäure-Penten(4)-Säure(1)  $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$  (S. 716). B. Zur Reinigung wird das saure Baryumsalz dargestellt (MARBURG, A. 294, 119). — Prismen (aus Aether). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 450. Molekulare Verbrennungswärme: STOHMANN, J. pr. [2] 49, 128. Wird beim Kochen mit Natronlauge von 10% nicht verändert (FITZIG, B. 26, 43). Addirt 2 At. Brom. — Ba.  $(C_6H_7O_4)_2 + H_2O$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Löslich in 1 Thl. heissem Wasser.

S. 716, Z. 25 v. u. statt: „Dimethylfumarsäure“ lies: „Dimethylmaleinsäure“

11) \*Dimethylmaleinsäure, Pyrocinchonsäure  $CH_3.C.CO_2H$   
 $CH_3.C.CO_2H$  (S. 716). B. Das Anhydrid entsteht unter anderen Producten bei raschem Erhitzen von Dicarbintetracarbonsäure (BISCHOFF, B. 29, 1293). Das Anhydrid entsteht bei der Destillation von  $\beta$ -Methylitaconsäure (s. S. 330 Nr. 21) (FITZIG, B. 29, 1843).

\*Anhydrid  $C_6H_6O_3$  (S. 717). Darst.: THIELE, A. 306, 242 Anm. — Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung: WALDEN, Ph. Ch. 8, 498.  $D^{19.4}$ : 0,90921. Brechungsvermögen: ANDERLINI, G. 25 II, 136. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Dimethylfumarsäure und  $\beta$ -Methylitaconsäure (FITZIG, KETTNER, A. 304, 158).

12) \*p-Tetrylendicarbonsäure von MARKOWNIKOW (S. 717) ist trans-Tetramethylen-Dicarbonsäure (1,3)  $\begin{matrix} HO_2C & & CH_2 & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & C & & C & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & CH_2 & & CO_2H \end{matrix}$  vgl. HAWORTH, PERKIN, Soc. 73, 337.

S. 717, Z. 27 v. u. statt: „o-Tetrylendicarbonsäure“ lies: „cis-Säure“.

S. 717, Z. 22 v. u. statt: „o-Säure“ lies: „cis-Säure“.

Doppelanhydrid von Essigsäure und trans-Tetramethylen-Dicarbonsäure (1,3)  $C_{10}H_{12}O_6 = C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$ . B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die trans-Säure (HAWORTH, PERKIN, Soc. 73, 338). — Syrupöse Masse, wird durch siedendes Wasser unter Rückbildung von trans-Tetramethylen-Dicarbonsäure (1,3) gespalten.

13) \*cis-Tetramethylen-Dicarbonsäure (1,3)  $\begin{matrix} HO_2C & & CH_2 & & CO_2H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & C & & C & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & CH_2 & & H \end{matrix}$ . Die im Hptw. S. 717 sub Nr. 13 als „o-Tetrylendicarbonsäure“ aufgeführte Säure ist als die

*cis-Modification der Tetramethyldencarbonsäure(1,3) erkannt worden* (vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 337). *B.* Der Aethylester entsteht neben demjenigen der *trans-Säure* (s. Nr. 12) bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester. — Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Paramethylenmalonsäureäthylester (S. 324) und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 180—220°. In analoger Weise aus dem Oele ( $Kp_{10}$ : 250° bis 300°), welches bei der Condensation von Malonsäureester mit Formaldehyd entsteht (H., P.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. — \*Ag<sub>2</sub>.Ä. Gelatinöser Niederschlag.

\*Anhydrid  $C_6H_8O_3$  (S. 717). Identisch mit MARKOWNIKOW'S Anhydrid. *B.* Aus der *cis-Säure* durch Acetylchlorid (H., P.). — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°.

14) \***Tetramethyldencarbonsäure(1,1)**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} C(CO_2H)_2$  (S. 717). *B.* Beim Kochen von Cyanatremethylen-carbonsäure mit wässriger Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 210). — Schmelzp.: 157°. K: 0,080. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

15) \***Tetramethyldencarbonsäure(1,2), Äthylenbernsteinsäure** (S. 718).

$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ CO_2H \end{matrix}$   
 a) \**cis-Säure*  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$  (S. 718). *B.* {Beim Erhitzen von Tetramethylentetracarbon-

säure über den Schmelzpunkt (PERKIN, *Soc.* 51, 22; } 65, 582). — Grosse Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0066. — Brom erzeugt ein Dibromderivat. Wird von Acetylchlorid nicht verändert.

Dimethylester  $C_5H_{12}O_4 = C_6H_6O_4(CH_3)_2$ . Kp: 225° (fast unzersetzt) (PERKIN, *Soc.* 65, 584).

\*Anhydrid  $C_6H_8O_3$  (S. 718). *B.* {Beim Erhitzen der *cis-Säure* auf 300° (PERKIN, *Soc.* 51, 25)} . Bei 5 Minuten langem Kochen der *trans-Säure* mit Acetylchlorid (P., *Soc.* 65, 585). — Schmelzp.: 75°. Kp: 270—273° (P., *B.* 26, 2244).

$\begin{matrix} CO_2H \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$   
 b) *trans-Säure*  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$  . *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen der *cis-Säure* mit conc.

Salzsäure (PERKIN, *Soc.* 65, 585). — Glänzende Nadeln (aus HCl). Schmelzp.: 131°. Dissoziationsconstante K: 0,0028. Geht sehr leicht in das Anhydrid (Schmelzp.: 75°) über.

**1, 2-Dibromtetramethyldencarbonsäure(1,2)**  $C_6H_6O_4Br_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix} Br$  . *B.*  
 Aus 10 g *cis-Tetramethyldencarbonsäure(1,2)-Anhydrid*, 3 g Phosphor und 70 g Brom (PERKIN, *Soc.* 65, 966). Nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade giebt man 3 g rothen Phosphor und 70 g Brom hinzu und erhitzt noch 15 Stunden lang. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 202—205° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Natron oder mit KJ in HBr und 2-Bromcyclobuten(1)-Carbonsäure(1)  $C_5H_5BrO_2$  (S. 209).

Dimethylester  $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_4Br_2O_4(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem rohen Bromid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 65, 967). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 88—89°. — Beim Kochen mit alkoholischem KJ entsteht Cyclobutendicarbonsäureester  $C_4H_4O_4(CH_3)_2$  (S. 348).

Anhydrid  $C_6H_4O_3Br_2$ . Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 103—104° (PERKIN, *Soc.* 65, 969). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

16) Die in *Hptw.* S. 718 sub Nr. 16 als \*Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure bezeichnete Verbindung ist identisch mit der S. 716 sub Nr. 8 aufgeführten 2-Methyl-Penten(5)-Disäure (vgl. SMOLUCHOWSKY, *M.* 15, 64); vgl. auch S. 328 sub Nr. 8.

20) **Dimethylfumarsäure ( $\beta$ -Methylmesaconsäure), 2,3-Dimethyl-Butendisäure (*trans-Form*)**  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$  . *B.* Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 328) wird mit

10%iger Natronlauge 10 Stunden gekocht, die angesäuerte Lösung mit Aether extrahirt und aus dem Product das unveränderte Ausgangsmaterial mit Wasserdampf abdestillirt (FRINIO, KETNER, *A.* 304, 162). — Lange, federförmige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 239—240°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Giebt beim Erhitzen für sich oder mit Acetylchlorid oder bei Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung Pyrocinchonsäureanhydrid. — Ca.

$C_6H_6O_4 + 2H_2O$ . —  $Ba.C_6H_6O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_6H_6O_4$ . Schwer löslich in Wasser.

21)  $\beta$ -Methylitaconsäure, 2-Methylsäure-3-Methyl-Buten(1)-Säure(4)  
 $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$

$CH_3.CH.CO_2H$ . B. Entsteht beim Kochen von Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 328) neben  $\beta$ -Methylmesaconsäure (s. S. 329 Nr. 20) und findet sich in den letzten Mutterlaugen (FITTIG, KETTNER, A. 304, 166). — Monokline Krystalle. Schmelztp.: 150—151°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol,  $CS_2$  und Ligroin. —  $Ca.C_6H_6O_4 + H_2O$ . Weiße Krystallblättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ba.C_6H_6O_4 + H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_6H_6O_4$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

Anhydrid  $C_6H_6O_3$ . B. Beim Erhitzen von Methylitaconsäure mit Acetylchlorid (FITTIG, KETTNER, A. 304, 170). — Krystallblättchen aus  $CS_2$ . Schmelztp.: 62—63°.

22) Isopropylenmalonsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Buten(2)-Säure(4)  
 $(CH_3)_2C:C(CO_2H)_2$ . B. Der Aethylester entsteht bei mehrstdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Aceton mit 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester, 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und wenig  $ZnCl_2$  (MEYENBERG, B. 28, 786). Man fractionirt im Vacuum und verseift den Aethylester durch conc. Kalilauge von 40%. — Krystalle (aus Aceton +  $CHCl_3$ ). Schmelztp.: 170—171°. Unlöslich in  $CHCl_3$ . —  $Ba.C_6H_6O_4$ . Fast unlöslich in heissem Wasser. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $Kp_{120}$ : 175—178°.  $Kp_{20}$ : 140° bis 141° (MEYENBERG).

23) Methylvinaconsäure, 1-Methylcyclopropandicarbonsäure(2, 2)

$CH_3.CH \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$ . B. Man versetzt die 40° warme Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in

12—14 Thln. absoluten Alkohols unter Umschütteln mit 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und dann rasch mit 1 Mol.-Gew. Propylenbromid und erhitzt die Lösung sofort 5—6 Stunden lang (MARBERG, A. 294, 113). Man verjagt den Alkohol, extrahirt den Rückstand mit absolutem Aether und destillirt den Rückstand nach Verdunsten des ätherischen Auszuges im Vacuum. Man verseift den erhaltenen rohen Ester durch Erhitzen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Barytwasser. Zur Entfernung der mitestandenen Malonsäure behandelt man die freien Säuren mit heissem  $CHCl_3$ , in dem nur die Methylvinaconsäure leicht löslich ist. Zur Reinigung wird das saure Barymsalz dargestellt. — Seideglänzende Nadelchen oder Krusten (aus Benzol). Schmelztp.: 113,5°. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser. Leicht löslich in Aether und heissem  $CHCl_3$ , sehr wenig in kaltem Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und in kaltem Ligroin. — Bei der Destillation erfolgt grösstentheils Bildung von  $\gamma$ -Valerolacton (S. 225). Mit  $HBr$  entsteht 4-Brompropylmalonsäure (S. 294). Mit Brom +  $CHCl_3$  entsteht eine Säure  $C_6H_8Br_2O_4$ . Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Valerolactoncarbonsäure. Beständig gegen Reduktionsmittel und gegen  $KMnO_4$ . Concentrirte Salpetersäure spaltet 3 Mol.-Gew.  $CO_2$  ab. Zerfällt beim Erhitzen auf 140° in  $CO_2$ , Valerolacton und 1-Methyltrimethylencarbonsäure(2). —  $Ca.C_6H_6O_4 + 5H_2O$ . Kleine, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_6H_6O_4)_2 + 3H_2O$ . Harte Prismen oder Tafelchen. Löslich in 2—3 Thln. heissem Wasser. —  $Ba.C_6H_6O_4 + 2H_2O$ . Krusten. Verliert bei 100° nur  $H_2O$ . Etwas schwerer löslich in Wasser als das saure Salz. —  $Ag.C_6H_6O_4$  (bei 100°). Diamantglänzende, monokline Prismen (aus heissem Wasser). —  $Ag_2.C_6H_6O_4$  (bei 70°). Flockiger Niederschlag, der krystallinisch wird.

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . Erstarrt nicht bei -18°.  $Kp_{750}$ : 221° bis 222°.  $Kp_5$ : 106—107°.  $D_{4^{\circ}}$ : 1,0546.  $D_{18,5^{\circ}}$ : 1,0382 (MARBERG, A. 294, 114).

24) 2,3-Dibrom-1-Methylcyclopropandicarbonsäure(2, 3)  $C_6H_6O_4Br_2 = CH_3$ .

$CH \begin{array}{l} \diagup CBr.CO_2H \\ \diagdown CBr.CO_2H \end{array}$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1-Methylcyclopropen(2)-Dicarbonsäure(2,3) (s. Spl. zu Bd. I, S. 731) mit einem bedeutenden Ueberschuss von Brom (FEIST, B. 26, 761). — Körner (aus Wasser). Schmelztp.: 240° (unter Zersetzung). — Natriumamalgam reducirt zu 1-Methylcyclopropen(1)-Dicarbonsäure(2,3).

25) Iso- $\alpha$ -Methylglutaminsäure  $CO_2H.C(CH_3).CH.CH_2.CO_2H(?)$ . B. Entsteht neben  $NH_3$  und ihrer Amidsäure beim Eintragen von Natriumamalgam in eine kochende alkalische Lösung von p-Oxynicotinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 152) (SMOLUCHOWSKY, M. 15, 56). Man stumpft von Zeit zu Zeit das freie Natron durch  $H_2SO_4$  nahezu ab, übersättigt dann mit  $H_2SO_4$  und dampft ein. Der Rückstand wird mit Alkohol von 96% ausgezogen, die alkoholische Lösung durch  $PbCO_3$  von der Schwefelsäure befreit, dann durch  $H_2S$  ent-

bleit und eingengt. Die auskrystallisirte Säure trennt man von der beigemengten Amid-  
säure durch Auflösen in Essigäther. — Monokline (LANO, *M.* 15, 58) glasglänzende Prismen.  
Schmelz.: 141°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von  
HJ zu  $\alpha$ -Methylglutarsäure reducirt. —  $Ba.C_6H_6O_4$  (bei 200°). Mikroskopische Krystalle,  
ungemein löslich in Wasser. —  $Ag_2.A.$  Krystallinischer Niederschlag.

#### 4. \* Säuren $C_7H_{10}O_4$ (S. 719—720).

1) \* *Propylfumar säure, Aethylmesacon säure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-  
Säure(1) (trans-Form)*  $C_3H_7.C.CO_2H$   
 $HO_2C.C.H$  (S. 719). B. Die Lösung der Aethylitacon-  
säure (s. u.) in Chloroform wird mit wenig Brom versetzt und dem directen Sonnenlicht  
ausgesetzt (FITTIG, GLASER, *A.* 304, 187). Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung  
von alkoholischem Kali auf Dibrom-Propyl-Acetessigester (SSEMENOW, *Z.* 30, 1023;  
*C.* 1899 I, 783). — Schmelz.: 174—175°. Löslich in 90 Thln. Wasser bei Zimmer-  
temperatur. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 495. —  $Ba.C_7H_8O_4$ . Kleine  
verfilzte Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. — \* $Ag$ -Salz. Etwas  
löslich in heissem Wasser.

2) \* *Aethylitacon säure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(1) (cis-Form)*  
 $C_3H_7.C.CO_2H$   
 $H.C.CO_2H$  (S. 719). B. Aethylitacon säure (s. u.) wird destillirt und das Destillat mit  
Wasserdämpfen destillirt (FITTIG, GLASER, *A.* 304, 184). — Zu Büscheln vereinigte Nadeln  
aus Aether-Ligroin. Schmelz.: 93—95° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in  
Wasser, leicht in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Geht beim Er-  
hitzen mit Wasser auf 135—150° grösstentheils in Aethylitacon säure über. — \* $Ba.C_7H_8O_4$   
+  $\frac{1}{2}H_2O$ . In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Blättchen. — \* $Ag_2.C_7H_8O_4$ .  
Sehr wenig löslich in Wasser.

\*Anhydrid  $C_7H_8O_3$  (S. 719). B. Bei der Destillation der Aethylitacon säure (s. u.)  
(FITTIG, GLASER, *A.* 304, 182). — Oel. Kp: 240—245°.

3) \* *Aethylitacon säure, 3-Methylsäure-Hexen(3)-Säure(1)*  $CH_3.CH_2.CH:$   
 $C(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 719). B. Aethylparacon säureester (s. Hptw. Bd. I, S. 753 u. Spl.  
dazu) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erwärmt (FITTIG, GLASER, *A.* 304,  
181). — Harte Prismen aus heissem Wasser. Schmelz.: 162—167°. Schwer löslich in  
kaltem Wasser und Chloroform, sehr wenig in Aether, Benzol und Ligroin. — Geht bei der  
Reduction mit Natriumamalgam schwerer als Aethylitacon säure und Aethylmesacon säure  
in Propylbernsteinsäure über. — \* $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$ . Perlmutterglänzende Blättchen. In  
kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. —  $Ba.C_7H_8O_4 + 2H_2O$ . In kaltem Wasser  
leichter löslich als in heissem. — \* $Ag_2.C_7H_8O_4$ . Schwer löslich in Wasser.

4) \* *Aethylglutacon säure, 3-Methylsäure-Hexen(4)-Säure(6)*  $CO_2H.CH(C_2H_5).$   
 $CH:CH.CO_2H$  (S. 719). Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Kp<sub>12</sub>: 130°  
bis 132°. D<sub>12</sub>: 1,0227 (RUHEMANN, *Soc.* 63, 882). Liefert mit conc. Ammoniak bei 100°  
Aethylidioxypyridin  $C_2H_5.C_3H_2N(OH)_2$  (Hptw. Bd. IV, S. 132).

5) \* *Methyläthylmaleinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(1)*  
 $CH_3.C.CO_2H$   
 $C_2H_5.C.CO_2H$  (S. 719). \*Anhydrid  $C_7H_8O_3$  (S. 719). Elektrische Leitfähigkeit der wässe-  
rigen Lösung: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 501.

6) \* *Teracon säure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5), Dimethyl-  
itacon säure*  $(CH_3)_2C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 719). B. Durch Kochen von Dimethyl-  
itacon säure (s. S. 334 Nr. 17) mit Natronlauge (FITTIG, PETKOW, *A.* 304, 221). Aus  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -  
Isopropylbernsteinsäure (S. 298) (neben Isopropylacrylsäure und  $\beta$ -Oxyisopropylbernsteinsäure)  
durch überschüssige Soda (SSEMENOW, *Z.* 31, 286; *C.* 1899 I, 1205). Aus Dimethyl-  
itacon säureanhydrid (s. S. 333—334 Nr. 16) durch Erhitzen mit Wasser im Einschluss-  
rohr bei 140° (S., *Z.* 30, 1003; *C.* 1899 I, 780). — *Dorst.* Man fügt zu einem auf —18°  
abgekühlten Gemisch aus 93,8 g Natriumäthylat und absolutem Aether allmählich ein  
Gemisch aus 120 g Bernsteinsäurediäthylester und 80 g Aceton und lässt das Ganze  
mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen (STOBBE, *B.* 26, 2314; vgl. FITTIG, PETKOW,  
*A.* 304, 208). Man füllt mit Eiswasser und schüttelt die abgehobene alkalische Schicht  
mit Aether aus und fällt sie dann fractionirt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedes-  
mal das Gefällte durch Aether entfernt wird. Die einzelnen Aether-Auszüge werden an  
der Luft verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und aus Wasser umkrystal-

lisirt. — Schmelzp.: 160—161° (St.); 154—156° bei raschem Erhitzen (SSEM.). K: 0,0140. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. — Durch Erhitzen mit 3 Vol. Wasser im Einschlussrohr auf 190°, ebenso mit 20%iger Schwefelsäure auf 175° entsteht Isocapro lacton. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und ihr eigenes Anhydrid, bei der Destillation an der Luft entsteht daneben auch Dimethylcitraconsäureanhydrid. Wird durch Natriumamalgam viel schwerer als Dimethylcitraconsäure und Dimethylmesaconsäure zu Isopropylbernsteinsäure reducirt (FITZIG, KRAFFT, A. 304, 196). Wird durch längeres Kochen mit 20%iger Natronlauge theilweise zu Dimethylaconsäure umgelagert (FITZIG, PETKOW, A. 304, 208).

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . B. Teraconsäure wird im Vacuum auf 200° erhitzt und destillirt (FITZIG, KRAFFT, A. 304, 196). Aus 1 Thl. Teraconsäure und 2 Thln. Acetylchlorid in der Kälte (STOBBE, A. 308, 99 Anm.). — Glänzende Schüppchen oder schwertförmige Blättchen aus  $CS_2$ . Schmelzp.: 44°.  $Kp_{22}$ : 197°. Giebt mit Wasser Teraconsäure.

7) \**Isopropylfumarsäure, Dimethylmesaconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(3)-Säure(5) (trans-Form)*  $(CH_3)_2CH.C.C.O_2H$  (S. 720). B. Dimethyl-

citraconsäure (s. S. 333 Nr. 16) wird in Chloroform-Lösung mit etwas Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt und dann Ligoïn zugesetzt (FITZIG, KRAFFT, A. 304, 200). — *Darst.* Durch Zersetzung von zweifach gebromtem Isopropylacetessigester mit alkoholischem KOH; KOH muss so lange nachgefügt werden, bis die Masse dauernd alkalisch reagirt (Ausbeute 35—40%). Die Reinigung geschieht durch Esterificiren und Verseifen des Diäthylesters mit Alkali (SEMENOW, *Z.* 30, 1003; C. 1899 I, 780). — Schmelzp.: 185° bis 186°.  $Kp_{15}$ : 205°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in Chloroform und kaltem Wasser. Destillirt im Vacuum unverändert; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen die Anhydride der Dimethylitaconsäure und Dimethylcitraconsäure. —  $Ca.C_7H_8O_4 + 2H_2O$ . Quadratische Säulen. In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ba.C_7H_8O_4 + 4H_2O$ . Von ähnlichen Eigenschaften. —  $Ag_2.C_7H_8O_4$ . Löslich in heissem Wasser. Kleine Nadeln.

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5O_2(C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrom-Isopropylacetessigester (SEMENOW, *Z.* 30, 1023; C. 1899 I, 783). —  $Kp$ : 240—241°.

8) \**Allylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*  $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 720). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 458.

9) \**Pentamethylen-Dicarbonsäure(1,2)*. a) \**trans-Säure*  $CH_2 \begin{matrix} \swarrow CO_2H \\ \searrow CH_2 \\ \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \\ \swarrow CH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$  (S. 720). B. Beim Erhitzen der cis-Säure mit conc. Salzsäure auf 180° (PERKIN, *Soc.* 65, 590). — *Darst.* Man kocht 2 Tage lang Pentamethylen-tetracarbonsäureester mit einem Gemisch aus 5 Vol. Eisessig, 2 Vol. Vitriolöl und 2 Vol. Wasser, verjagt dann durch Wasserdampf die gelöste Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 65, 587; vgl. PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 828). — Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0120 (WALKER, *Soc.* 61, 705). K: 0,0113. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. — Wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht verändert.

S. 720, Z. 19—17 v. u. sind zu streichen.

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1 Thl. trans-Säure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 65, 986). — Schmelzp.: 160°. Geht bei der Destillation in das Anhydrid der cis-Säure über.

b) *cis-Säure*  $CH_2 \begin{matrix} \swarrow CO_2H \\ \searrow CH_2 \\ \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \\ \swarrow CH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei

2-stdg. Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 65, 588). Man fractionirt das Product bei 160 mm. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 140°. Geht bei 160° in das Anhydrid über. Viel leichter löslich in Wasser, als die trans-Säure. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0158. Geht durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über.

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 73°.  $Kp_{160}$ : 220° (PERKIN, *Soc.* 65, 588). Unlöslich in  $CS_2$ , leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

1, 2-Dibromcyclopentandicarbonsäure (1, 2)  $C_7H_8O_4Br_2 = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CBr \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CBr \cdot CO_2H \end{matrix}$

B. Aus cis-Cyclopentandicarbonsäure mit Brom und rothem Phosphor (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 980). Aus Cyclopenten(1)-Dicarbonsäure(1, 2) und Brom (WILLSTÄTTER, B. 28, 663). — Glänzende Krystalle (aus rauchender Bromwasserstoffsäure). Schmelzp.: 183° bis 184° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali Bromcyclopentencarbonsäure. Beim Kochen des Dimethylesters mit KJ und Alkohol entsteht Cyclopentendicarbonsäureester (S. 348).

10) Dihydropiperylendicarbonsäure (Heptendisäure)  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  (?). B. In geringer Menge neben Pimelinsäure bei der energischen Behandlung von Piperylendicarbonsäure (S. 348) mit Natriumamalgam in ätzalkalischer Lösung. Trennung durch Wasser (WILLSTÄTTER, B. 31, 1549). — Blumenkohlartig verzweigte Krystallaggregate. Schmelzp.: 120—121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Addirt 1 Mol.-Gew. Brom.

11) Dihydropiperylendicarbonsäure (Heptendisäure)  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Piperylendicarbonsäure durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung (WILLSTÄTTER, B. 31, 1548). — Prismatische Krystallaggregate aus Wasser. Schmelzp. unscharf 91°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Entfärbt in Sodalösung Permanganat sofort. Addirt 1 Mol.-Gew. Brom.

12)  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure, 3-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)  $CH_3 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch trockene Destillation von  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -Carbonsäure (neben Hexen(4)-Säure) oder durch Einwirkung von Na-Alkoholat auf den Ester derselben (FICHTER, B. 29, 2369; F., EGGERT, B. 31, 1998). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether; sehr wenig in Benzol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Petroleumäther. — Geht bei der Destillation oder der Behandlung mit Acetylchlorid in das Anhydrid über. Wird von Na-Amalgam zu  $\alpha$ -Aethylglutarsäure reducirt. Addirt HBr zu Brom- $\alpha$ -Aethylglutarsäure, Brom zu Dibrom- $\alpha$ -Aethylglutarsäure (s. S. 302). Wird von NaOH in  $\alpha$ -Vinylglutarsäure (s. u. sub Nr. 13) umgelagert. — Salze.  $Ca \cdot C_7H_{12}O_4 + H_2O$ . Stark glänzende Nadelchen. —  $Ca(C_7H_{12}O_4)_2 + 2H_2O$ . Feine, verwachsene Nadelchen. —  $Ba \cdot C_7H_{12}O_4$ . Glänzende Blättchen. —  $Ag_2 \cdot C_7H_{12}O_4$ . Amorph.

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . B. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure (FICHTER, EGGERT, B. 31, 1999). — Nadeln aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 87°.

13)  $\alpha$ -Vinylglutarsäure? 3-Methylsäure-Hexen(1)-Säure(6)  $CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ? B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure mit Natronlauge (FICHTER, EGGERT, B. 31, 2000). — Kleine Nadeln aus Benzol oder  $CHCl_3$ . Schmelzp.: 97—98°. Vereinigt sich mit HBr zu der auch aus  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure entstehenden Brom- $\alpha$ -Aethylglutarsäure (s. S. 302); das Br-Additionsproduct ist von  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäuredibromid verschieden.

14)  $\alpha\alpha'$ -Dimethylglutaconsäure, 2, 2-Dimethylpenten(3)-Disäure  $HO_2C \cdot CH \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Ester entsteht bei der Einwirkung von  $CH_3J$  auf in alkoholischem Natriumäthylat gelösten Glutaconsäureester (HENRICH, B. 32, 670; M. 20, 558). Beim Verseifen des Reactionsproductes entsteht die Säure neben einem in Toluol unlöslichen Körper vom Schmelzp. 171—172°. — Drusenförmige Kryställchen aus Toluol. Schmelzp.: 123—133°. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Dimethylmalonsäure.

15)  $\alpha\alpha'$ -Dimethylglutaconsäure, 2, 4-Dimethyl-Penten(2)-Disäure  $CO_2H \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Dimethyl-Oxyglutarsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure (REFORMATZKY, Z. 30, 453; C. 1898 II, 886). — Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Schmelzp.: 147°. K: 0,0129 (SZYSKOWSKI, Ph. Ch. 22, 181).

16) Dimethylcitraconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(3)-Säure(5) (cis-Form)  $(CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid entsteht neben Teraconsäureanhydrid, wenn Teraconsäure (S. 331) unter gewöhnlichem Druck destillirt wird (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 196). Das Anhydrid entsteht aus Dimethylmesaconsäure (S. 332) und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei 110° in 8 Stunden (SEMENOW, Z. 30, 1003; C. 1899 I, 780). — Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 91—93° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; ziemlich schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Die Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Metallcarbonate (SEMENOW, Z. 30, 1003; C. 1899 I, 760).  $Ca \cdot C_7H_{12}O_4 + H_2O$ . Perlmutterglänzende Schuppen. —  $Ba \cdot C_7H_{12}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Weisse Schüppchen. In heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. —  $Ag_2 \cdot C_7H_{12}O_4$ . Unlöslich in Wasser.

Anhydrid  $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.C-CO \\ \vdots \\ CH.CO \end{matrix} > O$ . Schmelzp.: 5,25°.  $K_{pe}$ : 138°.  $D_4^{20}$ :

1,1425. Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum bleibt das Anhydrid wieder zurück. Mit Metallcarbonaten entstehen die Salze der Methylcitraconsäure. Mit 2–3 Volumen Wasser im Einschlussrohr auf 140° erhitzt, liefert das Anhydrid die Teraconsäure.

17) **Dimethylcitraconsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Penten(1)-Säure(5)**  
 $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Teraconsäure (S. 331) wird mit 20%iger Natronlauge 12 Stunden gekocht und das erhaltene Säuregemisch aus Wasser umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge wird die Säure mit Aether extrahiert (FITTING, PETKOW, A. 304, 208). — Krystalldrusen aus Wasser. Schmelzp.: 146–147°. In 100 Thln. wässriger Lösung sind bei 15° 7,56 Thle., in ätherischer Lösung 19,47 Thle. Säure enthalten. — Liefert beim Kochen mit Wasser als Hauptproduct Isocapro lacton, mit verdünnter Schwefelsäure Terebinsäure. Geht durch Kochen mit Natronlauge größtentheils in Teraconsäure über. Liefert mit Brom die Bromisoterebinsäure. —  $Ca.C_7H_8O_4 + 2H_2O$ . Krystalle, in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. —  $Ba.C_7H_8O_4 + H_2O$ .

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . B. Dimethylcitraconsäure wird im Vacuum zum Schmelzen erhitzt und destilliert. Beim Behandeln des Destillats mit Benzol bleibt die unveränderte Säure ungelöst (FITTING, PETKOW, A. 304, 214). — Farblose Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether.

18) **Isobutyridenmalonsäure, 2-Methylsäure-4-Methyl-Penten(2)-Säure(1)**  
 $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$ . B. Bei 3-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Isobutyraldehyd mit 100 g Malonsäureester und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (SCHRYVER, Soc. 63, 1344). — Flüssig.  $Kp_{23}$ : 128–132°.

19) **Pentamethylendicarbonsäure(1,1), Cyclopentandicarbonsäure(1,1)**  
 $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \end{matrix}$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Dinatriummalonsäureester und 1,4-Dibrombutan (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 96; STRAUSS, B. 27, 1229). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 184–185° (dabei in  $CO_2$  und Cyclopentancarbonsäure zerfallend). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, schwer in Benzol. —  $Ag_2.A$ . Amorpher Niederschlag.

20) **Pentamethylendicarbonsäure(1,3), Cyclopentandicarbonsäure(1,3)**  
 $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ | \\ CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH_2$ . a) **cis-Säure**. B. Durch Lösen des Anhydrids (s. u.) in Wasser von 30° (POSPISCHILL, B. 31, 1953). — Glänzende, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120–121,5°; verkohlt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Benzol,  $CHCl_3$ , unlöslich in Petroleumäther.  $K$ : 0,00536. — Geht beim Erhitzen für sich oder besser mit Salzsäure auf 180° theilweise in trans-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) über. — Salze. Die Alkalisalze sind undeutlich krystallinische, hygroskopische Massen. —  $Ca.C_7H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Monokline Tafeln. Löslich im 5-fachen Gewicht Wasser von 20°. — Ba-Salz. Nadeln aus 40%igem Alkohol. —  $Ag_2.C_7H_8O_4$ . Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, wärme- und lichtbeständig.

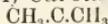
Dimethylester  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(COO.CH_3)_2$ . Oel.  $Kp_{25}$ : 138–138,5° (POSPISCHILL).

Anhydrid  $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} CH_2-CH.CO \\ | \\ H_2C < \\ | \\ CH_2-CH.CO \end{matrix} > O$ . B. Durch Eindampfen der wässrigen

Lösung von Cyclopentantetracarbonsäure(1,1,3,3) und Erhitzen des Rückstandes mit Essigsäureanhydrid (POSPISCHILL, B. 31, 1952). — Glasglänzende, monokline Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 160–161,5°.  $Kp_{90}$ : 215–218°. Wird von 50° warmem Wasser zur cis-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) gelöst.

b) **trans-Säure**. B. Durch Erhitzen der cis-Säure mit Salzsäure auf 180° (zu etwa 50%). Die Trennung der Isomeren kann durch  $CCl_4$  erfolgen, in welchem die cis-Säure nur schwer löslich ist (POSPISCHILL, B. 31, 1954). — Flach prismatische Krystalle aus  $CCl_4$ . Schmelzp.: 87–88,5°. Löslich in gleichem Gewicht Wasser von 20°.  $K$ : 0,00504. Geht bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Säure über. — Salze. Die Alkalisalze sind undeutlich krystallinische, hygroskopische Massen. —  $Ca.C_7H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Körnige Aggregate. Löslich in gleichen Gewicht Wasser von 20°. — Ba-Salz. Nadeln aus 40%igem Alkohol. —  $Ag_2.C_7H_8O_4$ . Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser; wärme- und lichtbeständig.

## 21) Caronsäure, 3,3-Dimethyltrimethylendicarbonsäure(1,2)



a) *cis*-Säure. B. Entsteht neben der *trans*-Säure bei allmählichem Eintragen von 140 g  $KMnO_4$ , gelöst in 3,5 L. Wasser, in 20 g mit 200 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmtes Caron (Hptw. Bd. III, S. 502) (BAEYER, IPATJEW, B. 29, 2797). Man engt das Product nach 36 Stunden im  $CO_2$ -Strome ein und entfernt Oxalsäure durch Zusatz von HCl und dann von  $NH_3$  und  $CaCl_2$ . Man säuert das Filtrat mit HCl an, sättigt mit NaCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach dem Verdunsten zunächst die *cis*-Säure aus. — Aus *trans*-Caronsäure über das Anhydrid (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 60). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 174—175° (B., I.); 176° (P., T.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, fast unlöslich in  $CHCl_3$ . Zerfällt beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts in Wasser und das Anhydrid. Wandelt sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Terebinsäure (s. Hptw. Bd. I, S. 754 u. Spl. dazu) um. Aeusserst beständig gegen  $KMnO_4$ . Wird weder von Brom, noch von Natriumamalgame oder heisser, verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Anhydrid  $C_7H_8O_3 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH.CO \\ \diagdown CH.CO \end{matrix} > O$ . B. Bei der Destillation von *cis*-Caronsäure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 61). Aus *trans*-Caronsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° (P., TH.). — Darst. Aus *cis*-Caronsäure durch Acetylchlorid (P., TH.). — Tafeln. Schmelzpt.: 56°.

b) *trans*-Säure. B. Siehe die *cis*-Säure (BAEYER, IPATJEW, B. 29, 2799). Die Mutterlauge von der Darstellung der *cis*-Säure wird mit  $NH_3$  verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es scheidet sich dann das Ammoniumsalz der *trans*-Säure aus. — Neben Oxydimethylglutarsäure und wenig *cis*-Caronsäure aus neutralem Bromdimethylglutarsäureester durch Einwirkung von alkoholischer Kali; ohne diese Nebenproducte bei der gleichen Reaction aus dem sauren Ester der Bromdimethylglutarsäure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 56). — Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 212° (B., I.); 213° (P., TH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr wenig in Aether, Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Petroleumäther. Liefert beim Erhitzen kein Anhydrid. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht das Anhydrid der *cis*-Caronsäure. Beim Erhitzen mit HBr auf 100° entsteht Terebinsäure. —  $NH_4C_7H_8O_4$ . Prismen. Viel schwerer löslich in Wasser, als das  $NH_3$ -Salz der *cis*-Säure, sehr wenig löslich in Alkohol. —  $Ag_2C_7H_8O_4$ . Weisses Krystallpulver (P., TH.).

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5O_2C(C_2H_5)_2$ . B. Aus Bromdimethylglutarsäureester durch Diäthylanilin (neben Oxydimethylglutarsäureester) (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 58). — Kp: 241°.

22) Säure  $C_7H_{10}O_4$ . B. Neben  $\gamma\delta$ - und  $\delta\epsilon$ -Hexensäure, bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Methyladipinsäure (FICHTER, LANGGUTH, B. 30, 2053). — Schmelzpt.: 153°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zweibasisch; ungesättigt.

23) Säure  $C_7H_{10}O_4$ . B. Beim Verseifen von rohem  $\gamma$ -Diacetbernsteinsäureester mit starker Natronlauge entstehen  $\gamma$ -Diacetbernsteinsäure und ein Syrup, der bei der Destillation die Säure  $C_7H_{10}O_4$  liefert (KNORR, A. 293, 103). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Eisessig und kaltem Wasser.

5. \*Säuren  $C_8H_{12}O_4$  (S. 720—722).

1) \*Propylitaconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(3)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 720). B. Propylparaconsäureester (s. Hptw. Bd. I, S. 756 u. Spl. dazu) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester mit Natronlauge verseift (FRITIG, FICHTLER, A. 304, 242). — Beim Erhitzen von Propylitaconsäure mit Wasser auf 130—160° (F., F.). — Schmelzpt.: 159—160,5° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht Propylparaconsäure, bei der Destillation Propylitaconsäureanhydrid. —  $Ca_8H_{10}O_4 + H_2O$  (aus heissem Wasser). Sternförmige, längliche Blättchen. In heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Aus kaltem Wasser krystallisiert es mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  in rundlichen Büscheln glänzender Blättchen. —  $Ba_8H_{10}O_4$ . Aehnlich. Aus Wasser krystallisiert das Salz mit ca.  $1\frac{1}{3}$  Mol.  $H_2O$ .

2) \*Isobutylfumar säure, Isopropylmesaconsäure, 3-Methylsäure-5-Methyl-Hexen(2)-Säure(1) (*trans*-Form)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$  (S. 721). B. Isopropylitaconsäure wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (FRITIG, BURWELL, A. 304, 266). — Grosse, monosymmetrische Blätter aus Wasser. Schmelzpt.: 183°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 495. —  $Ca_8H_{10}O_4$ .

Krystallinische Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Ba-Salz von gleichen Eigenschaften.

3) \* *Xeronsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(3)*  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (S. 721).

\* Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  (S. 721). Nimmt direct 2 At.-Gew. Chlor auf (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 52, 340).

4) \* *Methylallylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 721). a) \* *Parasäure*. Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Para- und Meso-Methylcarbocaprolactonsäure (HJELT, B. 29, 1860).

b) \* *Meso-Säure*. Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Para- und Meso-Methylcarbocaprolactonsäure.

6) \* *Hexamethylendicarbonensäure(1,3), Hexahydroisophtalsäure*  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (S. 721). Die beiden isomeren Formen bilden sich auch, wenn man

40 g Isophtalsäure, gelöst in 300 g Wasser und 70 g krystallisirter Soda, bei 40—50° im  $\text{CO}_2$ -Strome mit 2 kg Natriumamalgam (mit 3% Na) behandelt, das in Freiheit gesetzte Reductionsproduct durch Aether extrahirt und je 5 g desselben mit 30—35 cem Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) im Rohre 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das HBr-Additionsproduct (aus je 20 g der Hydrosäuren gewonnen) wird in Sodalösung gelöst und bei 0° und im  $\text{CO}_2$ -Strome mit 500 g Natriumamalgam behandelt (BAEYER, VILLIGER, A. 276, 259).

8) *Aethylidenadipinsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(7)*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Destillation der 3-Methylsäure-Heptanol(2) Säure(7), neben Hepten(2)-Säure(7), von welcher sie durch Behandlung mit Wasserdampf befreit wird (FICHTER, GULLY, B. 30, 2050). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

9)  $\beta$ -*Propenylglutarsäure, 2-Methyl-3-Aethylsäure-Penten(1)-Säure(5)*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  und einem Körper  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}_2$   $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  bei der Oxydation von Carvon (s. Carvol, Hptw. Bd. II, S. 768) mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (WALLACH, A. 275, 156; B. 27, 1496; TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2149). — Krystalle. Schmelzp.: 94—95°. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

10)  $\alpha\alpha\beta$ -*Trimethylglutaconsäure, 2, 2, 3-Trimethyl-Penten(3)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Hydrolyse des  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -Hydroxyglutarsäureesters mit conc. Salzsäure. Als Ester durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Trimethylbroinglutarsäureester, sowie am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylchlorglutarsäureester in alkoholischer mit HCl gesättigter Lösung (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1182). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, löslich in Acetylchlorid. Kaliumpermanganat und Brom werden nur langsam entfärbt. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Natrium in siedender äthylalkoholischer Lösung reducirt zu Trimethylglutarsäure. — Das Kupfersalz ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weisser Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp<sub>30</sub>: 160—165°.

11) *Iso- $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylglutaconsäure*  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . B. Durch Auflösen des Anhydrids in heisser Kalilauge, Kühlen der Lösung auf 0° und Ansäuern (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1186). — Nadeln. Schmelzp.: 133° (unter Anhydridbildung). Löslich im Wasser. Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Anhydridbildung ein. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weisser Niederschlag.

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. Aus  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylglutaconsäure durch mehrfaches Kochen mit Natrium in amyalkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1184). Beim Erhitzen von Trimethylhydroxyglutarsäure mit  $\text{PBr}_5$  (P., TH.). — Tafeln. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Krystallisirt daraus unverändert, löst sich aber langsam in heisser Sodalösung zum Na-Salz der Säure.

12) *Propylmesaconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1) (trans-Form)*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Propylcitraconsäure (S. 337) wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem directen Sonnenlicht ausgesetzt (FITZIG, FICHTLER, A. 304, 250). — Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Kp<sub>16</sub>: 240°. Leicht löslich in

Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Chloroform und Ligroin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht n-Butylbernsteinsäure. —  $Ca_3C_8H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Feine Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ba_3C_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Kleine, durchsichtige Krystalle. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Krystallwarzen aus Wasser.

13) **Propylitaconsäure, 3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1) (cis-Form)**  $CH_3CH_2CH_2CH_2C(CO_2H)CH_2CO_2H$ . B. Propylitaconsäure (S. 335) wird destillirt und die Propylitaconsäure als Anhydrid aus dem Destillat mit Wasserdampf abgeblasen (FITTING, FICHTLER, A. 304, 245). — Dreiseitige Täfelchen aus Aether-Ligroin. Schmelzp.:  $80^\circ$  unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform. Durch Erhitzen mit Wasser auf  $130-160^\circ$  entsteht Propylitaconsäure, durch Reduction mit Natriumamalgam n-Butylbernsteinsäure. —  $Ca_3C_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Mikroskopische Täfelchen. Löslich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser. —  $Ba_3C_8H_{10}O_4$ . Weiße Krystallfitterchen. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Weisses amorphes Pulver.

14) **Isopropylitaconsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(4)-Säure(6)**  $(CH_3)_2CHCH_2C(CO_2H)CH_2CO_2H$ . B. Isopropylitaconsäure (s. u.) wird destillirt und aus dem Destillat die Isopropylitaconsäure mit Wasserdampf abgeblasen (FITTING, BURWELL, A. 304, 262). Bei der Destillation von Isopropylparaconsäure (F., FEURER, A. 283, 132). Durch längeres Sieden von Isopropylisoparaconsäure (F., THRON, A. 304, 292). — Lange, weiße Nadeln oder monokline Prismen aus Chloroformlösung. Schmelzp.:  $78-81^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. —  $Ba_3C_8H_{10}O_4$ . Lockeres, weißes Pulver. Löslich in 300 Thln. Wasser. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Käsiges Niederschlag.

15) **Isopropylitaconsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(3)-Säure(6)**  $(CH_3)_2CHCH_2C(CO_2H)CH_2CO_2H$ . B. Isopropylparaconsäureester (S. 366) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester verseift (FITTING, BURWELL, A. 304, 259). — Perlmutterglänzende Krystalle aus Wasser. Schmelzp.:  $189^\circ$  bis  $192^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Ligroin. Bleibt bei 20-stdg. Kochen mit 20%iger Natronlauge fast völlig unverändert und wird durch 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure quantitativ in Isopropylisoparaconsäure verwandelt. —  $Ca_3C_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Feine Nadeln. —  $Ba_3C_8H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Krystallisirt aus heissem Wasser.

16) **Methyläthylitaconsäure**  $CH_3C(C_2H_5)C(CO_2H)CH_2CO_2H$  (?). B. Siehe Methyläthylitaconsäure sub Nr. 17 (STOBBE, A. 282, 303). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $165-167^\circ$  (unter Zersetzung) (Sr.);  $179-181^\circ$  (unter Zersetzung) (SMITH, Ph. Ch. 25, 212). In Aether schwerer löslich, als Methyläthylitaconsäure. K: 0,0150. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

17) **Methyläthylitaconsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylidenbrenzweinsäure, 3-Methyl-4-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)**  $(CH_3)(CH_3CH)C(CO_2H)CH_2CO_2H$  (vgl. STOBBE, C. 1899 II, 26; A. 308, 67). B. Entsteht neben Methyläthylitaconsäure beim Eintragen eines Gemisches aus 120,8 g Bernsteinsäureester und 100 g Methyläthylketon in 94,4 g alkoholfreies Natriumäthylat, suspendirt in absolutem Aether (Sr., A. 282, 302). Man lässt 1-2 Wochen stehen, giebt dann Wasser zu und versetzt die wässrige Lösung allmählich mit verdünnter Schwefelsäure. Man schüttelt jedesmal mit Aether aus, verdunstet die ätherischen Auszüge und verseift die zurückbleibenden Ester. — Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $141-142^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in  $CS_2$ . Geht beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  in  $\gamma$ -Methyläthylparaconsäure (S. 368) über. Mit Brom entsteht  $\gamma$ -Methyläthylbromparaconsäure. —  $Ca_3C_8H_{10}O_4$ . Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser. —  $Ba_3C_8H_{10}O_4 + 3H_2O$ . Niederschlag. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Niederschlag.

18) **Isoamylidenmalonsäure, 2-Methylsäure-5-Methyl-Hexen(2)-Säure(1)**  $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäureester, Essigsäureanhydrid und Isovaleraldehyd (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1011). — Farbloses Oel.  $Kp_{11}$ :  $133-135^\circ$ .

19) **Allylthylmalonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)**  $CH_2=CHCH_2C(C_2H_5)_2(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester,  $C_2H_5J$  und Natriumäthylat (HJELT, B. 29, 1856). — Grosse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $107-108^\circ$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ .  $Kp$ :  $233^\circ$  (HJELT).

20) **Methobutenylmalonsäure, gem.-Dimethoallylmalonsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hexen(2)-Säure(6)**  $(CH_3)_2C=CHCH_2CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthyl-

ester entsteht bei der Einwirkung von 2-Methyl-2,4-Dibrombutan auf Natriummalonsäureester (IPATIEW, *Ж.* 30, 391; *C.* 1898 II, 660; *J. pr.* [2] 59, 543). Aus dem Diäthylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali. — Krystalle vom Schmelzp.: 82,5—83,5°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Entfärbt schnell  $\text{KMnO}_4$ . Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\text{CO}_2$  ab. Das Calcium-, Natrium- und Ammon-Salz sind leicht löslich in Wasser, die Salze der Schwermetalle unlöslich. —  $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Krystalinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .  $\text{Kp}_{20}$ : 140—141°. Unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Nitrosylchlorid Chlorisonitrosoisoamylmalonsäureester (S. 304)..

21) *Pentamethenylmalonsäure, Cyclopentylmalonsäure*  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHCH}$

$(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester entsteht bei 7—8-stdg. Kochen von Natriummalonsäureester (dargestellt durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriumdraht in das Gemisch aus 2 Mol.-Gew. Malonsäureester und 5 Thln. Toluol) mit 2 Mol.-Gew. Jodecyclopentan (VERWEY, *B.* 29, 1996). Man verseift den Ester durch absolut-alkoholische Kalilauge (von 10%<sub>0</sub>). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 162—163° (dabei in  $\text{CO}_2$  und Pentamethenyl-essigsäure zerfallend). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (im Vacuum). Krystallpulver. Sehr hygroskopisch. —  $\text{Ba}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Krystallmasse.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .  $\text{Kp}_{13}$ : 137—138° (VERWEY).

22) *1-Methylcyclopentandicarbonsäure (3,3)*  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der

Aethylester entsteht beim Eintragen von 12,5 g Malonsäureester und 18 g 1,4-Dibrommethylbutan, dargestellt durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 100° von bei 0° mit HBr gesättigtem 2-Methylbutandiol(1,4), in die abgekühlte Lösung von 3,6 g Natrium in 43 g absoluten Alkohol (EULER, *B.* 28, 2957). Man erhitzt schliesslich 3—4 Stunden lang auf 100°, und verseift den Ester durch alkoholische Kalilauge. Zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt. — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 140—142° (dabei in  $\text{CO}_2$  und  $\beta$ -Methylpentamethylen-carbonsäure zerfallend). Sehr leicht löslich in heissem Wasser).

23) *Norpinsäure, 1,1-Dimethylcyclobutandicarbonsäure (2,4)*  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} \text{CH}_2$  (s. auch sub Nr. 24). B. Beim Eintröpfeln von  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (von 4%<sub>0</sub>) in die mit Soda versetzte Lösung von Norpinaldehydsäure (BAEYER, *B.* 29, 1910). Bei der Oxydation von Oxypinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$  mit  $\text{CrO}_3$  (B.). — Kurze Prismen (aus Wasser). Sublimiert in Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Essigäther. Mit überschüssigem Brom entsteht Dibromnorpinsäure (BAEYER, *B.* 29, 2788).

24) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Identisch mit Norpinsäure (?). B. Aus Pinononsäure (S. 259) und alkalischer Bromlösung (WAGNER, ERTSCHIKOWSKY, *B.* 29, 882). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Wasser.

25) *Cyclohexandicarbonsäure (1,2), Hexahydrophthaltsäure*  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{matrix}$   
 $(\text{CO}_2\text{H})$  s. Bd. II, S. 1731 u. Spl. dazü.  
 $(\text{CO}_2\text{H})$

26) *Cyclohexandicarbonsäure (1,4), Hexahydroterephthaltsäure*  $\text{CO}_2\text{H}$ .  
 $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\text{CO}_2\text{H}$  s. Bd. II, S. 1834 u. Spl. dazü.

6. \* Säuren  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (S. 722—723).

1) \* *Isobutylitaconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-Säure(7)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (S. 722). B. Durch Erhitzen von Isobutylitaconsäure (S. 339) mit Wasser auf 160° (FITZIG, SCHIRMACHER, *A.* 304, 304). Durch Kochen von Isobutylitaconsäure (S. 339) mit Natronlauge (F., Sch., *A.* 304, 325). — Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen Valeraldehyd und Malonsäure (F., KÄHLBRAND, *A.* 305, 54).

2) \* *Aethylallylbersteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hepten(6)*  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$   
(S. 722). a) \* *Para-Säure*. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 436. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

b) \* *Meso-Säure*. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 463.

4 u. 5) **Pyrocampheensäure, Camphopyrsäure.** a) \* *cis*-Säure (Hptw., Nr. 4, S. 723). B. {Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Destilliren von Camphensäure (Camphosäure)  $C_{10}H_{14}O_6$ } oder deren Anhydrid {(MARSH, GARDNER, Soc. 59, 650; 69, 77). Bei der Oxydation von Fenchon oder von Terpinhydrochlorid mit conc. Salpetersäure (G., COCKBURN, Soc. 73, 278). — Schmelzp.: 203—204°. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) und etwas Phosphor auf 280° entsteht Hexahydro-m-Xylol. —  $Na_2C_9H_{12}O_4$  (bei 120°). Aeussert löslich in Wasser. — Pb.Ä (bei 110°). Niederschlag.

Chlorid  $C_9H_{12}O_2Cl_2$ . B. Aus *cis*-Camphopyrsäure und  $PCl_5$  (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 18). — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 125—130°. Beim Eintragen in heisses Wasser entstehen *cis*- und *trans*-Camphopyrsäure.

b) *trans*-Säure. B. Mesocamphopyrsäure (s. u.) wird durch Acetylchlorid in *trans*-Säure und *cis*-Säureanhydrid zerlegt, die man durch Soda trennt (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 80). Dasselbe Gemisch entsteht bei mehrstg. Stehen von *cis*-Camphopyrsäurechlorid an feuchter Luft (M., G.). — Schmelzp.: 191°.

c) \* **Mesocamphopyrsäure** (= *Isopyrocampheensäure*, Hptw., Nr. 5, S. 723). B. Durch Zusammenbringen von *cis*- und *trans*-Camphopyrsäure (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 80). Beim Erhitzen von Camphensäure wenig oberhalb des Schmelzp. (M., G.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 163—170°. — Acetylchlorid spaltet in *trans*-Camphopyrsäure und *cis*-Camphopyrsäureanhydrid.

Chloreampheopyrsäure  $C_9H_{10}O_4Cl$ . Chlorid  $C_9H_{11}O_2Cl_2$ . B. Bei 7-stg. Erhitzen von 8 g Camphopyrsäure mit 33 g  $PCl_5$  (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 81). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 142°.

Anhydrid  $C_9H_{11}O_3Cl$ . B. Beim Stehen einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Wasser (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 83). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 228—229°. Unlöslich in Benzol und Ligroin.

6) **Isobutylcitraconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(5)-Säure(7) (cis-Form)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C.CO_2H$ . B. Entsteht neben  $\beta\gamma$ -Isocotensäure und Iso-H.C.CO<sub>2</sub>H.

butylitaconsäure bei der Destillation von Isobutylparaconsäure (S. 369) (FITTIG, WEIL, A. 283, 279). Man destillirt die freien Säuren mit Wasserdampf, wobei die Isobutylcitraconsäure und die  $\beta\gamma$ -Isocotensäure übergehen, die man durch Darstellung der Baryumsalze trennt (isobutylcitraconsaures Baryum ist in absolutem Alkohol unlöslich, während  $\beta\gamma$ -isocotensaures Baryum darin sehr leicht löslich ist). — Bei der Destillation der Isobutylitaconsäure (S. 338) (F., SCHIRMACHER, A. 304, 299). — Farblose Krystallblättchen aus Chloroform-Ligroin. Schmelzp.: 75,5—80° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Oxydation: FITTIG, KÄHLBRAND, A. 305, 56. —  $Ca.C_9H_{12}O_4$ . Weisses Pulver. —  $Ba.C_9H_{12}O_4$ . Feines Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag_2.C_9H_{12}O_4$ . Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

7) **Isobutylmesaconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(5)-Säure(7) (trans-Form)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$ . B. Isobutylcitraconsäure (s. o.) wird in Chloroform-Lösung mit wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, SCHIRMACHER, A. 304, 302). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Isobutylbrenztraubensäure (S. 246) (FITTIG, KÄHLBRAND, A. 305, 58). —  $Ca.C_9H_{12}O_4 + H_2O$ . —  $Ba.C_9H_{12}O_4 + H_2O$ . Feines Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ag_2.C_9H_{12}O_4$ .

8) **Isobutylitaconsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(3)-Säure(7)**  $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht beim Kochen von Isobutylitaconsäure (S. 338) mit Natronlauge und wird aus den Mutterlaugen der beim Ansäuern ausfallenden unveränderten Isobutylitaconsäure mit Aether gewonnen (FITTIG, ERLÉNACH, A. 304, 311). — Farblose, prismatische Krystalle aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 95°. In 100 Thn. Wasser lösen sich bei 25° 1,563 Thle., in Alkohol bei 19° 35,6 Thle. Leicht löslich in Chloroform, heissem Benzol und  $CS_2$ . Durch Einwirkung von Brom entsteht neben wenig des Dibromids hauptsächlich Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369). —  $Ca.C_9H_{12}O_4$ . Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ba.C_9H_{12}O_4$ . Glänzende Kryställchen. —  $Ag_2.C_9H_{12}O_4$ . Weisses Niederschlag.

9) **Propylallylmalonsäure, 4,4-Dimethylsäure-Hepten(1)**  $CH_2:CH.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, Propylbromid und Natriumäthylat (HJELT, B. 29, 1856). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 115°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,93.

Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ . Kp: 240—241° (HJELT).

10) **Isopropylallylmalonsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, Isopropylbromid und Natriumäthylat (HJELT, B. 29, 1856). — Krystalle. Schmelzp.: 112,5°. Elektrische Leitfähigkeit K: 1,46.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp: 232—238° (HJELT).

11) **gem. Methyläthylallyl-Malonsäure, 2-Methylsäure-5-Methyl-Hepten(4)**  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 551). — Syrup. — Ca.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$  (bei 110°). Unlöslich in Wasser. — Agg.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Unlöslich in Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäureester und 3-Methyl-1,3-Dibrompentan (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 549). — Flüssig. Kp<sub>24</sub>: 155—156°. D<sub>4</sub><sup>0</sup>: 1,0037.

12) **Pinsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{CH}_2$ . B. Beim Eintragen von 5 g  $\alpha$ -Pinonsäure (S. 261), gelöst in Natronlauge, in NaBrO (dargestellt durch Eintröpfeln von 20 g Brom bei 0° in 15 g NaOH, gelöst in 250 g Wasser) (BAEYER, B. 29, 25). Man versetzt mit wenig Natronlauge, giesst nach 1 Stunde in eine gekühlte Mischung aus Natriumbisulfid und verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die filtrirte und mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigte Lösung mit Aether aus. — Beim Eintragen von (je  $\frac{1}{2}$  g)  $\alpha$ -Pinonsäure in ein fast bis zum Sieden erhitztes Gemisch aus 10 Thln. conc. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser (B., B. 29, 328). — Bei allmählichem Eintragen von 4,5 g  $\text{PbO}_2$  in die auf 100° erwärmte Lösung von 2 g Pinoylameisensäure in 20 ccm Wasser + 2,3 g Eisessig (B., B. 29, 1916). Man erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. — Aus l-Pinonsäure (S. 261) und NaBrO (TIEMANN, B. 29, 3016). — Lange Prismen. Schmelzp.: 101—102,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Wird von HBr bei 100° nicht verändert. Mit Brom und  $\text{PBr}_3$  entsteht Brompinsäure (B., B. 29, 1908).

13)  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure s. Bd. II, S. 1732 und Spl. dazu.

14)  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure, 3-Methodhyl-Hexen(2)-Disäure, Isopropylhydroxycarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_2.\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_2)_2]:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Thujaketonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1485) mit alkalischer Bromlösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 432, 435; WALLACH, B. 30, 424). — Schmelzp.: 116—118° (T., S.). Schmelzp.: 113—114° (W.). Giebt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  quantitativ  $\omega$ -Dimethylävlulinsäure (S. 245).

15) **Säure**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ . B. Durch Oxydation von Fenchocamphoron mit Salpetersäure (D: 1,25) (WALLACH, A. 300, 317). — Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

## 7. \* Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (S. 723—728).

1—5) \*Camphersäuren (S. 723—726). Constitutionsformeln:  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagdown \text{CH}_3.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$

(BRETT, B. 26, 3049; vgl. BALBIANO, G. 29 II, 490);  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagdown \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{CH}_2$  (TIEMANN,

B. 28, 1089; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2164);  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagdown \text{CH}_3.\text{C}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2 \end{array}$  (WAGNER,

J. 28, 82);  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array}$  (BOUVEAULT, Bl. [3] 17, 998; vgl. BLANC, Bl. [3]

19, 285; A. ch. [7] 18, 267; NOYES, B. 32, 2288);  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2 \end{array}$   $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (PERKIN,

Soc. 73, 798; vgl. dagegen: BLANC, Bl. [3] 21, 830, 854);  $\begin{array}{l} \text{CH}_3.\text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$

(SCHRYVER, Soc. 73, 68). Zur Constitution vgl. ferner: AUWERS, B. 31, 2112; BLANC, Bl. [3] 19, 536; NOYES, Am. 22, 4. — Die Camphersäure existirt in einer maleinoiden und einer fumaroiden (Isocamphersäure)-Form, von denen jede eine d-, eine l- und eine i-Modification bildet (ASCHAN, B. 27, 2001; ausführliche Darstellung s. in *Acta societatis scient. Fennicae* 21, Nr. 5). Die i-Modifikationen können nicht durch Krystallisation in die d- und l-Modifikationen geschieden werden. Die Camphersäuren gehen bei mehrstg. Stehen mit 3—4 Thln. Acetylchlorid in der Kälte in Anhydride über, die Isocampher-

säuren nicht (wichtig für die Trennung von Gemischen). Die d-Camphersäure lässt sich theilweise — am besten durch Erhitzen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und conc. Salzsäure auf 170—180° — in l-Isocamphersäure umwandeln und umgekehrt, ebenso die l-Camphersäure in d-Isocamphersäure und umgekehrt. Durch Erhitzen für sich geht die l-Isocamphersäure in das Anhydrid der d-Camphersäure, die d-Isocamphersäure in das Anhydrid der l-Camphersäure über.

a) \* *Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure, d-Camphersäure* (S. 723). B. Aus Campherlinon, HJ und rothem Phosphor bei 150° (ODDO, G. 27 II, 121). — *Darst.* Man erwärmt 150 g Campher mit 1200 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 800 ccm Wasser 60—65 Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade, kühlt ab, filtrirt die Camphersäure ab, giebt zum Filtrate 250 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 180 g Campher und erhitzt wieder 65 Stunden lang auf 100°, filtrirt, erhitzt das Filtrat nochmals mit 400 ccm Salpetersäure und 171 g Campher (NOYES, *Am.* 16, 501). — Durch Eintragen unter gelindem Erwärmen von  $KMnO_4$ -Lösung in die Lösung von Camphenylnitraminkalium (MAHLA, TIEMANN, B. 29, 2811). — D: 1,186. Affinitätsconstante K: 0,00229 (WALDEN, B. 29, 1700). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Destillirt bei raschem Erhitzen im  $CO_2$ -Strom fast unzersetzt. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 687. — Bei der Oxydation mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  oder mit Salpetersäure entsteht erst Oxycamphersäure und dann Camphoronsäure (vgl. MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2154). Bei allmählicher Oxydation mit  $KMnO_4$  in der Kälte entstehen neben geringeren Mengen von Fettsäuren, Trimethylbernsteinsäure, Camphoronsäure und Camphasäure (S. 381) als Hauptproducte BALBIANO'S Säure  $C_8H_{10}O_5$  (s. S. 379) und Oxalsäure (BALBIANO, B. 32, 1017, G. 29 II, 490; vgl. auch M., T.). — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methylisopropyllessigsäure, Säuren  $C_6H_{13}CO_2H$ ,  $C_7H_{15}CO_2H$  und  $C_8H_{17}CO_2H$ , Isopropylbernsteinsäure und Dihydrocamphersäure (S. 311). Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, eine ungesättigte Säure  $C_8H_{15}CO_2H$ , Isopropylbernsteinsäure, Pseudocamphersäure (S. 345) und eine Säure  $C_9H_{16}O_4$  (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 1). —  $Na_2C_{10}H_{14}O_4 + 5H_2O$  (MASSOL, *Bl.* [3] 9, 720).

Camphersäure verbindet sich mit Aceton zu dem Additionsproduct  $C_{10}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}C_3H_6O$ : rhombische Tafeln oder Prismen (POPE, Z. Kr. 28, 128).

Ester der Camphersäure. Camphersäureanhydrid liefert mit Alkoholen nur die o-Monomeer (Constitutionsformel s. u. bei den Aethylestern).

\* *Monomethylester (Methylcamphersäure)*  $C_{11}H_{18}O_4 = C_{10}H_{15}O_4 \cdot CH_3$ . a) \* *al-Methylester* (S. 724). B. Neben dem o-Ester und dem Dimethylester bei Einwirkung von saurem camphersaurem Kalium auf  $CH_3J$ ; neben dem o-Ester bei Einwirkung von  $CH_3ONa$  auf Camphersäureanhydrid (WEGSCHEIDER, M. 20, 685). — Lange, trimetrische (MARSHALL, *Soc.* 61, 1094; OSANN, B. 26, 289) Spiesse (aus heissem Wasser).  $Kp_{15}$ : 193° (BRÜHL, B. 26, 289). 100 The. Wasser lösen bei 16° 0,115 The. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 1093. Das  $NH_4$ -Salz giebt mit  $AgNO_3$  einen starken Niederschlag. Mit sehr verdünnter  $CuSO_4$ -Lösung entsteht kein Niederschlag. Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazid (FRIEDEL, COMBES, *Bl.* [3] 9, 29).

b) \* *o-Methylester* (S. 724). B. Bei 12-stdg. Erhitzen auf 160° von 15 g Camphersäureanhydrid mit 50 g Holzgeist (BRÜHL, B. 26, 285). Das Natriumsalz entsteht bei mehrstgd. Stehen von 1 Mol.-Gew. Natrium-Methylat mit Camphersäureanhydrid (WALKER, *Soc.* 61, 1089; BRÜHL; CAZENEUVE, *Bl.* [3] 9, 93). Vgl. ferner den al-Ester. — {Rhombische, spheoïdische, hemiëdrische (OSANN, B. 25, 1808; } 26, 286; MARSHALL, *Soc.* 61, 1090) Tafeln (aus heissem Wasser)}. Schmelztp.: 76°.  $Kp_{15}$ : 198,5°. 100 The. Wasser lösen bei 16° 0,182 The. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER. Das  $NH_4$ -Salz giebt mit  $AgNO_3$  einen geringen Niederschlag, mit  $CuSO_4$ -Lösung einen stärkeren Niederschlag, als das  $NH_4$ -Salz des al-Esters (WEGSCHEIDER). Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid  $C_{10}H_{20}N_2O_3$  (HPTW. Bd. IV, S. 708).

\* *Dimethylester*  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(CH_3)_2$  (S. 724). B. Aus der Säure und  $CH_3OH$  mit HCl (BR., H., WALKER).

\* *Monoothylester*  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4(C_2H_5)$  (S. 725). a) \* *o- oder α-Derivat*  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} | \\ \text{---} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \cdot COO \cdot C_2H_5$  (ANSCHÜTZ, B. 30, 2654). *Darst.* Man erhält das

Natriumsalz  $C_{12}H_{19}O_4Na$  durch allmähliches Eintragen von 182 g Camphersäureanhydrid in die Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absoluten Alkohol (WALKER, *Soc.* 63, 496). — Trimetrische (BEHRENS, R. 12, 24) Prismen. Schmelztp.: 46—48° (HOOGEWERFF, VAN DORP, R. 12, 24).  $Kp_{14}$ : 204° (unter Zersetzung) (BRÜHL, B. 26, 286). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entstehen die Ester der cis- und der cis-trans-Campholytsäure  $C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$  (S. 211—212).



100 Thle. Wasser von 20° lösen 6,95 Thle. (WALDEN, B. 29, 1701). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.  $[\alpha]_D$ : -49,5° in Alkohol (p: 9,833).

Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$ . Schmelzp.: 220—221°. Rhombisch (v. KRAATZ). Optisch inactiv in Chloroform, rechtsdrehend in Benzol (ASCHAN).

Chlorcamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Cl$ . Schmelzp.: 234° (ASCHAN).

Bromcamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . B. Aus l-Camphersäure-Chlorid durch Bromierung u. s. w. (ASCHAN). — Rhombische (WINK) Krystalle. Schmelzp.: 216°.

3) \**Inactive (i-) (racemische) Camphersäure, Paracamphersäure* (S. 726). B. {Bei der Oxydation von inactivem Campher (CHAUFARD, A. 127, 121; ARMSTRONG, TILDEN, B. 12, 1756; } DEBIERNE, C. r. 128, 1112) und von i-Borneol (MARSH, STOCKDALE, Soc. 57, 964; vgl. ASCHAN, B. 27, 2011). — Schmelzp.: 208° (D). D: 1,228. Affinitätsconstante K: 0,00229 (WALDEN, B. 29, 1700). 100 Thle. Wasser lösen 0,239 Thle. (W.). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Durch Umkrystallisation des Cinchoninsalzes lässt sich aus der racem. Camphersäure Rechtscamphersäure gewinnen.

Monoäthylester  $C_{12}H_{20}O_4$ . a) *o-Derivat*. Quadratische Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 69—70° (ASCHAN).

b) *al-Derivat*. Blätter. Schmelzp.: 95—96° (ASCHAN).

\*Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$  (S. 726). Monosymmetrische (v. KRAATZ) Krystalle. Schmelzpunkt: 221° (ASCHAN). In Alkohol leichter löslich als die activen Componenten.

Chlorcamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Cl$ . Schmelzp.: 234° (ASCHAN).

Bromcamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . B. Durch Vereinigung der activen Componenten (ASCHAN). — Rhombische (WINK) Krystalle. Schmelzp.: 216°. Schwerer löslich als die activen Componenten.

S. 726, Z. 23—25 v. o. streiche den Satz: „Beim Zerlegen . . . unlöslich ist“.

4) \**Mesocamphersäure* (S. 726). Diese Säure hat sich als ein Gemenge wechselnder Zusammensetzung von d-Camphersäure und l-Isocamphersäure erwiesen und ist daher zu streichen (ASCHAN, B. 27, 2009).

5) *Isocamphersäure*. Die Isocamphersäure ist ebenso wie die Camphersäure in drei optisch verschiedenen Modificationen bekannt (ASCHAN, B. 27, 202). Ueber die Umlagerung der Isocamphersäuren in Camphersäuren und umgekehrt s. S. 340—341.

a) *d-Isocamphersäure*. Schmelzp.: 171—172°. D: 1,243. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,357 Thle. (ASCHAN; WALDEN, B. 29, 1701).  $[\alpha]_D$ : +48,6° in Alkohol (p: 9,884) (ASCHAN).

b) \**l-Isocamphersäure* (S. 726). B. Entsteht auch, neben anderen Verbindungen, beim Schmelzen von d-Camphersäure mit Aetzkali (MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2153). Bei der Reduction von Chlorcamphersäureanhydrid oder Bromcamphersäureanhydrid (aus d-Camphersäure) (S. 342) mit Zinkstaub und Eisessig (ASCHAN). Durch Verseifung von l-Isocampheranilsäure (s. Spl. zu Bd. II, S. 419), welche durch Umlagerung von d-Campheranilsäure erhältlich ist, mit  $HNO_3$  (AUWERS, SCHLEICHER, A. 309, 343). — *Darst.* Durch Erhitzen von 15 g d-Camphersäure mit 45 cem Eisessig und 45 cem conc. Salzsäure auf 170—180° durch 4—5 Stunden (ASCHAN). — Schmelzp.: 171—172°. D: 1,243. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,337 Thle. (ASCHAN; WALDEN). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.  $[\alpha]_D$ : -47,1° in Alkohol (p: 10,061), -52,4° in Aceton (p: 12,789) (ASCHAN).

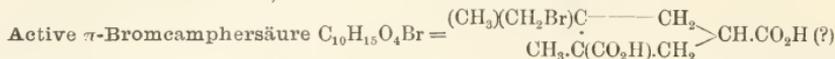
c) *i-Isocamphersäure*. B. Durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure oder durch Erhitzen von inactiver Camphersäure mit gleichen Theilen Eisessig und Salzsäure (ASCHAN). — Schmelzp.: 191° (ASCHAN, B. 27, 2003). D: 1,249. Affinitätsconstante K: 0,00174. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,203 Thle. (ASCHAN; WALDEN, B. 29, 1701).

$\pi$ -Halogenamphersäuren. Active  $\pi$ -Chlorcamphersäure  $C_{10}H_{15}O_4Cl = C_8H_{13}Cl(CO_2H)_2$ . B. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Sulfocamphersäure-Anhydrochlorid (LAPWORTH, KIPPING, Soc. 71, 15).  $SO_2Cl.C_8H_{13} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O = C_{10}H_{13}ClO_3 + SO_2$ . Man erhitzt das rohe Anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit Salpetersäure (D: 1,4) und etwas Essigsäure, verdunstet und krystallisirt den Rückstand aus verdünnter Essigsäure um. — Prismen oder farnkrautähnliche Gebilde (aus Wasser). Schmelzp.: gegen 195° (rasch erhitzt; unter Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser und  $CHCl_3$ , leicht in Methylalkohol und Aceton.

Anhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Cl$ . B. Siehe die Säure. Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (L., K., Soc. 71, 16). — Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 193—197° (rasch erhitzt). Schwer löslich in Ligroin, leicht in  $CHCl_3$  und Benzol.

Inactive  $\pi$ -Chlorcamphersäure  $C_{10}H_{15}O_4Cl$ . *B.* Durch Oxydation von inactivem  $\pi$ -Chlorcampher mit Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* 71, 967). — Flache Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 194—195°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Methylalkohol, Eisessig, Aether, fast unlöslich in kaltem Chloroform, schwer in heissem Wasser.

Anhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Cl$ . *B.* Durch Kochen der inactiven Säure mit Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* 71, 968). — Undeutliche, farnartige Aggregate. Schmelzp.: 193 bis 194°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.



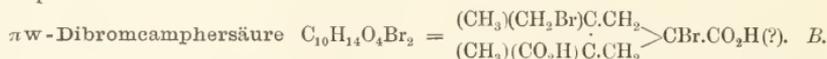
(KIPPING, *Soc.* 75, 128). *B.* Man erhitzt am Kühler 40 g  $\alpha\pi$ -Dibromcampher mit 300 g Salpetersäure (D: 1,42) und 90 g Wasser zum Kochen, giebt 20—30 ccm Eisessig hinzu und kocht 3—3½ Stunden lang. Man lässt absetzen und giesst die klar gewordene und noch warme Lösung vom entstandenen Oele ab. Die abgessene Lösung wird auf ¼ eingengt und dann einige Stunden stehen gelassen. Die auskrystallisirte Säure wäscht man mit  $HNO_3$ , dann mit Wasser und nach dem Trocknen auf Thon mit  $CHCl_3$  (K., *Soc.* 69, 924). Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Sulfoamphersäureanhydrobromid (LAPWORTH, K., *Soc.* 71, 12). — Glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 216—217° (rasch erhitzt, unter Gasentwicklung). Unlöslich in kaltem  $CHCl_3$ , leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Für die Lösung von 1,03 g Säure in 25 ccm absolutem Alkohol ist bei 20°  $[\alpha]_D$ : 40,8°. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (aber nicht durch Salpetersäure von D: 1,42). Beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung entsteht zunächst trans- $\pi$ -Camphansäure  $C_{10}H_{14}O_4$  (s. S. 383). Beim Erhitzen mit Chinolin auf 170° entsteht cis- $\pi$ -Camphansäure.

Dimethylester  $C_{12}H_{19}O_4Br = C_{10}H_{13}BrO_4(CH_3)_2$ . Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 114—115° (KIPPING). — Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in heissem Ligroin, leicht in  $CHCl_3$ , Holzgeist und Aether. Kaltes, conc. Ammoniak erzeugt trans- $\pi$ -Camphansäureamid.

Anhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . *B.* Beim Aufkochen der Säure mit Acetylchlorid (K., *Soc.* 69, 927). — Grosse, monokline (K., POPE, *Soc.* 71, 970; *Z. Kr.* 31, 118) Prismen (aus  $CHCl_3$  + Aether). Schmelzp.: 155—156°. Sublimirt in Nadeln. Destillirbar. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol. Geht, in heisser Salpetersäure (D: 1,42) gelöst, in  $\pi$ -Bromcamphersäure über.

Inactive  $\pi$ -Bromcamphersäure  $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen von racemischem  $\pi$ -Bromcampher mit mässig conc. Salpetersäure während 6—8 Tagen (KIPPING, POPE, *Soc.* 71, 969). — Farblose, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 203—204° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Aether und Methylalkohol; sehr wenig in Benzol; fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Anhydrid  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . Durch Kochen einer Lösung der inactiven Säure in Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* 71, 970). — Kleine, ziemlich gut ausgebildete Prismen. Schmelzp.: 155—156°.



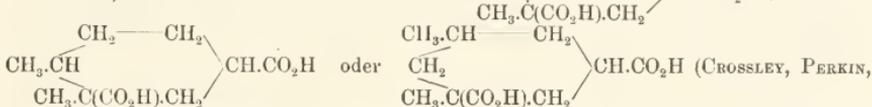
Durch Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit conc. Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbade (KIPPING, *Soc.* 75, 133). — Mikroskopische, vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und Methylalkohol. Aus der frisch bereiteten Lösung der Säure in Soda wird durch Mineralsäuren die Säure unverändert, nach Erhitzen der Lösung zum Kochen dagegen  $\pi$ -Bromcamphansäure gefällt (S. 381).

Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_3Br_2$ . *B.* Man behandelt ein Gemenge von  $\pi$ -Bromcamphersäure und (1/10 Thl.) amorphem P mit Br und erwärmt nach Verlauf der lebhaften Reaction auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Br. Ausbeute an Rohproduct etwa 90%. Man reinigt dasselbe durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether (KIPPING, *Soc.* 75, 131). — Grosse, durchscheinende, orthorhombische (POPE) Tafeln. Schmelzp.: 209—210°. Leicht löslich in kochendem Aethylacetat, Essigsäure, kaltem Aceton, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in kaltem Aether und Alkohol.  $[\alpha]_D$  bei 14°: —31,2° (1,158 g Substanz in 25 ccm Chloroformlösung). Durch Kochen mit Wasser oder mit wässrig-alkoholischer Lösung von  $Na_2CO_3$  geht die Verbindung in  $\pi$ -Bromcamphansäure über. Durch Behandlung mit siedender alkoholischer oder überschüssiger wässriger Lösung von KOH oder durch Kochen mit  $AgNO_3$  in Eisessig werden beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Hydroxy-cis- $\pi$ -Camphansäure, bezw. Dihydroxycamphersäure.

$\pi$ -Brom-w-Chlorcamphersäure  $C_{10}H_{14}O_4ClBr = C_8H_{12}BrCl(CO_2H)_2$ . B. Durch Behandlung des Anhydrids (s. u.) mit conc. Salpetersäure und Erwärmen (KIPPING, *Soc.* 75, 138). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 197°.

$\pi$ -Brom-w-Chlorcamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{12}O_3ClBr = C_8H_{12}BrCl \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ . B. Durch Behandlung von  $\pi$ -Bromcamphersäure mit  $PCl_5$  und Einleiten von Cl bei 100° (KIPPING, *Soc.* 75, 135). — Dünne Nadeln oder derbe orthorhombische (POPE) Prismen; erstere Form wird beim Liegen über  $H_2SO_4$  oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade undurchsichtig. Schmelzp.: 214—215°.  $[\alpha]_D^{14}$ : —26,1° (1,153 g Substanz in 25 ccm Chloroformlösung). Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure entsteht  $\pi$ -Bromcamphersäure.

8) *Pseudocamphersäure*  $C_{10}H_{16}O_4$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetznatron, vielleicht nach dem Schema:



9) *Camphencamphersäure*  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$  ? B. Findet sich unter den Oxydationsproducten von Camphen durch  $KMnO_4$  (WAGNER, *Z.* 28, 68). — Pyramiden. Schmelzp.: 135,5—136°. Unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Mit Acetylchlorid entsteht kein Anhydrid. —  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp_{19,5}$ : 154—155°.  $D_{20}^{20}$ : 1,0655 (WAGNER).

10) *Säure*  $C_{10}H_{16}O_4$ . B. Das Anhydrid entsteht bei kurzem Kochen von Dibromcampholid  $C_{10}H_{14}Br_2O_2$  (S. 216) mit Natronlauge (FORSTER, *Soc.* 69, 43). Die Säure erhält man leichter durch Kochen von Dibromcampholid mit gesättigtem Barytwasser (F.). Man engt ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Rhomboëder (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 203° (unter Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser, äusserst leicht in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroin. —  $Ba(C_{10}H_{16}O_4)_2$  (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$ . Dicke Tafeln (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 174° (FORSTER). Für die Lösung von 1,183 g in 25 ccm  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D$ : —117,3°.

Bromderivat  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . B. Beim Uebergiessen des Anhydrids mit Brom (FORSTER, *Soc.* 69, 44). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197°.

11) *Pinophansäure*. B. Aus Ketopinsäure  $C_{10}H_{14}O_3$  (S. 266) beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung oder beim Schmelzen mit Natron (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* Nr. 176). — Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Aether. Addirt kein Brom. —  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ .

12) *Isovaleralglutarsäure*, 2-Methyl-5-Methylsäure-Okten(4)-Säure (S)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. In ein gekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Glutarsäureester und 2 At.-Gew. Natrium tröpfelt man 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd, lässt einige Zeit stehen, übersättigt dann mit HCl und schüttelt mit Aether aus (FRITZ, BRONNERT, *A.* 282, 344). Das Gemenge der erhaltenen Säuren wird neutralisirt und durch  $CaCl_2$  Diisovaleralglutarsäure ausgefällt. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in warmem  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  und warmem Ligroin, schwer in kaltem Wasser. Verbindet sich mit HBr. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. —  $Ca \cdot C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ . Glänzende Schuppehen. Verliert bei 150°  $\frac{1}{2} H_2O$ . Schwerer löslich in heissem Wasser, als in kaltem. —  $Ba \cdot C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ . Glänzende Blättchen. Verliert bei 150°  $\frac{1}{2} H_2O$ . Schwerer löslich in heissem Wasser, als in kaltem. —  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ . Käsiges Niederschlag

Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$ . B. Bei der Destillation von Isovaleralglutarsäure (FITTING, BRONNERT, A. 282, 357). — Nicht erstarrendes Oel. Kp: ca. 320°.

13)  $\beta$ -*Isoamylcitraconsäure*, 2, 6-Dimethyl-3-Methylsäure-Hepten(2)-Säure(1)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_{11} \cdot C \cdot CO > O$ . B. Beim Erhitzen von cis-Methylisoamylbernsteinsäureanhydrid mit

Brom in Chloroformlösung unter Druck (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). Bei der trockenen Destillation von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Isoamylbernsteinsäure (AUDEN, PERKIN, ROSE, P. Ch. S. Nr. 212). — Kp<sub>50</sub>: 170° (L.). Kp: 260° (A., P., R.). Beim Auflösen in Alkali und Wiederansäuern wird nicht die freie Säure, sondern das Anhydrid erhalten. Mit Anilin in Benzollösung entsteht eine bei 70° schmelzende Anilsäure.

14) *gem. Diäthylallyl-Malonsäure*, 2-Methylsäure-5-Aethyl-Hepten(4)-Säure(1)  $(C_2H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 548). — Zäher Syrup. — Ca. $C_{10}H_{14}O_4$ . Ist bei 110° wasserfrei. Unlöslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>. $C_{10}H_{14}O_4$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf 3-Aethyl-1,3-Dibrompentan als mit Wasserdampf flüchtiger Antheil (neben nichtflüchtigem Acetylentetracarbonsäureester) (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 546). — Flüssig. Kp<sub>23</sub>: 161–162°. D<sub>0</sub>: 1,0017.

15) *Cyclopentan-1-Buttersäure(1)-Carbonsäure*

$CH_2 \cdot CH_2 > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Durch Oxydation von Cyclopentanonpinakolin (S. Spl. zu Bd. I, S. 1014) mit heisser Salpetersäure, neben geringen Mengen CO<sub>2</sub> und Bernsteinsäure (MEISER, B. 32, 2056). — Dickes, gelbes Oel. —  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ag_2$ . Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

## 8. \* Säuren $C_{11}H_{16}O_4$ (S. 728).

1) \**Oxycamphocarbonsäure*, *Homocamphersäure* (S. 728). Nach BREDT, ROSENBERG (A. 289, 4) ist Oxycamphocarbonsäure (Hydroxycamphocarbonsäure) Homocamphersäure  $(CH_3)_2C \begin{matrix} | \\ \text{---} \\ | \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ >CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei 36-stdg.

Kochen von Cyancampher mit Kalilauge (von 25%) (B., R.). Zur Reinigung wird das Silbersalz dargestellt. — Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234°. Sublimierbar. Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes in Campher und CO<sub>2</sub>. Wird durch Acetylchlorid bei 100° nicht verändert. —  $*C_{11}H_{16}O_4 \cdot Ca + 6H_2O$  (B., SEARS, A. 299, 161). Nadelchen. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in heissem. —  $C_{11}H_{16}O_4 \cdot Ag_2$ . Pulver. Schwer löslich in Wasser.

2) *n-Hexylcitraconsäure*, 3-Methylsäure-Deken(2)-Säure(1) (cis-Form)  $C_6H_{13} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Destillation der Hexylitaconsäure (s. u.) (FITTING, HOFFEKEN, A. 304, 329). — Feine Nadeln aus Chloroform-Ligroin. Schmelzp.: 86° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform. — Ca. $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$ . Seideglänzendes Pulver. — Ba. $C_{11}H_{16}O_4$ . Weisser Niederschlag. — Ag<sub>2</sub>. $C_{11}H_{16}O_4$ . Käsiges Niederschlag.

3) *n-Hexylmesaconsäure*, 3-Methylsäure-Deken(2)-Säure(1) (trans-Form)  $C_6H_{13} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexylcitraconsäure (s. o.), in Chloroform gelöst, und wenig Brom im Sonnenlicht (FITTING, HOFFEKEN, A. 304, 332). — Atlasglänzende Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 153–154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und CS<sub>2</sub>. — Ca. $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$ . Warzenförmige Krystalle. — Ba. $C_{11}H_{16}O_4$ . Harte Krusten. Löslich in Wasser und Alkohol. — Ag<sub>2</sub>. $C_{11}H_{16}O_4$ . Weisser Niederschlag.

4) *n-Hexylitaconsäure*, 3-Methylsäure-Deken(3)-Säure(1)  $C_6H_{13} \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexylparaconsäureester (S. 371) und Natriumäthylat (FITTING, HOFFEKEN, A. 304, 327). Aus Hexylcitraconsäure durch Erhitzen mit Wasser (F., H.). Aus Hexyl-Citraconsäure und -Mesaconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., H.). — Weisse Schuppen oder seideglänzende Tafeln aus Wasser. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Schmelzp.: 129–130°. — Ca. $C_{11}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser. — Ba. $C_{11}H_{16}O_4$ . Weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>. $C_{11}H_{16}O_4$ .

5) *n-Hexylitaconsäure, 3-Methylsäure-Deken(4)-Säure(1)*  $CH_3.(CH_2)_4.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch 10-stdg. Kochen von Hexylitaconsäure (S. 346) mit 20%iger Natronlauge (FITTIO, STUBER, *A.* 305, 2). — Warzenförmige Krystalle aus  $CS_2$ . Kleine Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 78—78,5°. Löslich in 616 Thln. Wasser von 17°. —  $Ca.C_{11}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in Wasser. —  $Ba.C_{11}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Voluminöser Niederschlag. —  $Ag_2.C_{11}H_{16}O_4$ . Weisser Niederschlag. Wird schnell violett.

## 9. \* Säuren $C_{12}H_{20}O_4$ (S. 728).

3) *3,4-Dimethoxyäthyl-Heeren(3)-Disäure*  $(CH_3)_2CH.C.CH_2.CO_2H$   
 $(CH_3)_2CH.C.CH_2.CO_2H$ . *B.* Die Äthyl-ester zweier stereoisomerer Formen der Säure entstehen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -Acetylbuttersäureäthylester. Durch Verseifung erhält man ein Gemisch der Säuren, welches durch Krystallisation zerlegt wird (BARBIER, GRIGUARD, *C. r.* 126, 252). — a) Säure vom Schmelzp.: 156—158°. Feine Nadeln. — b) Säure vom Schmelzp.: 117—119°. Farblose Nadeln.

Diäthylester  $C_{16}H_{28}O_4 = C_{12}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe oben. — Ätherische Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 156° (B., G.).

10. *Diisovaleralglutarsäuredibromid, 7,8-Dibrom-2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undeken(4)*  $C_{15}H_{24}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 At.-Gew. Diisovaleralglutarsäure, suspendiert in  $CS_2$  (FITTIO, BRONNERT, *A.* 282, 361). Man lässt 3 Tage unter Umschütteln am Licht stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Dibromid ab. — Pulver. Schmelzp.: 185—186° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Alkohol u. s. w. Liefert mit Natriumamalgam Diisovaleralglutarsäure.

## D. \* Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ (S. 729—733).

I. \* *Acetylendicarbonsäure, Butindisäure*  $C_4H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.C:C.CO_2H + 2H_2O$  (S. 729). *B.* {Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit 4 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (BANDROWSKY, *B.* 10, 838)}. Wendet man sehr conc. Natronlauge an, so entsteht daneben etwas Propargylsäure (LOSSEN, *A.* 272, 131). Der Diäthylester entsteht neben Äthoxymaleinsäureester beim Versetzen einer Lösung von 60 g Dibrombernsteinsäure-Diäthylester in 60 g absoluten Alkohols mit einer Lösung von 8,3 g Natrium in absolutem Alkohol (PCM, *M.* 14, 492). — Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser erfolgt glatte Spaltung in  $CO_2$  und Acetylsilber. Bei 2-stdg. Erhitzen auf 300° von 10 g Acetylendicarbonsäure mit 70 cm Wasser entstehen Aldehyd und Paraldehyd (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 219). Beim Erhitzen für sich erglühn die Salze. Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht Acetoxymaleinsäureanhydrid (MICHAEL, BUCHER, *B.* 28, 2511). Beim Behandeln des Diäthylesters mit  $C_2H_5J$  und Zink entsteht Äthylfumarsäureester. Der Diäthylester liefert mit  $N_2H_4$  Pyrazolon-3-Carbonsäure-Äthylester und wenig Pyrazolon-Carbonsäure-Hydrazid. Mit Natriummalonsäurediäthylester liefert der Diäthylester den Ester einer Tetracarbonsäure, die aus ihren Salzen abgeschieden in Aconitsäure und  $CO_2$  zerfällt (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 20). Mit Natriumäthylen-tricarbonsäureester entsteht der Ester  $C_6H_8O_{19}(C_2H_5)_3$ . Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° entsteht aus dem Dimethylester die Verbindung  $C_{12}H_{12}SO_8$  (Thiophentetracarbonsäureester?, s. Hptw. Bd. III, S. 761). —  $Na_2.C_4O_4$ . Hält 4 Mol.  $H_2O$  (LOSSEN). —  $Ca.C_4O_4 + H_2O$ . Mässig löslich in Wasser (L.). —  $Ba.C_4O_4 + H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

## 2. \* Säuren $C_5H_4O_4$ (S. 729—730).

1) \* *Aconsäure*  $CO_2H.C \begin{matrix} \text{CH.O} \\ \text{CH}_2.CO \end{matrix} = CO_2H.C \begin{matrix} \text{CH}_2.O \\ \text{CH.CO} \end{matrix}$  (?) (S. 729). *B.* {Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit überschüssiger Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 347), oder bei 2-stdg. Kochen mit 10 Thln. Wasser (BEER, *A.* 216, 92)  $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$ .} Das Reaktionsproduct wird im Vacuum destilliert (REITTER, *B.* 27, 3440). — Geht bei sehr langem Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in Paraconsäure (S. 360) über (R., *B.* 31, 2723).  
 \* *Methylester*  $C_6H_6O_4 = C_5H_4O_4.CH_3$  (S. 730). *B.* Bei 14-tägigem Stehen von 23 g Aconsäure, gelöst in 100 g Holzgeist (REITTER, *B.* 27, 3440).

3. \* Säuren  $C_6H_6O_4$  (S. 730-732).S. 731, Z. 18 v. u. statt: „ $C_6H_4Cl_2O_6$ “ lies: „ $C_6H_4O_6Cl_2P_2$ “.4) Cyclobuten(1)-Dicarbonsäure(1,2)  $\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ | \\ CH_2.C.CO_2H \end{matrix}$ . B. Der Dimethylester ent-steht bei 2-stdg. Kochen von 2 g 1,2-Dibromcyclobutandicarbonsäure(1,2)-Dimethylester mit 4 g KJ und 20 ccm absolutem Alkohol (PERKIN, Soc. 65, 974). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt gegen  $178^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Ag. $C_6H_5O_4$ . Glänzende Nadeln. — Ag $_2$ . $C_6H_4O_4$ . Amorpher Niederschlag.Dimethylester  $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4O_4(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.:  $44^\circ$  bis  $46^\circ$  (PERKIN). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.Anhydrid  $C_6H_4O_3$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf  $200^\circ$  (PERKIN, Soc. 65, 977). — Harz. Beim Kochen mit Wasser entsteht nicht wieder die Cyclobutendicarbonsäure, sondern eine isomere Säure, die äusserst leicht löslich ist in Wasser und Aether.5) s-Methyltrimethyldicarbonsäure, 1-Methylcyclopropen(2)-Dicarbonsäure(2,3)  $CH_3.C \begin{matrix} \diagup C.CO_2H \\ \diagdown C.CO_2H \end{matrix}$ .B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 20 g Bromisodethylacet- säureäthylester mit 40 g KOH und 100 g Wasser (FEIST, B. 26, 759)  $C_3H_5BrO_4.C_2H_5 + 3H_2O = C_6H_6O_4 + C_2H_5.OH + CH_3.CO_2H + HBr$ . Man giesst in 8 ccm Vitriolöl + 8 ccm Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $200^\circ$ . Sublimirt in Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit: MIOLATI, B. 26, 760. Schwer löslich in kaltem Wasser,  $CS_2$ , Ligroin und kaltem Benzol, leicht löslich in Aether, warmem Alkohol,  $CHCl_3$  und Aceton. Nimmt direct 1 Mol.-Gew. Brom auf. Bromwasser erzeugt in der Kälte Oxalbrombuttersäure  $C_6H_7BrO_5$  und deren Anhydrid. — Ca. $C_6H_4O_4 + 3H_2O$ . Monokline Krystalle. — Ba. $C_6H_4O_4$ . Krusten.6) a-Methyltrimethyldicarbonsäure, 1-Methylcyclopropen(1)-Dicarbonsäure(2,3)  $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH.CO_2H \\ \diagdown C-CO_2H \end{matrix}$ .B. Durch Reduction von Dibrom-Methyltrimethylen- dicarbonsäure  $C_6H_6Br_2O_4$  (S. 330) mit Natriumamalgam (FEIST, B. 26, 762). — Schmelzp.:  $189^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in  $CHCl_3$ . — Ca. $C_6H_4O_4 + 3H_2O$ . Krusten.4. \* Säuren  $C_7H_8O_4$  (S. 732).4) Piperylendicarbonsäure, Heptadiëndisäure  $CO_2H.CH:CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$  (?). B. Das Natriumsalz entsteht neben Trimethylamin, Jodmethyl und Methyltropinsäure bei 1-stdg. Kochen von 10 g i- oder d-Methyltropinsäureester-Jodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 794), gelöst in 20 g Wasser, mit 4 g NaOH (WILLSTÄTTER, B. 28, 3287). — Lange, seidglänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.:  $169^\circ$ . Sehr leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Aceton, äusserst schwer in  $CHCl_3$ , Benzol,  $CS_2$  und Ligroin. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0116 (ROTHMUND, B. 28, 3289). Nimmt direct 4 At. Brom auf. Wird durch Natrium in Alkohol nicht reducirt. Durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung entsteht eine Dihydropiperylendicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4$ , in ätzalkalischer Lösung neben wenig einer zweiten Dihydropiperylendicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4$  (S. 333) normale Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ . Jodwasserstoffsäure liefert eine Lactonsäure  $C_7H_{10}O_4$  (W., B. 31, 1548). —  $Cu_2O.C_7H_8O_4 + 18H_2O$ . Grünlich blauer, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in heissem. — Ag $_2$ . $C_7H_6O_4$ . Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen Prismen.5) Cyclopenten(1)-Dicarbonsäure(1,2)  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.C.CO_2H \\ \diagdown CH_2.C.CO_2H \end{matrix}$ . B. Der Dimethyl-ester entsteht beim Kochen von 1,2-Dibromcyclopentan-1,2-Dicarbonsäureester (dargestellt aus dem rohen Bromid der Säure und  $CH_3.OH$ ) mit überschüssigem KJ und Alkohol (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 983). Der Diäthylester entsteht bei 15-stdg. Stehen in der Kälte und dann 2-stdg. Kochen von 9,6 g 2,6-Dibrompimelinsäure mit 1,2 g Natrium, gelöst in 16 ccm absolutem Alkohol und 200 ccm absolutem Aether (WILLSTÄTTER, B. 28, 660). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: gegen  $178^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol,  $CS_2$  und Ligroin. Destillirt, rasch erhitzt, unzersetzt. Beim Erhitzen mit festem Kali entsteht Adipinsäure. — Ag. $C_7H_8O_4$  (über  $H_2SO_4$ ). B. Beim Fällen der freien Säure mit Ag. $NO_3$  (W.). Glänzende Prismen und Nadeln. — Ag $_2$ . $C_7H_6O_4$ . Niederschlag, erhalten aus dem neutralen Natriumsalz und Ag. $NO_3$ .

Anhydrid  $C_7H_6O_3 = C_5H_6(CO)_2O$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1 g Cyclopentendicarbonsäure mit 6 g Acetylchlorid (WILLSTÄTTER, B. 28, 662). — Oel.

### 5. \* Säuren $C_8H_{10}O_4$ (S. 732—733).

1) \* *Ketolactonsäure*  $\begin{matrix} CH_3.C.O.CO \\ | \\ CO_2H.C-CH.C_2H_5 \end{matrix}$  (S. 732). Die beim Erwärmen mit Baryt-wasser entstehende \*Säure  $C_8H_{10}O_3$  ist  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure  $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$  (Hptw. Bd. I, S. 607 u. Spl. I, S. 244). — Das Baryumsalz  $Ba(C_8H_9O_4)_2$  krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung mit  $5H_2O$  (SPRANKLING, Soc. 71, 1160).

4) *Homopiperylendicarbonsäure, Oktadiensäure*  $CO_2H.CH:CH.(CH_2)_2.CH:CH.CO_2H$  (?). B. Aus dem Jodmethylat des Dimethylgranatensäuredimethylesters  $C_{13}H_{24}O_4NJ$  (Spl. zu Bd. I, S. 1226) durch Behandlung mit siedender conc. Natronlauge:  $C_{13}H_{24}O_4NJ + 3NaOH = C_8H_{10}O_4K_2 + N(CH_3)_3 + 2CH_3.OH + H_2O + NaJ$  (PICCINI, G. 29 II, 110). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $228^\circ$  unter Erweichung. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Korksäure. —  $Ag_2.C_8H_8O_4$ . Unlöslich in siedendem Wasser.

5) *Mesityloxydoxalsäure, 2-Methyl-Hepten(2)-dion(4,6)-Säure(7)*. a)  $\alpha$ -*Modification* (wahrscheinlich *Enolform*)  $C_8H_{10}O_4 + H_2O = (CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(OH).CO_2H + H_2O$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. der  $\beta$ -Modification, gelöst in Alkohol, und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (CLAISEN, A. 291, 132). — Darst. Bei 2-stdg. Stehen (unter Umschütteln) des gepulverten Methylesters (s. d.) (10 g) mit 23 cem Kalilauge von 30% (CL). Man fällt durch 1 Mol.-Gew. verdünnter Schwefelsäure. — Nadelchen (aus heissem Benzol). Schmelzp.:  $92-93^\circ$ . Schmelzp.:  $84-86^\circ$  (wasserfrei). Geht bei  $100^\circ$ , wie auch beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in die  $\beta$ -Modification über. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelblutroth, durch Eisenvitriol dunkelblau gefärbt. Kupferacetat erzeugt bald einen grasgrünen, krystallinischen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht das Anilinderivat  $C_{14}H_{15}NO_3$ .

Methylester  $C_9H_{12}O_4 = C_8H_9O_4.CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Mesityloxydoxalsäure-Methylester, gelöst in Holzgeist und Natriummethylatlösung (CLAISEN, A. 291, 129). — Darst. Siehe den  $\beta$ -Methylester. — Flache Prismen (aus heissem Holzgeist). Schmelzp.:  $83-84^\circ$ . Molekularrefraction: BRÜHL, A. 291, 140. Geht bei der Destillation im Vacuum fast völlig in den  $\beta$ -Ester über. — Ammoniumsalz: Schmelzp.:  $78-80^\circ$ .

Aethylester  $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_9O_4.C_2H_5$ . B. Bei der Destillation von  $\beta$ -Mesityloxydoxalsäureäthylester (CLAISEN, A. 291, 126). Beim Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in die Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Ester in Alkohol (CL). Man löst das Product nach einiger Zeit unter Kühlung in Wasser und versetzt mit Essigsäure. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Nadeln. Schmelzp.:  $21-22^\circ$ . Molekularrefraction: BRÜHL. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenvitriol blauviolett bis blau gefärbt. Geht bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  in den  $\beta$ -Ester über. Ziemlich leicht löslich in Soda. Wird durch Kupferacetat gefällt (Unterschied vom  $\beta$ -Ester). —  $NH_4.C_{10}H_{13}O_4$ . Krystalle, erhalten durch Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung des Esters. Schmelzp.:  $95^\circ$ . —  $Fe(C_{10}H_{13}O_4)_2$ . Braunrothe bis bordeauxrothe flimmernde Täfelchen. Schmelzp.:  $140-141^\circ$ . Mässig löslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure vorübergehend dunkelblutroth gefärbt. —  $Cu(C_{10}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ . Grasgrüner, krystallinischer Niederschlag. Seideglänzende Nadelchen (aus heissem Benzol). Schmelzp.:  $165^\circ$  (unter Zersetzung).

b)  $\beta$ -*Modification* (wahrscheinlich *Ketoform*)  $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_2.CO.CO_2H$ . B. Der Aethylester entsteht bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) eines Gemisches von 98 g Mesityloxyd und 146 g Oxaläther zu 23 g, mit 700 cem Aether übergossenen Natriumdraht (CLAISEN, A. 291, 119). Man schüttelt nach einigen Stunden mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vacuum. Man schüttelt je 10 g des abgepressten Esters unter Kühlung mit 15 cem Kalilauge von 30%, fällt die Säure aus der filtrirten Lösung durch 1 Mol.-Gew. verdünnte Schwefelsäure und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. — Aus der  $\alpha$ -Modification, beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , wie auch beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser (CL., A. 291, 133). — Glasglänzende, kurze Prismen und Täfelchen. Schmelzp.:  $166-167^\circ$  (unter Aufschäumen). Spaltet bei der Destillation Mesityloxyd ab. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird weder durch  $FeCl_3$ , noch durch Eisenvitriol gefärbt. Liefert mit Anilin keine Anilinosäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Oxalsäure und Mesityloxyd.

Methylester  $C_9H_{12}O_4 = C_8H_9O_4.CH_3$ . B. Aus 23 g Natrium, 400 cem Aether, 98 g Mesityloxyd und 118 g Methylalcal, gelöst in Aether, wie der Aethylester (CLAISEN, A.

291, 121). Man destilliert das Product und entfernt den  $\alpha$ -Methylester durch Auflösen des Destillats in Aether und Ausschütteln mit Sodälösung. — Grosse, dicke Platten und kurze Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Kp<sub>13</sub>: 140–150°. Molekularrefraction: BRÜHL.

Aethylester C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Siehe die Säure (CLAISEN, A. 291, 120). Bei längerem Erhitzen des  $\alpha$ -Esters auf 100° (CL.). — Täfelchen und kurze Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 59–60°. Kp: 260–263°. Kp<sub>40</sub>: 165°. Kp<sub>11</sub>: 143° (dabei stets theilweise in den  $\alpha$ -Ester übergehend). Molekularrefraction: BRÜHL. Unlöslich in verdünnter Sodälösung bei kurzem Schütteln. Wird weder durch FeCl<sub>3</sub>, noch durch Eisenvitriol gefärbt. Die ätherische Lösung wird durch NH<sub>3</sub> nicht gefällt. Wird bei längerem Kochen mit Eisessig und festem Natriumacetat dunkelviolett gefärbt.

6) **Methylhydroresorcylsäure, 1-Methylcyclohexen(4)-on(3)-ol(5)-Carbon-**

**säure(2)** CO<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH  
CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH) Aethylester C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Condensation von Acetessigester und Crotonsäureäthylester mittels NaO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (v. SCHILLING, VORLÄNDER, A. 308, 195). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 89–90°. K: 0,0037.

7) **Tetrahydrophthalsäuren** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> siehe Bd. II, S. 1732, 1733 und 1833 und Spl. dazu.

6. \* Säuren C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (S. 733).

1) \* **Diallylmalonsäure, 4,4-Dimethylsäure-Heptadien(1,6)** (CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (S. 733). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 451.

3) **Dimethylhydroresorcylsäure, 1,1-Dimethylcyclohexen(4)-on(3)-ol(5)-Carbonsäure(2)** CO<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(OH) Methyl ester C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>. B.

Das Na-Salz entsteht aus Mesityloxyd und Malonsäuredimethylester in methylalkoholischer Lösung (VORLÄNDER, A. 294, 300). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. K: 0,0048 (v. SCHILLING, V., A. 308, 196). Die wässrige Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> violettbraun gefärbt.

Aethylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum zu Krystallen. Schmelzp.: 75° (V.).

7. \* Säuren C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (S. 733).

2) **Methylhexenonbrenztraubensäure, 2-Methyl-Nonen(2)-dion(6,8)-Säure(9)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.CO<sub>2</sub>H. B. Das durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Na-Aethylat auf 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester entstehende Na-Salz wird mit HCl zersetzt (LÉSER, C. r. 128, 108). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 49–50° (L., Bl. [3] 21, 515). Schwer löslich in kaltem CS<sub>2</sub>. Beim Erhitzen auf 90–100° entsteht Methyloctenal. — Ag.C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>.

Aethylester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 20 Thln. absoluten Alkohols wird mit 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester unter Abkühlen versetzt und zwei Tage stehen gelassen (LÉSER, C. r. 127, 764). — Kp<sub>16</sub>: 164–165°. — Kupferverbindung (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu. Krystallinischer Niederschlag.

7a. Säuren C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>.

1) **Diisovaleralglutarsäure, 2,10-Dimethyl-5,7-Dimethylsäure-Undekadien(4,7)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH:C(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>H):CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Der Aethylester entsteht neben Isovaleralglutarsäureäthylester (s. S. 345) aus 1 Mol.-Gew. Glutarsäureester, 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (FITTE, BRONNERT, A. 282, 357). — Nadeln (aus Alkohol von 70%). Glasglänzende, monokline (A. 282, 358) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 220°. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Aether, in warmem Ligroin, CS<sub>2</sub>, Benzol und warmem CHCl<sub>3</sub>, kaum in kaltem CHCl<sub>3</sub>. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; liefert mit HBr (+ Eisessig) ein Dihydrobromid C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Mit Brom + CS<sub>2</sub> entstehen ein Dibromid C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> und ein Tetrabromid C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. — Ca.C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. — Ba.C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Krystallinischer Niederschlag. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Niederschlag.

2) **Säure** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. B. Entsteht in kleiner Menge (neben viel Citrylidenmalonsäure) beim Erhitzen von Lemongrasöl mit Malonsäure und Pyridin (VERLEY, Bl. [3] 21, 417). — Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

**8a. Allo-Camphothetinsäure**  $C_{15}H_{30}O_4$ . Diäthylester  $C_{22}H_{36}O_4 = C_{18}H_{26}O_4(C_2H_5)_2$ .  
**B.** Entsteht neben Allo-Campholytsäureester bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Allo-Camphersäuremonoäthylesters (S. 342, Z. 1 v. o.) (WALKER, HENDERSON, *Soe.* 67, 344). Man trennt die Ester durch Fractioniren im Vacuum. — Grosse Tafeln (aus Lignoïn). Schmelzp.: 67—68°. Wird von alkoholischem Kali oder conc. Salzsäure nicht verseift.

**9. \* Fellinsäure**  $C_{23}H_{40}O_4$  (S. 733). *V.* { Findet sich neben Cholsäure  $C_{24}H_{40}O_6$  in der Galle des Menschen (SCHOTTEN, *H.* 10, 187; **11**, 268; } LASSAR-COHN, *H.* 19, 593).

### E. \* Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ (S. 734—735).

#### (Vor I.) Säuren $C_7H_6O_4$ .

**Säure**  $C_7H_4O_4Cl_2 = C_5Cl_2(CH_3)_2O_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht neben der indifferenten Verbindung  $C_{12}H_6Cl_6O_2$  aus Methylpentachlordiketo-R-Hexenhydrat (Spl. zu Bd. I, S. 1024) bei der Behandlung mit Soda (BERGMANN, FRANCKE, *A.* 296, 178). — Feine, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Aether und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Benzin. Sodalösung, schneller Barytwasser, spalten  $CO_2$  ab und geben eine neue Säure. —  $Ba(C_7H_3O_4Cl_2)_2$ . Kleine Nadeln aus Wasser.

**Methylester**  $C_8H_6O_4Cl_2 = C_7H_3Cl_2O_4.CH_3$ . Schmelzp.: 94,5°.

#### (Vor I.) Säuren $C_8H_8O_4$ .

**1) Säure**  $C_8H_7O_4Cl = C_6Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$ . Aus 1,3-Dimethyl-4,5-Diketotetrachlor-R-Hexen (Spl. zu Bd. I, S. 1024) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Sodalösung (FRANCKE, *A.* 296, 215). — Feine, weisse Nadelchen aus Eisessig oder Wasser. Schmelzpunkt: 185°. — Ammoniumsalz, weisse Blättchen aus Alkohol. —  $Ag_2C_8H_6O_4Cl$ . Weisses Krystallpulver.

**Methylester**  $C_9H_8O_4Cl = C_8H_6ClO_4.CH_3$ . Kleine, weisse Krystalle aus Benzin. Schmelzp.: 81,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Methylalkohol, schwer in Benzin (FRANCKE).

2) *Dihydrophthalsäuren* s. Bd. II, S. 1758—1761.

**I. \* Dehydrodiacetylävulinsäure**  $C_9H_{10}O_4$  (S. 734). { Liefert beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf 100° } 2,5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol  $C_8H_{11}NO$  { (MAGNANINI, SCHEIDT, *G.* 22 I, 446) }.

**2. \* Säuren**  $C_{10}H_{12}O_4$  (S. 734).

2) *Cantharsäure* s. Hptw. Bd. III, S. 624 u. Spl. dazu.

**3. \* Campheroxalsäure**  $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH.CO.CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \end{matrix}$  (S. 734). *Darst.* Das

Reaktionsprodukt aus Campher, Oxalester (in Lignoïn-Lösung, vgl. BISHOP, TINGLE, *Am.* 19, 393) und Natrium wird direct mit verdünnter Natronlauge gekocht und die filtrirte wässrige Lösung angesäuert (B., T., *Am.* 21, 247). — Hexagonale Krystalle (aus Lignoïn). Unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat sofort. Giebt mit Hydroxylamin eine Additionsverbindung (s. S. 352) (B., T., *Am.* 19, 406). Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid drei Verbindungen, nämlich ein Acetylderivat (Schmelzp.: 133,5—134,5°), eine Verbindung  $C_{23}H_{20}O_4$  (Schmelzp.: 190°), die auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht, und eine Verbindung  $C_{23}H_{28}O_4$  (Schmelzp.: 242°) (s. S. 352). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohre entsteht ein Additionsprodukt mit  $2H_2O$  ( $C_{12}H_{20}O_6$ ) (s. u.) (T., *Am.* 20, 318 ff.; 21, 242). Einwirkung von Anilin: B., T., *Am.* 21, 238.

**Verbindung**  $C_{12}H_{20}O_6$  (= Campheroxalsäure +  $2H_2O$ ). *B.* Man erhitzt Campheroxalsäure 8 Stunden mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohre auf 135° (TINGLE, *Am.* 20, 329). — Warzen farbloser Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, Lignoïn, verdünnter Salzsäure, leicht in Alkalien.

**Methylester der Campheroxalsäure, Methylcampheroxalat**  $C_{13}H_{18}O_4 = C_{12}H_{16}O_4.CH_3$ . Lange Nadeln aus Lignoïn. Orthorhombisch. Schmelzp.: 74,5—75° (TINGLE, *Am.* 20, 334).

\* **Aethylester**  $C_{14}H_{20}O_4 = C_{12}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$  (S. 734). *Darst. des reinen Esters*: Man kocht Campheroxalsäure (22,4 g) 6 Stunden mit 120 ccm absolutem Alkohol, welcher 5 g HCl gelöst enthält (T., *Am.* 20, 331) oder 11–12 Stunden mit 150 ccm 90%igem Alkohol und 10 ccm conc. Schwefelsäure (B., T., *Am.* 21, 255). — Aggregate von langen Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 40,5°. Gibt in ätherischer Lösung mit trockenem  $NH_3$  einen Niederschlag vom Schmelzp.: 225°, in wässriger alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat eine Verbindung vom Schmelzp.: 120–121°; mit Phenylhydrazin entsteht ein Monophenylhydrazon. Gibt kein Kupfersalz. Wird sehr leicht zu Campheroxalsäure verseift (B., T., *Am.* 19, 393).

**Isoamylester**  $C_{17}H_{26}O_4 = C_{12}H_{15}O_4 \cdot C_5H_{11}$ . B. Durch Kochen von Campher, Isoamylalcat und Natriumdraht in Ligroinlösung (TINGLE, *Am.* 20, 337). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Triklin. Schmelzp.: 98,5–99,5°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer in Chloroform und Aether.

**Acetylcampheroxalsäure**  $C_{14}H_{18}O_5 = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C: C(OCOCH_3)CO_2H \\ CO \end{array} \right. \cdot B.$  Beim

Kochen von Campheroxalsäure mit Essigsäureanhydrid neben anderen Verbindungen (TINGLE, *Am.* 20, 324). — Farblose Nadeln aus Chloroform-Ligroinmischung. Schmelzpunkt: 133,5–134,5°. Leicht löslich in Sodalösung, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser.

**Verbindung**  $C_{23}H_{28}O_4 = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \quad CO \quad CO \\ C=C-O-C=C \end{array} \right\rangle C_8H_{14} ? \cdot B.$  Beim Kochen von

Campheroxalsäure mit Essigsäureanhydrid neben Acetylcampheroxalsäure und der Verbindung  $C_{22}H_{30}O_4$  (B., T., *Am.* 21, 254). — Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroin. Schmelzpunkt: 242°.

**Verbindung**  $C_{22}H_{30}O_4 = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \quad O \quad CO \\ CH.C \quad C.CH \end{array} \right\rangle C_8H_{14} ? \cdot B.$  Durch Einwirkung

von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Campheroxalsäure (BISHOP, TINGLE, *Am.* 21, 252). — Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroin. Schmelzp.: 190–191°. Indifferent gegen Brom und Hydroxylamin.

**Hydroxylaminverbindung der Campheroxalsäure**  $C_{12}H_{19}O_5N =$

$C_8H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH.C(OH)(NHOH).CO_2H \\ CO \end{array} \right. \cdot B.$  Aus der Säure und Hydroxylamin in Gegenwart

von  $NaHCO_3$  bei gewöhnlicher Temperatur (B., T., *Am.* 19, 408). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 146,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt aus Carbonaten  $CO_2$ . Die Lösung in Alkalien giebt beim Kochen keine alkalischen Dämpfe. Gibt Camphylisoxazol (s. u.) bei Erwärmung der Lösung in Eisessig mit Essigsäureanhydrid.

**Camphylisoxazol**  $C_{11}H_{15}ON = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C-CH \\ C.O.N \end{array} \right. \cdot B.$  Aus der Hydroxylaminverbindung

der Campheroxalsäure (s. o.) beim Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (BISHOP, TINGLE, *Am.* 19, 409). — Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 124–125°. Sublimiert von 70° an. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in warmer Natronlauge und wird beim Abkühlen unverändert abgeschieden.

**Bromcampheroxalsäure**  $C_{12}H_{15}O_4Br$ . B. Durch Einwirkung von Bromdampf auf Campheroxalsäure (TINGLE, *Am.* 20, 326). — Harte, krystallinische Warzen. Schmelzp.: 130°. Konnte nicht frei von Oxalsäure erhalten werden. Gibt bei der Reduction Campheroxalsäure (?). — Kupfersalz. Hellblau. Schmelzp.: 65°. — Silbersalz. Farblos, zersetzlich.

**3a. Citrylidenmalonsäure, 5, 9-Dimethyl-2-Methylsäure-Dekatrien (2, 4, 8)-Säure (I)**  $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:C(CO_2H)_2$ . B. 152 g Citral, 79 g Pyridin und 104 g Malonsäure werden 6 Stunden lang im Autoclaven auf 110° erhitzt (daneben entsteht Citrylidenessigsäure) (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 415). — Krystalle. Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Alkohol und Petroleumäther, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird  $CO_2$  abgespalten unter Bildung von Citrylidenessigsäure (S. 218).

**Diäthylester**  $C_{17}H_{26}O_4 = C_{13}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und 1 Mol.-Gew. Citral bei Gegenwart von Aethylamin (KNOEVENAGEL, D.R.P. 94 132, C. 1898 I, 228). — Kp: 203° bei 15 mm.

**3b. Säuren  $C_{20}H_{32}O_4$ .**

1)  $\alpha$ -*Dicamphandisäure*  $CO_2H.C_9H_{15}.C_9H_{15}.CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium (und dann von Wasser) auf Bromcampher (ODDO, *G.* 27 I, 193). — Beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge entsteht ein Salz der Säure. Säuren scheiden daraus sofort das Anhydrid ab. —  $Ag_2.C_{20}H_{30}O_4$ . Gelatinöser Niederschlag. Bei  $100^\circ$  entweicht daraus Anhydrid.

Anhydrid  $C_{20}H_{30}O_3$ . Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $143-144^\circ$ . Für eine Lösung von  $1,1\%$  in Alkohol bei  $14^\circ$  ist  $[\alpha]_D: -142^\circ$ .

2)  $\beta$ -*Dicamphandisäure*  $CO_2H.C_9H_{15}.C_9H_{15}.CO_2H$ . a) *trans-Säure*. *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct aus Bromcampher und Natrium (ODDO, *G.* 27 I, 188). — Monokline (LA VALLE, *G.* 27 I, 188) Krystalle. Schmelzp.:  $265-266^\circ$ . Sehr wenig löslich in Benzol. Für eine Lösung von  $2,25\%$  in Alkohol ist bei  $18,5^\circ$   $[\alpha]_D: 90,6^\circ$ . Wird, in Natronlauge gelöst, durch Essigsäure-Anhydrid nicht verändert. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf  $125^\circ$  entsteht das Anhydrid der  $\beta$ -cis-Dicamphandisäure. —  $K.C_{20}H_{31}O_4 + C_{20}H_{32}O_4$ . Nadeln (aus Weingeist). Schwer löslich selbst in siedendem Wasser. —  $Ag_2.C_{20}H_{30}O_4$ . Niederschlag.

b) *cis-Säure*. *B.* Siehe das Anhydrid (ODDO, *G.* 27 I, 191). Man löst das Anhydrid (s. u.) in warmer, alkoholhaltiger Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl. — Glänzende Schuppen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $178-180^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin. Beim Versetzen der Lösung in Alkali mit Essigsäureanhydrid fällt das Anhydrid  $C_{20}H_{30}O_3$  aus.

Anhydrid  $C_{20}H_{30}O_3$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf  $125^\circ$  von  $\beta$ -trans-Dicamphandisäure mit Acetylchlorid (ODDO, *G.* 27 I, 191). Aus  $\beta$ -cis-Dicamphandisäure und Acetylchlorid (O.). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $162^\circ$ .

**3c. Säure  $C_{23}H_{38}O_4$ .** Identisch (?) mit Fellinsäure (Hptw. Bd. I, S. 733). *V.* In der Galle des Menschen (COHN, *B.* 27, 1341). — Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Ligroin). Schmelzp.:  $169^\circ$ .

**4. \* Säuren  $C_{24}H_{40}O_4$  (S. 734—735).**

1) \**Desoxycholsäure, Choleinsäure* (S. 734 u. 735). Die im Hptw. Bd. I, S. 735 unter Nr. 5 aufgeführte Choleinsäure hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  und ist mit der Desoxycholsäure identisch (vgl. LASSAR-COHN, *B.* 26, 147). *V.* (MYLIUS, *B.* 19, 375; } vgl. VARLEN, *H.* 23, 99). In Menschengalle (LASSAR-COHN, *B.* 27, 1346; *H.* 19, 573). — Kaltes Aceton löst  $2,15\%$  (L.-C., *H.* 17, 608). Drehungsvermögen: *V.*, *H.* 21, 270. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  und Essigsäure entsteht Dehydrocholeinsäure  $C_{24}H_{38}O_4$  (Hptw. Bd. II, S. 1872).

5. \**Choleinsäure* (S. 735). Siehe oben Desoxycholsäure.

**XII. \* Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff (S. 736—738).****A. \* Säuren  $C_nH_{2n}O_5$  (S. 736—738).****I. \* Säure  $C_2H_4O_5$  (S. 736—737).**

\**Trioxycessigsäure, Athantriolsäure*  $(OH)_3C.CO_2H$  (S. 736—737). Die Ester (Halborthooxalester) liefern mit wässrigem Ammoniak Oxamid; mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  Halborthooxaminsäureester, mit Anilin Diphenylamidinoxalsäureanilid (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 16).

\**Dimethyldiäthylloxaläther*  $C_8H_{16}O_5 = (C_2H_5O)_2C(OCH_3).CO_2.CH_3$  (S. 737). *B.* Aus Dichloroxalsäuremethylester durch  $NH_3$  in ätherisch-äthylalkoholischer Lösung (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 8). — Flüssig.  $Kp_{12}: 89^\circ$ .

**4. \* Säuren  $C_{18}H_{36}O_5$  (S. 738).**

2) \**a-Isotrioxystearinsäure* (S. 738). Für die Lösung in Eisessig bei  $c = 10$  ist  $[\alpha]_D: -6,25^\circ$  (WALDEN, *B.* 27, 3475).

B. \*Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$  (S. 738—761).

$\beta$ -Oxyalkylbernsteinsäuren  $CO_2H.CH_2.C(OH)R.CO_2H$  entstehen bei der Zersetzung von  $\beta$ -Bromalkylbernsteinsäuren mit Soda neben substituirten Acrylsäuren, falls Soda im Ueberschuss vorhanden ist. Die entstehende Menge wächst mit dem Sodaüberschuss (SEMENOW, *J.* 31, 283; *C.* 1899 I, 1205).

Geschwindigkeit der Anhydridbildung der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ : HJELT, *B.* 25, 3173.

I. \*Tartronsäure, Propanoldisäure  $C_3H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O = CO_2H.CH(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$  (S. 739). *Darst.* Durch Erhitzung von Dihydroxyweinsäure in wässriger Lösung (FENTON, *Soc.* 73, 73). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 158—159°. Molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Säure: 165,8 Cal. (MAGNON, *A. ch.* [6] 28, 304). Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803; MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 206. K: 0,5 (SKINNER, *Soc.* 73, 488).

Aethyläthertartronsäure, Aethoxymalonsäure  $C_5H_8O_5 = C_2H_5O.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Natron (WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 552). — Prismen aus Petroleumäther. Schmilzt bei 123—125° und zersetzt sich bei 135° unter Abspaltung von  $CO_2$ . Leicht löslich in Wasser, Aether, schwer in Benzol, Ligroin. —  $Na_2C_5H_8O_5$ . Gallertartiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba.C_5H_8O_5$ . Pulveriger Niederschlag. — Ag-Salz. Voluminöser, weisser Niederschlag, der sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

Diäthylester  $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5O.CH(COOC_2H_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen des Aethoxyoxalestigers auf 180—200° (WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 552). — Kp: 228°. Wird vom Phenylhydrazin in Phenylhydrazinomalonsäurediphenylhydräzid übergeführt; bei der Einwirkung von Anilin entstehen die Dianilide der Aethoxy- und der Anilidomalonsäure. Liefert bei der Einwirkung von  $CH_3J$  in Gegenwart von  $C_2H_5O.Na$  Methyläthoxymalonester (S. 359).

2. \* Säuren  $C_4H_6O_5$  (S. 740—746).

1) \*Aepfelsäure, Butanoldisäure  $CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$  (S. 740). a) \*Gewöhnliche Aepfelsäure, l-Aepfelsäure (S. 740)  $CO_2H.C.C(OH).CH_2.CO_2H$  (FISCHER, *B.* 29,

1375). *B.* Entsteht aus rechtsdrehender Chlor- bezw. Brombernsteinsäure durch Einwirkung von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium- oder Baryumoxydhydrat, aus linksdrehender Chlor-, bezw. Brombernsteinsäure durch Einwirkung von Wasser, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (oder -oxydul), Thalliumoxydulhydrat oder Palladiumoxydulhydrat (WALDEN, *B.* 29, 135; 30, 3148; 32, 1833, 1853).

Schmelzp.: 100°. D: 1,595. Für die Lösung in Aceton ist, bei c: 13,3,  $[\alpha]_D$ : —5,17°. Für die Lösung in Holzgeist ist, bei c: 30,  $[\alpha]_D$ : —2,78°. Gegenwart von Uranylalz erhöht die optische Drehung ausserordentlich stark (W., *B.* 30, 2889). Drehungsvermögen der Aepfelsäure in geschmolzenem Zustand, sowie verschiedenen Lösungsmitteln, Einfluss der Temperatur und des Zusatzes von Borsäure: NASINI, GENNARI, *G.* 25 I, 422; W., *B.* 32, 2849. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 208. Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* 1897 II, 936. K: 0,040 (WALDEN, *B.* 29, 1699). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193.

Beim Erhitzen von Aepfelsäure auf 100° tritt Schmelzen und Uebergang in Anhydrol-Aepfelsäure  $C_4H_6O_5$  (S. 355) ein. Erhitzt man im Vacuum längere Zeit auf 180° oder kurze Zeit auf 210°, so bleibt neben wenig Fumarsäure hauptsächlich Malid  $C_{10}H_8O_5$  (S. 356) zurück; das hierbei entstehende linksdrehende Sublimat enthält neben Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid eine Substanz, welche beim Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat das Cu-Salz der l-Aepfelsäure liefert (WALDEN, *B.* 32, 2716). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 688. Aepfelsäure liefert mit  $PCl_5$  das Chlorid der rechtsdrehenden Chlorbernsteinsäure. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz (vgl. auch PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 154) entstehen neben den Aepfelsäureestern auch die (stärker optisch activen) Alkoxybernsteinsäureester  $R.CO_2.CH(O.R).CH_2.CO_2R$  (P., LANDER, *Soc.* 73, 287). — Aepfelsäure wird vom *Bacillus lactis aërogenes* nach der Gleichung:  $3C_4H_6O_5 = 2C_4H_6O_4 + C_4H_4O_4 + 2CO_2 + H_2O$  in Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt; nebenbei entsteht etwas Ameisensäure; bakterienfreie Hefe wirkt dagegen auf Aepfelsäure nicht ein (EMMERLING, *B.* 32, 1915).

Farbenreaction mit  $\beta$ -Naphтол in Schwefelsäure: grüngelb, bei vorsichtigem Erhitzen lichtgelb, auf Wasserzusatz hellorange (PINERUA, *Chem. N.* 75, 61; *C. r.* 124, 292).

Salze der Aepfelsäure. Darstellung und Krystallform: H. TRAUBER, *Z. Kr.* 31, 160. —  $Li_2C_4H_4O_5 + H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Tafeln (Tr.). —  $Li_2C_4H_4O_5 + 6H_2O$ . Monoklin-hemimorph (Tr.). —  $Li_2C_4H_4O_5 + H_2O$ . Dicke, rasch verwitternde, rhombische Tafeln (Tr.). —  $Na_2C_4H_4O_5 + H_2O$ . Krusten (MASSOL). —  $Na_2C_4H_4O_5 + 2H_2O$ . Rhombisch-hemiëdrische Tafeln (Tr.). —  $K_2C_4H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . B. Durch Wechselerzersetzung von Kaliumsulfat und Strontiumbimalat oder durch Eintragen von Kalihydrat in wässrige Aepfelsäurelösung. Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). —  $K_2C_4H_4O_5 + H_2O$ . Krystallisiert langsam (MASSOL). —  $Rb_2C_4H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombisch-hemiëdrisch (Tr.). —  $Mg(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). —  $*Mg_2C_4H_4O_5 + 3H_2O$ . Monoklin-hemimorphe Krystalle (Tr.). —  $*Mg_2C_4H_4O_5 + 5H_2O$ . Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). —  $*Ca_2C_4H_4O_5 + 3H_2O$ . Rhombische Tafeln (Tr.). —  $Sr(C_4H_4O_5)_2 + 6H_2O$ . B. Die Hälfte einer Aepfelsäurelösung wird mit Strontiumcarbonat neutralisiert und mit der anderen vereinigt. Rhombisch-hemiëdrische Krystalle (Tr.). —  $*Zn(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal (Tr., *C.* 1898 II, 246). —  $*Zn_2C_4H_4O_5 + 3H_2O$ . Monoklin-hemimorphe Krystalle (Tr.). —  $2TiO_2 \cdot C_4H_4O_5 + 6H_2O$ . Aus Aepfelsäure und Titanchlorid. Krystallinischer Niederschlag (BERO, *Z. a. Ch.* 15, 328). —  $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$ . Körnig krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (HABER, *M.* 18, 696). —  $2Sb_2O_3 \cdot [C_4H_4O_5 \cdot NH_4]_4 + Sb_2O_3 \cdot C_4H_4O_5 + 20H_2O$ . Grosse Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HENDERSON, BARR, *Soc.* 69, 1452). —  $2Sb_2O_3 \cdot [C_4H_4O_5 \cdot K]_4 + Sb_2O_3 \cdot C_4H_4O_5 + 7H_2O$ . —  $(SbO)_3 \cdot K_4(C_4H_4O_5)_3 + 3H_2O$ . Kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser (HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* 67, 1035). —  $MoO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot NH_4$ . B.  $MoO_3$  wird in die siedende Lösung von Ammoniummalat eingetragen (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 548). Krystallinisches Pulver. —  $MoO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot Na_2 + 3H_2O$ . Kleine prismatische Krystalle (H., O., W.). —  $MoO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ . B. Durch Einwirkung von überschüssigem  $MoO_3$  auf die siedende Lösung von primärem Natriummalat (H., O., W.). Nadeln. —  $MoO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot K_2 + 2H_2O$ . Flache Prismen (H., O., W.). —  $WO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser (H., O., W., *Soc.* 75, 549). —  $WO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot Na_2$ . Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., O., W.). —  $WO_3 \cdot C_4H_4O_5 \cdot K_2$ . Lange Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser (H., O., W.). —  $Mu(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Pyramiden (Tr.). —  $Mn_2C_4H_4O_5 + 3H_2O$ . Monoklin-hemimorphe Kryställchen (Tr.). —  $Mn_2C_4H_4O_5 + 4H_2O$ . Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Tr.). —  $Co(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Kryställchen (Tr.). —  $Co_2C_4H_4O_5 + 3H_2O$ . Monoklin-hemimorphe Kryställchen (Tr.). —  $Ni(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische Tafeln oder Pyramiden (Tr.). —  $Cu(C_4H_4O_5)_2 + H_2O$ . Monoklin-hemimorphe Tafeln (Tr.). —  $*Cu(C_4H_4O_5)_2 + 2H_2O$ . Tetragonal-trapezoëdrisch-hemiëdrische, sich rasch trübende Krystalle (Tr.).

#### Ester der 1-Aepfelsäure.

\*Dimethylester  $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_5 \cdot (CH_3)_2$  (S. 743). B. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine absolut-alkoholische Lösung der Säure bei  $-18^\circ$  (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* 75, 339). —  $Kp_{11}$ :  $129^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,2301.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6,84^\circ$  (F., WH.).  $Kp_{12}$ :  $122^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,2334.  $[\alpha]_D$ :  $-6,883^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER, *Ph. Ch.* 16, 495).  $[\alpha]_D$ :  $-8,45^\circ$  (WALDEN, B. 29, 137).  $[\alpha]_D$ :  $-6,85^\circ$  (W., *Ph. Ch.* 17, 249). Für den aus dem Silbersalze bereiteten Ester ist  $[\alpha]_D$ :  $-7,34^\circ$  (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 830; vgl. *Soc.* 73, 287).

\*Diäthylester  $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_5 \cdot (C_2H_5)_2$  (S. 743). B. Siehe den Methylester (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* 75, 338). —  $Kp_{11}$ :  $129-132^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,1340.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-10,44^\circ$  (FR., WH.).  $Kp_{12}$ :  $129,2-129,6^\circ$ .  $Kp_{25}$ :  $149^\circ$  (i. D.).  $D^{20}_4$ : 1,1280 (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 248).  $[\alpha]_D$ :  $-10,645^\circ$  (A., R.).  $[\alpha]_D$ :  $-10,18^\circ$  (W.). Für den aus dem Silbersalze bereiteten Ester ist  $[\alpha]_D$ :  $-12,42^\circ$  (P., W.).

\*Dipropylester  $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_5 \cdot (C_3H_7)_2$  (S. 743).  $Kp_{12}$ :  $150^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,0736.  $D^{20}_4$ : 1,0745 (WALDEN).  $[\alpha]_D$ :  $-12,455^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER).  $[\alpha]_D$ :  $-11,62^\circ$  (W.). Für den aus dem Silbersalze bereiteten Ester ( $Kp_{10}$ :  $147^\circ$ .  $D^{11}_4$ : 1,0787) ist  $[\alpha]_D$ :  $-13,70^\circ$  (P., W.).

Dibutylester  $C_{12}H_{22}O_6 = C_4H_4O_5 \cdot (C_4H_9)_2$ .  $Kp_{12-13}$ :  $169,4-170,4^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,0382.  $[\alpha]_D$ :  $-10,722^\circ$  (A., R.).

Malomalsäure, Anhydro-1-Aepfelsäure  $C_8H_{10}O_9 =$   
 $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

bezw.  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 1-Aepfelsäure an der Luft auf  $100^\circ$  oder bei 25 mm Druck auf  $160^\circ$  (WALDEN, B. 32, 2707). — Weissliche,

zähflüssige Masse.  $[\alpha]_D$  in Aceton ( $c = 5,6$ ):  $-21,4^\circ$ , in Wasser ( $c = 4$ ):  $-16,3^\circ$ . In kalter, wässriger Lösung beständig, wird beim Erhitzen mit Wasser langsam in l-Aepfelsäure zurückverwandelt. Beim Verestern entsteht gewöhnlicher l-Aepfelsäureester und ein Ester  $C_{10}H_{12}O_8$  vom Schmelzp.  $102^\circ$ . — Silbersalz  $C_8H_7O_3(CO_2Ag)$ . Gelblicher Niederschlag.

Malid, Anhydro-l-Aepfelsäure  $C_8H_8O_8 = \begin{matrix} O.OC.CH_2 & CH.CO_2H \\ | & | \\ HO_2C.CH & CH_2.CO.O \end{matrix}$ . B. l-Aepfelsäure wird bei 40—60 mm Druck 3 Stunden auf  $180^\circ$  oder kurze Zeit auf  $210^\circ$  erhitzt (W., B. 32, 2713). — Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Aceton.  $[\alpha]_D$  in Aceton ( $c = 6$ ):  $-24,6^\circ$ , in Wasser ( $c = 5$ ):  $-17,5^\circ$ . Wird beim Erhitzen mit Kalilauge in l-Aepfelsäure zurückverwandelt.

Malid-Dimethylester  $C_{10}H_{12}O_8 = \begin{matrix} O.OC.CH_2 & CH.CO.O.CH_3 \\ | & | \\ CH_3.O.OC & CH.CH_2.CO.O \end{matrix}$ . B. Aus dem Silbersalz des Malids  $C_8H_8O_8$  und Jodmethyl. Entsteht auch neben l-Aepfelsäureester, wenn man die Malomalsäure  $C_8H_{10}O_9$  mit Holzgeist und HCl-Gas behandelt (W., B. 32, 2708). — Krystalle. Schmelzp:  $101-102^\circ$ . Identisch mit der Verbindung von Aberson, s. S. 357, 2.

l-Alkylätheräpfelsäuren  $CO_2H.CH(OR).CH_2.CO_2H$  s. S. 357—358.

\*Acetyläpfelsäure  $C_6H_8O_6 = C_2H_3O_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 743).

\*Dimethylester  $C_8H_{12}O_8 = C_2H_5O_2.C_2H_5(CO_2CH_3)_2$  (S. 743).  $Kp_{12}$ :  $131,8 - 132^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER, Ph. Ch. 16, 495).  $Kp_{35}$ :  $157^\circ$  (i. D.) (WALDEN, Ph. Ch. 17, 256).  $D^{20}_4$ : 1,1975 (W.).  $[\alpha]_D$ :  $-27,45^\circ$  (W., B. 29, 136).  $[\alpha]_D$ :  $-22,684^\circ$  (A., R.).

\*Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_8 = C_2H_5O_2.C_2H_5(CO_2.C_2H_5)_2$  (S. 743).  $Kp_{12}$ :  $141,2-141,4^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER).  $Kp_{10}$ :  $145^\circ$  (i. D.) (WALDEN).  $D^{20}_4$ : 1,1169 (A., R.).  $D^{20}_4$ : 1,1168 (W.).  $[\alpha]_D$ :  $-22,52^\circ$  (W., Ph. Ch. 17, 252; P., W., Soc. 69, 830).  $[\alpha]_D$ :  $-22,601^\circ$  (A., R.).

\*Dipropylester  $C_{12}H_{20}O_8 = C_3H_7O_2.C_3H_7(CO_2.C_3H_7)_2$  (S. 743).  $Kp_{12}$ :  $158,6-159,2^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER).  $Kp_{16}$ :  $162-163^\circ$  (i. D.) (WALDEN).  $D^{20}_4$ : 1,0729 (A., R.).  $D^{20}_4$ : 1,0724 (A.).  $[\alpha]_D$ :  $-22,85^\circ$  (W., Ph. Ch. 17, 252).  $[\alpha]_D$ :  $-22,675^\circ$  (A., R.).

Dibutylester  $C_{14}H_{24}O_8 = C_4H_9O_2(C_4H_9)_2$ .  $Kp_{12}$ :  $177,4-178,2^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,0430.  $[\alpha]_D$ :  $-19,925^\circ$  (ANSCHÜTZ, REITTER).

Butteräpfelsäure-Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_8 = C_4H_7O_2.C_4H_9O_4(C_2H_5)_2$ .  $Kp_{14}$ :  $152-153^\circ$ .  $D^{14}_4$ : 1,0792.  $[\alpha]_D$ :  $-22,70$  (PURDIE, WILLIAMSON, Soc. 69, 825).

Halogenderivate der Aepfelsäure s. S. 359.

b) d-Aepfelsäure. B. Aus d-Weinsäure durch Reduction mit HJ (BREMER, B. 8, 1594). Durch Spaltung der inactiven Aepfelsäure mittels Cinchonin (BR., B. 13, 351). Durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf d-Asparagin (PUTTI, B. 19, 1693). Durch Kochen mit Aetzbaryt aus d-Aminobernsteinsäure (WALDEN, LUTZ, B. 30, 2797). Wird aus linksdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einwirkung von Alkalien, aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd erhalten (W., B. 30, 3149; 32, 1833, 1855). — Darst. Man versetzt die mit  $K_2CO_3$  neutralisirte Lösung von 18 g rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure in 150 ccm Wasser mit der Lösung von 30 g  $AgNO_3$  und kocht 6 Stunden lang (W., B. 29, 136). — Für die Lösung in Aceton ist, bei  $c = 16$ ,  $[\alpha]_D$ :  $+5,2^\circ$ . Für die Lösung in Holzgeist ist, bei  $c = 30$ ,  $[\alpha]_D$ :  $+2,92^\circ$ . Liefert mit  $PbCl_2$  l-Chlorbernsteinsäure.

d-Alkylätheräpfelsäuren  $CO_2H.CH(OR).CH_2.CO_2H$  s. S. 357—358.

c) Crassulacenenäpfelsäure. V. In Crassulaceen-Arten. — Darst. Man kocht Crassulaceen (Echeveria secunda glauca oder Sedum purpurescens) mehrmals mit Wasser aus, concentrirt den filtrirten Extract und fällt ihn mit Bleiessig; das Pb-Salz wird mit  $H_2S$  zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und der Syrup mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sich die Säure löst und eine pectinartige Substanz zurückbleibt. Der nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Kalkmilch versetzt, wobei etwas oxalsaures Ca ausfällt, dann das Ca-Salz durch Alkohol gefällt, in das Pb-Salz übergeführt und letzteres durch  $H_2S$  zerlegt (ABERSON, B. 31, 1434). — Farbloser Syrup, der — bei  $110^\circ$  getrocknet — die Zusammensetzung des Anhydrids  $C_8H_8O_8$  (Malid) zeigt; bei der trockenen Destillation entstehen kleine Mengen Fumarsäure und Maleinsäure, neben etwas  $CO_2$ , CO und Aldehyd; die Hauptmenge der Säure destillirt als Anhydrid über. — Lenkt in verdünnter wässriger Lösung polarisirtes Licht nach rechts, nach dem Eindampfen der Lösung und Wiederauflösung in Wasser oder Aceton jedoch stark nach links ab. Das K- und Na-Salz drehen ebenfalls links. Bei der Reduction mit HJ entsteht Bernsteinsäure. —  $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$ . Isotrope reguläre (SCHROEDER v. D. KOLK, STEGER) Oktaëder. — Das normale Ca-Salz fällt beim

Kochen amorph aus und löst sich beim Erkalten. — Ba.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Nadelchen. — Pb.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Seideglänzende Blättchen oder Nadeln. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Amorph.

Dimethylester C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Einleiten von HCl in die Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol (ABERSON). — Gelbes Oel. Kp<sub>25</sub>: 162°.

Anhydrosäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = HO<sub>2</sub>C.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO.O.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H? B. Durch anhaltendes Kochen des Dimethylesters des Malids (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (ABERSON, B. 31, 1444). — Ag<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Mikroskopische Nadelchen aus Wasser.

Anhydrid (Malid) C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> =  $\begin{matrix} \text{O} < & \text{O} \\ \text{HO}_2\text{C.HC.CH}_2 & \text{CO} \end{matrix}$ . B. Durch Erhitzen der

Crassulaceen-Aepfelsäure auf 110° oder Destillation derselben im Vacuum (ABERSON). — Krystallmasse.

Dimethylester des Malids C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> =  $\begin{matrix} \text{OC.CH}_2\text{.CH.CO}_2\text{.CH}_3 \\ \text{O} < & \text{O} \\ \text{CH}_3\text{.O}_2\text{C.HC.CH}_2 & \text{CO} \end{matrix}$ . B. Bei der

Destillation des Dimethylesters der Crassulaceen-Aepfelsäure, neben diesem (ABERSON). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpt.: 102°. Kp<sub>25</sub>: 210°. Schwer löslich in Aether, CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Reagirt nicht mit Br, Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid; geht bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge in die Anhydrosäure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub> (s. o.) über.

Diäthylester des Malids C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Destillation des Diäthylesters der Crassulaceen-Aepfelsäure im Vacuum (A.). — Kp<sub>30</sub>: 245—250°. Beim Verseifen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder durch 10-stdg. Kochen mit Wasser entsteht Crassulaceen-Aepfelsäure.

d) \* *Inactive Aepfelsäure* (S. 744—745 a, b und c). B. Beim Erhitzen von brombernsteinsäurem Kalium mit Wasser, im Rohr, auf 100° (TANATAR, D. 273, 37). — Schmelzpt.: 130—131°. D<sub>20</sub>: 1,601. Affinitätskonstante K: 0,040 (WALDEN, B. 29, 1698). — Ammoniumbimalat C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Das inactive, monokline Salz geht oberhalb 74° in ein Gemisch der beiden entgegengesetzt drehenden activen Salze über: 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O = γC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub> + λC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (KENRICK, B. 30, 1749); Umwandlung in active Salze ohne hemiëdrische Flächen vgl.: VAN'T HOFF, DAWSON, B. 31, 528.

Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 744). Darst. Durch Reduction von Oxaloesigester, gelöst in 5—10 Thln. Aether, mit Aluminiumamalgam (WISLICENUS, KAUFMANN, B. 28, 1325). — Dielektricitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310.

Methylätheräpfelsäure, Methoxybernsteinsäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> = CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH(OCH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. a) \* *i-Säure* (S. 745). B. Der Dimethylester entsteht bei 2-tägigem Stehen von 1 Thl. Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester mit 1/25 At.-Gew. Natrium und 1 Thl. Holzgeist (PURDIE, Soc. 47, 863, 867; PURDIE, MARSHALL, Soc. 59, 469; § 63, 218). — Schmelzpt.: 108°. Kann durch Krystallisation des sauren Cinchoninsalzes in eine d- und l-Modifikation gespalten werden. — \*K.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,3 Thle. — \*Ca.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub> (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,46 Thle.

b) *d-Säure*. B. Aus der Lösung des sauren Cinchoninsalzes der i-Säure krystallisiert zunächst das Salz der d-Säure (PURDIE, MARSHALL, Soc. 63, 219). Beim Krystallisiren des neutralen oder sauren Strychninsalzes der i-Säure krystallisiert erst l-Salz (PURDIE, BOLAM, Soc. 67, 946; PURDIE, WILLIAMSON, Soc. 67, 959). — Prismen. Schmelzpt.: 88—90°. [α]<sub>D</sub>: 33,2°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c: 16,7, [α]<sub>D</sub>: + 32,79° und in Essigäther, bei c: 20,5, [α]<sub>D</sub>: 64,45°. — NH<sub>4</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. Krystallpulver [α]<sub>D</sub>: 25,86°. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. [α]<sub>D</sub>: 12,27°. — K.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,35 Thle. [α]<sub>D</sub>: 23,3°. — K<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. [α]<sub>D</sub>: 9,4°. — Ca.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,41 Thle. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. [α]<sub>D</sub>: — 10,10°. — Ba.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O (bei 100°). In Wasser viel löslicher als das Salz der i-Säure. Die conc. wässrige Lösung ist rechtsdrehend, die sehr verdünnte linksdrehend.

Dimethylester C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>22</sub>: 119°. D<sub>12</sub>: 1,1498. [α]<sub>D</sub>: + 52,51° (PURDIE, WILLIAMSON, Soc. 67, 970).

c) *l-Säure*. B. Siehe die d-Säure (PURDIE, MARSHALL). — Schmelzpt.: 89°. [α]<sub>D</sub>: — 32,94°. — NH<sub>4</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. [α]<sub>D</sub>: — 25,85°. — K.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. Hat die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie das Salz der d-Säure. [α]<sub>D</sub>: — 23,54°. — Ca.C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 5,6 Thle. Rechtsdrehend.

Diäthylester C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>28</sub>: 136°. D<sub>18</sub>: 1,0705. [α]<sub>D</sub>: — 50,11° (PURDIE, WILLIAMSON, Soc. 67, 971).

Dipropylester C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>38</sub>: 173—173,5°. D<sub>15</sub>: 1,0419. [α]<sub>D</sub>: — 45,21° (P., W.).

Dibutylester C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>25</sub>: 172°. D<sub>15</sub>: 1,0149. [α]<sub>D</sub>: — 41,63° (P., W.).

**Aethylätheräpfelsäure, Aethoxybernsteinsäure**  $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH(O.C_2H_5).CO_2H$ . a) *\*i-Säure* (S. 745). *Darst.* Man lässt 1 Vol. Fumarsäure-Diäthylester mit 1 Vol. Alkohol und Natriumäthylat (etwas weniger als  $\frac{1}{10}$  At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Ester) einige Tage stehen, verseift dann mit Kali und bindet die Säure zunächst an Bleioxid ( $\frac{1}{2}$  PURDIE, *Soc.* 39, 348; 47, 865;  $\frac{1}{2}$  P., WALKER, *Soc.* 63, 229). — Schmelzp.: 86°. —  $NH_4.C_6H_9O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . — \* $Ca.C_6H_9O_5$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,63 Thle.

b) *d-Säure*. *Darst.* Eine Lösung von 22 g des sauren Ammoniumsalses der i-Säure in 1 L. Wasser wird mit Penicillium glaucum und Nährsalzen 2 Monate stehen gelassen. Man verdunstet dann die filtrirte und mit  $NH_3$  neutralisirte Lösung. Das auskrystallisirte Salz der d-Säure kocht man mit viel Wasser und Aetzkalk, entfernt den überschüssigen Kalk durch  $CO_2$  und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen (PURDIE, WALKER, *Soc.* 63, 229). Beim Umkrystallisiren eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Strychnin und 2 Mol.-Gew. der i-Säure scheidet sich zunächst das neutrale Salz der d-Säure aus (P., WILLIAMSON, *Soc.* 67, 961). — Prismen. Schmelzp.: 76–80°.  $[\alpha]_D$ : +33°. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: P., W., *Soc.* 67, 968. —  $NH_4.C_6H_9O_5 + H_2O$ . Trimetrische (MARSHALL, *Soc.* 67, 967) Tafeln.  $[\alpha]_D$ : 29°. —  $K.C_6H_9O_5 + H_2O$ . Prismen.  $[\alpha]_D$ : 26,49° (für p: 3,872). —  $Ca.C_6H_9O_5$  (bei 100°). Nadelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 4,15 Thle. In kaltem Wasser löslicher, als in heissem. —  $Ba.C_6H_9O_5$  (bei 160°). Die verdünnte Lösung ist linksdrehend.

Dimethylester  $C_8H_{14}O_5 = C_6H_8O_5(CH_3)_2$ .  $Kp_{30}$ : 121°.  $D^{12}_4$ : 1,1055.  $[\alpha]_D$ : +59,86° (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 67, 971).

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$ .  $Kp_{13}$ : 124°.  $D^{12}_4$ : 1,0475.  $[\alpha]_D$ : +55,62° (P., W.).

Dipropylester  $C_{12}H_{22}O_5 = C_6H_8O_5(C_3H_7)_2$ .  $Kp_{11}$ : 144°.  $D^{15}_4$ : 1,0131.  $[\alpha]_D$ : +51,31° (P., W.).

c) *l-Säure*. B. Siehe die d-Säure (P., WILLIAMSON). Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von  $C_2H_5J$ ,  $Ag_2O$  und l-Aepfelsäurediäthylester (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 175). — Gleich ganz der d-Säure.  $[\alpha]_D$ : –31,14° in wässriger Lösung (c = 8,0588) (P., P.). — Das saure Ammoniumsals ist isomorph mit jenem der d-Säure (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 67, 966).

Dimethylester  $C_8H_{14}O_5 = C_6H_8O_5(CH_3)_2$ .  $Kp_{12}$ : 110°.  $D^{12}_4$ : 1,1080.  $[\alpha]_D$ : –61° (P., W.).

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$ .  $Kp_{10}$ : 124°.  $D^9_4$ : 1,0501.  $[\alpha]_D$ : –54,14° (P., P.).

Dipropylester  $C_{12}H_{22}O_5 = C_6H_8O_5(C_3H_7)_2$ .  $Kp_{17}$ : 147°.  $D^7_4$ : 1,0226.  $[\alpha]_D$ : –51,20° (P., W.).

Dibutylester  $C_{14}H_{26}O_5 = C_6H_8O_5(C_4H_9)_2$ .  $Kp_{13}$ : 158°.  $D^6_4$ : 1,0045.  $[\alpha]_D$ : –46,43° (P., W.).

**Propylätheräpfelsäure, Propyloxybernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_5 = C_3H_7O.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . a) *i-Säure*. B. Aus Maleinsäure- oder Fumarsäure-Propylester und Natriumpropylat (PURDIE, BOLAM, *Soc.* 67, 949). — Warzen. Schmelzp.: 73–75°. —  $Ca.(C_7H_{11}O_5)_2$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,29 Thle. —  $Ba.\bar{A}_2 + x.H_2O$ . —  $Pb.\bar{A}_2$ .

b) *d-Säure*. B. Beim Krystallisiren des sauren oder neutralen Strychninsalzes scheidet sich erst das Salz der l-Säure aus (PURDIE, BOLAM). — Schmelzp.: 63–66°. —  $K.C_7H_{11}O_5$ . Für die wässrige Lösung (c = 3,81) ist  $[\alpha]_D$ : +32,30°. —  $K_2.C_7H_{10}O_5$ . Für die wässrige Lösung ist, bei c = 1,83,  $[\alpha]_D$ : +18,69°.

c) *l-Säure*. *Darst.* Siehe die d-Säure (PURDIE, BOLAM). — Schmelzp.: 67°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 7,8,  $[\alpha]_D$ : –36,40° und für die Lösung in Aceton (c = 2,27)  $[\alpha]_D$ : –64,39°. —  $Ca.\bar{A}_2$  (bei 100°). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 3,44 Thle. Für die wässrige Lösung ist, bei c = 3,31,  $[\alpha]_D$ : –13,55°. —  $Ba.C_7H_{10}O_5$  (bei 150°). Für die wässrige Lösung ist, bei c = 1,46,  $[\alpha]_D$ : –10,45°.

**1-Isopropylätheräpfelsäure, 1-Isopropoxybernsteinsäure**  $C_8H_{12}O_5 = CO_2H.CH(O.C_3H_7).CH_2.CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Diisopropylesters (s. u.) mit wässrigem alkoholischem Baryumhydroxyd (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 290). — Krystallinisch, sehr leicht löslich; ohne scharfen Schmelzpunkt.  $[\alpha]_D$ : –35,29 bei 36,59°. — Salze.  $K.C_7H_{11}O_5$ .  $[\alpha]_D$ : –31,78° in wässriger Lösung (c = 1,6992). —  $K_2.C_7H_{10}O_5$ .  $[\alpha]_D$ : –19,02° in wässriger Lösung (c = 3,9820). —  $Ca.C_7H_{10}O_5$ . Dünne Tafeln. Schwer löslich in kaltem, noch weniger in heissem Wasser.  $[\alpha]_D$ : –19,57° in wässriger Lösung (c = 1,635). —  $Ba.C_7H_{10}O_5$ .  $[\alpha]_D$ : –7,93 bei 12,16°, bei der Verdünnung zunehmend.

Diisopropylester  $C_{13}H_{24}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_3H_7)_2$ . B. Entsteht neben Isopropylat bei Einwirkung von Isopropyljodid auf gewöhnliches Silbermalat (PURDIE, LANDER, *Soc.* 73, 288). —  $Kp_{25}$ : 148°.  $D^{17}_4$ : 0,9762.  $[\alpha]_D$ : –58,47°. Wird durch kalte Kalilauge nicht verseift, durch warme Alkalien in Isopropoxybernsteinsäure übergeführt.

Isobutyloxybernsteinsäure  $C_8H_{14}O_5 = C_4H_9 \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. PURDIE, PITKEATHLY, *See*, 75, 155.

Chloräpfelsäure  $C_4H_5O_5Cl = CO_2H \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Dimethylester  $C_6H_{10}O_5Cl = C_2H_5CO_2(CH_2)_2$ . B. Aus Weinsäuredimethylester +  $PCl_5$  in  $CHCl_3$ -Lösung (WALDEN, *J.* 30, 523; *C.* 1898 II, 918). —  $Kp_{20}$ : 128—130°. Bei  $l = 100$  mm  $[\alpha]_D$ :  $-2,5^\circ$ .

Diäthylester  $C_8H_{13}O_5Cl = C_2H_5CO_2(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen von 100 g  $PCl_5$  in die Lösung von 50 g Weinsäurediäthylester in 110 g  $CHCl_3$  (WALDEN, *B.* 28, 1291). Man erwärmt schliesslich auf 100°. —  $Kp_{11}$ : 150—155°.  $D^{30}_4$ : 1,2530.  $[\alpha]_D$ :  $-10,77^\circ$  (WALDEN, *J.* 30, 522; *C.* 1898 II, 917).  $[\alpha]_D$  bei verschiedener Temperatur: GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196.

Acetylchloräpfelsäurediäthylester  $C_{10}H_{15}O_6Cl = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Aus Chloräpfelsäurediäthylester und Acetylchlorid in Chloroformlösung (WALDEN, *J.* 30, 523; *C.* 1898 II, 918). —  $Kp_{25-27}$ : 178—180° (i. D.).  $D^{20}_4$ : 1,2062.  $[\alpha]_D$ :  $+3,07^\circ$ .

\* Monobromäpfelsäure (von KEKULÉ) (*S.* 745) dürfte einstweilen aus der Literatur zu streichen sein (LOSSEN, MENDTHAL, *A.* 300, 3, 31).

1-Bromäpfelsäure  $C_4H_5O_5Br = CO_2H \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Diäthylester  $C_8H_{13}O_5Br = C_2H_5Br \cdot O_5 \cdot (C_2H_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 110 g  $PBr_5$ , verdünnt mit 100 g  $CHCl_3$ , in das Gemisch aus 50 g Weinsäurediäthylester und 50 g  $CHCl_3$  (WALDEN, *B.* 28, 1292). Man erwärmt schliesslich auf 100°. —  $Kp_{12-15}$ : 165—168° (i. D.).  $D^{20}_4$ : 1,4330.  $[\alpha]_D$ :  $-2,44^\circ$ .

2) \* Isoäpfelsäure, Methylpropanoldisäure  $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$  (*S.* 745). B. Beim Kochen von Bromisobernsteinsäure mit Barytwasser (PUSCH, *Ar.* 232, 199). Beim Erhitzen auf 100° von Diacetyldicyanid (Hptw. Bd. I, S. 1473) mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure (BRUNNER, *M.* 13, 835):  $(CH_3 \cdot CO \cdot CN)_2 + 5H_2O = C_4H_6O_5 + CH_3 \cdot CO_2H + 2NH_3$ . — Durch Verseifen der  $\alpha$ -Cyanmilchsäure mit siedender conc. Salzsäure (POMMEREHNE, *Ar.* 237, 116). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von conc. Salpetersäure bei 100° nicht verändert. — \*  $Ba \cdot C_4H_5O_5 + 2H_2O$ . Giebt über  $CaCl_2$  1 Mol.  $H_2O$  ab, das zweite erst bei 180° (Br.), bei 130° (P).

\* Äthyläthersäure  $C_6H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  (*S.* 745). B. {Aus Bromisobernsteinsäure und alkoholischem Kali (TANATAR, *J.* 273, 41). — Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$  und Milchsäureäthyläthersäure  $C_3H_5O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . —  $Ca \cdot C_6H_8O_5$  (bei 130°). In heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. —  $Ag_2 \cdot C_6H_8O_5$ .

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen vom Aethoxymalonsäurediäthylester mit  $CH_3J$  in Gegenwart der berechneten Menge Na-Aethylat (WISLIZENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 533). — Oel.  $Kp_{16}$ : ca. 110°.

3) \* Methyltartronsäure von Böttiger ist hier zu streichen, da sie die Zusammensetzung  $C_5H_6O_5$  besitzt (PUSCH, *Ar.* 232, 210; vgl. auch POMMEREHNE, *Ar.* 237, 161). Vgl. *Spl.* zu *S.* 765.

4) \* Methylolpropanidisäure  $(OH)CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (*S.* 746). \* Äthyläthersäure  $C_6H_{10}O_5 = CO_2H \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 746). B. {Der Ester dieser Säure . . . (TANATAR, *J.* 273, 44).

6) Säure  $C_4H_6O_4$ . B. Entsteht neben wenig Fumarsäure bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° von 100 g malonsäurem Silber mit einer 30%igen wässrigen Lösung von 67 g Dibromessigsäure (TANATAR, *A.* 273, 50). — Undeutliche Krystallmasse. Schmelzp.: 70—80°.

### 3. \* Säuren $C_5H_8O_5$ (*S.* 746—750).

1) \*  $\alpha$ -Oxyglutarsäure, Pentanol(2)-Disäure  $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 746). B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Eindampfen unter öfterem Zufügen von Wasser, des 1-Aethylidiol(1,1<sup>2</sup>)-Cyclopropans (*S.* 93) (2 g) mit 35 ccm Salpetersäure (D: 1,38) und 25 ccm Wasser (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 54, 101).

2) \*  $\beta$ -Oxyglutarsäure, Pentanol(3)-Disäure  $OH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (*S.* 746). B. Entsteht neben Glutaconsäure u. s. w. bei 10—15-stdg. Kochen von Dicarboxylglutaconsäureester mit Barytwasser (GUTHZEIT, BOLAM, *J. pr.* [2] 54, 365). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—82° (G., B.). Schwer löslich in Aether. Liefert bei der Destillation im Vacuum Isocrotonsäure (oder Vinyllessigsäure?) (FICHTER, KRAFFT, *C.* 1898 II, 1011; *B.* 32, 2799). —  $Ba \cdot C_5H_6O_5$  (bei 100°). Amorph. —  $Zn \cdot \bar{A}$  (bei 100°). —  $Ag_2 \cdot \bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.

4) \*  $\alpha$ -Aethyltartronsäure, 2-Methylsäure-Butanol(2)-Säure(1)  $C_2H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$  (*S.* 747). Darst. Man lässt 10 g rohes dimolekulares Propionyleyanid mit

5 ccm, bei 0° gesättigter Salzsäure bei 0° stehen, fügt nach einigen Stunden noch 5 ccm rauchende Salzsäure hinzu, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (BRUNNER, M. 14, 124). Zur Reinigung stellt man das Bleisalz dar. — Triklone (BECKE, M. 14, 125) Täfelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 64—70°. Verliert bei 60° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 115—116° (Br.). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser). —  $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser).

6) \* $\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanol(4)-Säure(1)  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 747). Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Na-Malonester und Äthylenoxid in Alkohol (TRAUBE, LEHMANN, B. 32, 720). — Na-Salz. Krystallinische Masse aus Alkohol. Sehr hygroskopisch.

7) \*Itamalsäure, 2-Methylsäure-Butanol(1)-Säure(4)  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 747). \*Anhydrid, Paraconsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{O} \end{array}$  (S. 748). B. Durch sehr langes Erwärmen von Aconsäure (Hptw. Bd. 1, S. 729 und Spl. dazu) mit Zinkstaub und Eisessig (REITTER, B. 31, 2723).

8) \*Citramalsäure,  $\alpha$ -Methyläpfelsäure, 2-Methyl-Butanol(2)-Disäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . a) \*Racemische Säure (S. 748). B. { . . . (CARIUS, . . . ; MORAWSKI, . . . ) }; PIUTTI, B. 31, 2050. { . . . (MICHAEL, DEMARCAZ, MORRIS) }; vgl. MARCKWALD, AXELROD, B. 32, 713. Bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Methylasparaginsäure (PIUTTI, B. 31, 2046). Entsteht neben Methacrylsäure aus der entsprechenden Brombrenzweinsäure durch überschüssige Soda (SSEMENOW, Z. 31, 289; C. 1899 I, 1205). — Glasglänzende, abgestumpfte Rhomböder (SCACCHI) aus Essigester. Schmelzpt.: 115—117°. Optisch inactiv. Zerfließt an der Luft. Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol, Petroleumäther, sonst leicht löslich. Lässt sich mittels der Brucinsalze in die d- und l-Salze spalten (M., A.).

\*3-Chlorcitramalsäure, 3-Chlor-2-Methyl-Butanol(2)-Disäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{Cl} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 749). B. { Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure (GOTTLIEB, A. 160, 101; MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 385; } vgl. SWARTS, J. 1873, 582 }.

b) d-Säure. B. Durch Spaltung der racemischen Säure mittels der Brucinsalze (MARCKWALD, AXELROD, B. 32, 713). — Krystallinische Masse. Schmelzpt.: 95°. Sehr zerfließlich.  $[\alpha]_D^{14}$  in wässriger Lösung = +34,67° für  $p = 74,2$ , = 27,50° für  $p = 26,5$ , = 25,59° für  $p = 4,04$ . Das saure Brucinsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem sehr wenig löslich. Ueber das Drehungsvermögen des Na-Salzes vgl. M., Ax.

9) \* $\beta$ -Methyläpfelsäure, 2-Methyl-Butanol(3)-Disäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 749). Monokline (SCACCHI) { Prismen aus Essigester }; an der Luft etwas zerfließlich (PIUTTI, B. 31, 2049).

#### 4. \* Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (S. 750—753).

1) \* $\alpha$ -Methoxyglutarsäure, 2-Methyl-Pentanol(2)-Disäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 750). B. Das Anhydrid entsteht durch Kochen von 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (KIPPING, Soc. 67, 352) mit verdünnter Salpetersäure.

5) \* $\gamma$ -Oxypropylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 751). B. Das Anhydrid entsteht bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von 1 Thl. 4-Brompropylmalonsäure (S. 294) mit 10—12 Thln. Wasser (MARBURG, A. 294, 122), ferner beim Kochen von Methylvinaconsäure (S. 330) mit Schwefelsäure(1:1) (M., A. 294, 125). —  $\text{Ba}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser. Krystallisiert aus übersättigter Lösung mit  $2\text{H}_2\text{O}$ .

\*Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO} \end{array}$  (S. 751). Erstarrt nicht bei  $-15^\circ$  (MARBURG). — \* $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2$ . Leicht löslich in kaltem; etwas schwerer in warmem Wasser. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser.

6) \*Methylitamalsäure, 3-Methylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 751).

\*Anhydrid (Methylparaconsäure)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2 \end{array}$  (S. 751). Darst. Man trägt, unter Umschütteln und anfangs unter Kühlung, 3 Mol.-Gew. Natrium-

amalgam von 4% in 25 g Acetobernsteinsäure, verdünnt mit dem gleichen Vol. Alkohol und etwas Wasser, ein, unter jeweiligem Zusatz von Wasser und partiellem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure (FITTING, SPENZER, A. 283, 68). Die mit  $H_2SO_4$  neutralisierte und filtrirte Lösung wird eingedampft, vom  $Na_2SO_4$  abgessogen, dann mit  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Aether extrahirt.

\* **Dichlormethylparaconsäure**  $C_6H_6O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$  (S. 752).  
Liefert durch Erhitzen mit Barytwasser Monochlordiparaconsäure  $C_6H_5O_4Cl$  (s. u.) (MYERS, Soc. 71, 614).

**Monochlordiparaconsäure**  $C_6H_5O_4Cl$ . B. Durch Erhitzung von Dichlormethylparaconsäure mit Barytwasser auf dem Wasserbade  $2C_6H_5O_4Cl_2 = C_6H_5O_4Cl + 3HCl + 3CO_2$  (MYERS, Soc. 71, 615). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $220^\circ$  unter Entwicklung von  $CO_2$  und Uebergang in eine tiefrothe Substanz. Löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, löslich unter  $CO_2$ -Entwicklung in Sodalösung. — Ca.  $(C_6H_5O_4Cl)_2 + 4H_2O$ . Lange, weisse Nadeln, die an der Luft gelb werden. Verliert 3 Mol. Wasser bei  $100^\circ$ , das vierte bei  $130^\circ$ . —  $Ba(C_6H_5O_4Cl)_2 + 4H_2O$ . Verliert 3 Mol. Wasser bei  $100^\circ$ , das vierte bei  $140^\circ$ .

**Säure**  $C_6H_{12}O_4$  (?). B. Durch Behandlung der Monochlordiparaconsäure in Wasser mit Natriumamalgam (MYERS, Soc. 71, 616). — Schmelzpt.:  $36-37^\circ$ . Löslich in Aether und  $CS_2$ . Oxydirt sich sehr leicht an der Luft und wird dadurch unlöslich in Aether und  $CS_2$ .

9) \*  **$\alpha$ -Oxydipinsäure, Hexanol(2)-Disäure**  $CO_2H \cdot C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (S. 752).  
B. Aus  $\alpha$ -Bromdipinsäure und Kalilauge (INCE, Soc. 67, 159). — Schmelzpt.:  $151^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

12)  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure, 2-Aethyl-Butanol(2)-Disäure**  $CO_2H \cdot C(OH, C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Aethylacrylsäure) (SSEMENOW, Z. 31, 283; C. 1899 I, 1205). — Kurze Prismen aus Aether. Schmelzpt.:  $131-133^\circ$ . —  $Ca \cdot C_6H_8O_5 + 2H_2O$ .

13)  **$\beta$ -Dimethyläpfelsäure, 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-Disäure**  $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 12-stdg. Stehen der Lösungen der Glyoxyloisobuttersäure bzw. des Lactons der Dioxacyldimethylelessigsäure (S. 318) in verdünnter, eiskalter Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, B. 30, 860):  $OHC \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COONa + NaOH = NaOOC \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COONa$ . — Aus asymm. Dimethylbrombernsteinsäure beim Kochen mit Barytwasser (BAEYER, VILGIGER, B. 30, 1957). — Beim Erwärmen ihres Lactons (s. u.) mit Alkalien oder Eindampfen mit Salzsäure (B., V.). — Zu Krusten vereinigte Prismen aus Essigester. Schmelzpt.:  $129-131^\circ$ . Leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht in Essigester und Aether; sehr wenig in Benzol und  $CHCl_3$ . Konnte durch Erhitzen oder durch wasserentziehende Mittel nicht in ihr Lacton verwandelt werden. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein Syrup, der durch Eindampfen mit Wasser in Acetyl-Dimethyläpfelsäure (Krystalle. Schmelzpt.:  $140^\circ$ ) sich verwandelt. —  $Ag_2 \cdot C_6H_8O_5$ . Nadelchen aus Wasser. Schwer löslich in heissem Wasser.

**$\beta$ -Lacton der Dimethyläpfelsäure**  $C_6H_8O_4 + H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_2C-CH \cdot CO_2H \\ CO \cdot O \end{matrix}$ . B. Bei der Einwirkung von  $Ag_2O$  auf die eisgekühlte wässrige Lösung der asymm. Dimethylbrombernsteinsäure (BAEYER, VILGIGER, B. 30, 1955). — Rhombische Tafeln aus Alkohol und Benzol. Schmelzpt.:  $54-55^\circ$ . Giebt im Vacuum bei  $45^\circ$  das Krystallwasser, ohne zu schmelzen, ab, nimmt dasselbe an der Luft aber rasch wieder auf. Schmelzpt. des wasserfreien Lactons  $45-47^\circ$ . Zerfliesslich in Aether und Essigester. Sehr leicht löslich in Wasser; sehr wenig in Benzol und Ligroin. Verhält sich bei der Titration in der Kälte als einbasische, in der Wärme als zweibasische Säure. Beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen spaltet das Lacton keine Kohlensäure ab. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht zunächst das Krystallwasser über, dann folgt bei  $250-260^\circ$  eine dickliche Flüssigkeit, die nach Entfernung geringer Mengen flüchtiger Säuren allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet sich sofort, beim Eindampfen mit Salzsäure langsam asymm. Dimethyläpfelsäure.

14)  **$\omega$ -Oxypropylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(5)-Säure(1)**  $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**$\omega$ -Methoxypropylmalonsäurediäthylester**  $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3O) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen von  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -Methoxypropan mit Malonester und Na-Alkoholat in Alkohol (GRANGER, B. 30, 1059). — Oel. Kp:  $254-258^\circ$ . Riecht obstähnlich.

**$\omega$ -Aethoxypropylmalonsäurediäthylester**  $C_{12}H_{22}O_5 = (C_2H_5O) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .

B. Aus Natriummalonsäureester und  $\gamma$ -Brompropyläthyläther (NOYES, *Am.* **19**, 778). — Farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit. Kp: 273°. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,016.

15) **Propyltartronsäure, 2-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(I)** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. B. Bei 6-stdg. Kochen von 1 Thl. des aus Dibutylridcyanid entstehenden Amids mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. absolutem Alkohol (BRUNNER, *M.* **15**, 753). — Monokline (GRABER, *M.* **15**, 754) Tafeln. Schmelzpz.: 52° bis 56°. Schmelzpz.: 122° (wasserfrei, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei auch löslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO<sub>2</sub> und  $\alpha$ -Oxyvaleriansäure. — Pb.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>. Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Aeusserst schwer löslich in Wasser.

16) **Isopropyltartronsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Butanol(3)-Säure(A)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(OH)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° von bimerem Isobutylameisensäureamid mit Salzsäure (D: 1,1) (BRUNNER, *M.* **15**, 766). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmelzpz.: 149° (unter Gasentwicklung). — Cu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (bei 100°). Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). — Ag<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Wird beim Stehen krystallinisch.

17) **Oxyäthylisobornsteinsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butanol(4)-Säure(I)** OH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Siehe das Anhydrid (MARBURG, *A.* **294**, 108). — Ba.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Perlmutterglänzende Blättchen. — Äg.Ä. Amorpher Niederschlag. Fällt in der Wärme krystallinisch aus.

Anhydrid,  $\alpha$ -Methylbutyrolacton- $\alpha$ -Carbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H.  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$

B. Der Aethylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen auf 210° von  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäurediäthylester (MARBURG, *A.* **294**, 106). Bei mehrstgd. Erhitzen von  $\gamma$ -Chloräthylisobornsteinsäureester auf 265° (M.). Beim Verseifen von  $\gamma$ -Brom- (oder Chlor)-Aethylisobornsteinsäurediäthylester mit 1,5 Mol.-Gew. Ba(OH)<sub>2</sub> (M.). — Grosse, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzpz.: 98°. Löslich in ca. 2 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>, fast unlöslich in kaltem Benzol und in CS<sub>2</sub>. Zerfällt bei 140° in CO<sub>2</sub> und  $\alpha$ -Methylbutyrolacton. — Ca(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sammetglänzende Nadelchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100°. — Ba<sub>2</sub>.Ä + 4 H<sub>2</sub>O. Krystallkrusten. Zersetzt sich bei 100°. — Äg.Ä. Voluminöser Niederschlag. Spiesse (aus heissem Wasser).

Aethylester C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erstarbt nicht bei -18°. Kp<sub>755</sub>: 262-263° (i. D.). D<sub>4</sub><sup>4</sup>: 1,1539. D<sub>19</sub><sup>19</sup>: 1,1366 (MARBURG).

## 5. \* Säuren C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (S. 753-755).

1) **\*Aethylitaminsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(4)-Säure(I)** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 753).

Aethylester des \*Anhydrids, Aethylparaconsäure-Aethylester C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>.  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$

CH.CH(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>. B. Aethylparaconsäure wird in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt (FITZIG, GLASER, *A.* **304**, 178). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp: 278-279°. Giebt mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Aethylitaconsäure (S. 331).

4) **\*Diaterebinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 753). B. Aus Terpenylsäure (S. 366) mit KMnO<sub>4</sub>-Lösung (VON 5%) (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 933).



\*Anhydrid (Terebinsäure) C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub> (S. 754). B. Sulfoisopropylbernsteinsäure zerfällt beim Erhitzen im Vacuum auf 160-170° in Terebinsäure, SO<sub>2</sub> und Wasser (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 2047). — Durch Oxydation von Methoäthylheptanonolid (S. 312) (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 935, 2622). — Entsteht neben Oxalsäure und Terpenylsäure bei 3-4-stdg., gelindem Sieden von Homoterpenoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) mit roher conc. Salpetersäure (BAEYER, *B.* **29**, 2789). — Bei 7-8-stdg. Erhitzen auf 100° von cis- oder trans-Caronsäure (S. 335) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (B., *B.* **29**, 2799). — Entsteht neben Isocamphoronsäure u. s. w. bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch, oder von 1-Pinonsäure (S. 261) mit CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (TIEMANN, *B.* **29**, 3018, 3026). Bei der Oxydation der öligen Pinonsäure (S. 262) mit verdünnter Salpetersäure oder neben anderen Säuren mit CrO<sub>3</sub> (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1346). — Beim Erhitzen von Dimethylitaconsäure (S. 334) mit verdünnter Schwefelsäure (FITZIG, PETKOW, *A.* **304**, 220). — Darst. Man versetzt ein mol. Gemenge

von Aceton und Brombernsteinsäureester mit Zinkkupfer (gleiches Gewicht, wie das des Esters), lässt 12 Stunden ruhig, weitere 12 Stunden unter zeitweisem Schütteln bei gleichzeitiger Kühlung stehen, schüttelt dann heftig mit verdünnter Schwefelsäure durch und extrahirt nach 24 Stunden mit Aether; der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wird mit wässriger Kalilauge verseift. Aus dem durch Zersetzen der K-Salze erhaltenen Säuregemenge wird die Terebinsäure mittels des in siedendem Wasser löslichen Baryum-Salzes gereinigt (BLAISE, *C. r.* 126, 349). Die Lösung von 10 g Isopropylbernsteinsäure in 150 cm Wasser wird zu 40 g Kaliumbichromat und 55 g Schwefelsäure gegeben und 56 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (LAWRENCE, *Soc.* 75, 531). Durch Oxydation von Methoäthylheptanonolid mit überschüssiger Salpetersäure (M., T.). Man dampft das Product wiederholt mit Wasser ein, krystallisirt den Rückstand schliesslich aus Essigester um. —  $D^{24}_D$ : 0,81548. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 139.

6) \***Isopropyläpfelsäure, Oxypimelinsäure** von Schleicher (*A.* 267, 132) (*S.* 755). Die Säure hat, falls ihr überhaupt die Zusammensetzung  $C_7H_{12}O_5$  zukommt, wahrscheinlich die Constitution  $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$  (SEMENOW, *Ж.* 31, 286; *C.* 1899 I, 1205).

*S.* 755, *Z.* 8 v. u. statt: „ $C_7H_5BrO_5$ “ lies: „ $C_7H_6BrO_6$ “.

9) **Heptanoldisäure, Oxypimelinsäure**  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$  (?). *B.* In Form von Salzen durch Aufspaltung der Lactonsäure aus Piperylendicarbonsäure (s. u.) (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1553). Nur in den Salzen beständig. Das Natriumsalz giebt mit  $CuSO_4$ ,  $Zn(C_6H_5O_2)_2$ ,  $CdSO_4$  in der Kälte keine, in der Hitze flockige, krystallinische Niederschläge. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ . Flockiger, lichtbeständiger Niederschlag, etwas löslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser.

Anhydrid, Lactonsäure  $C_7H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COO?$ . *B.* Aus Piperylendicarbonsäure (*S.* 348) durch Jodwasserstoffsäure ( $D: 1,7$ ) bei  $170-180^\circ$  (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1551). — Büschel glänzender Nadeln aus Benzol. Schmelzpt.:  $82,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich in heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. *K.* 0,00272 (ROTHMUND, *B.* 31, 1552). Lässt sich unzersetzt verflüchtigen; bleibt leicht überschmolzen; wird von Acetylchlorid und von  $KMnO_4$  in Sodalösung nicht verändert; wird durch Natron in der Hitze aufgespalten zur Oxypimelinsäure. — Silbersalz, in Wasser leicht löslich.

10)  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Methyl-Adipinsäure, 2-Methyl-Hexanol(2)-Disäure**  $C_7H_{12}O_5 = CH_3.C(OH)(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$ . *B.* Bei der Verseifung des durch Anlagerung von HCN an Acetobuttersäure erhaltenen Oxynitriles mit Salzsäure (FICHTER, LANGGUTH, *B.* 30, 2051). — Nadeldrusen aus Aether-Petroleumäther. Schmelzpt.:  $92^\circ$ . Geht beim längeren Erhitzen auf  $100^\circ$  in die sehr hygroskopische und unbeständige Capro- $\delta$ -Lacton- $\delta$ -Carbonsäure über. Liefert bei der Destillation zu gleichen Theilen  $\gamma\delta$ - und  $\delta\epsilon$ -Hexensäure und eine zweibasische ungesättigte Säure  $C_7H_{10}O_4$ . — Die Erdalkalisalze sind sehr leicht löslich und amorph; das  $Ag$ -Salz ist ein amorpher Niederschlag.

11)  **$\beta$ -Oxy- $\beta$ -Methyladipinsäure, 3-Methyl-Hexanol(3)-Disäure**  $CO_2H.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) und Natronlauge (SEMMLER, *B.* 25, 3517). —  $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ . Niederschlag.

Anhydrid,  $\gamma$ -Valerolacton- $\gamma$ -Essigsäure  $C_7H_{10}O_4 = CO.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH_2$   
 $\begin{array}{c} \text{L} \quad \text{O} \quad \text{J} \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$   
 $CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 3-Methyladipinsäure mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung (SEMMLER, *B.* 25, 3516). — Krystallmasse. Schmelzpt.:  $60-65^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt.

12)  **$\alpha$ -Oxäthyl-Glutarsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(2)-Säure(6)**  $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetoglutarsäureester, gelöst in 1 Thl. Alkohol, und 1 At.-Gew. Natrium als Amalgam (FICHTER, *B.* 29, 2368). Man versetzt nochmals mit der gleichen Menge Natriumamalgam, neutralisirt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand auf  $120^\circ$  erhitzt, wobei das Anhydrid zurückbleibt. —  $Ca.C_7H_{10}O_5$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A.$  Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.A.$  Flockiger Niederschlag.

Anhydrid,  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -Carbonsäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2$   
 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$   
 (bei  $120-125^\circ$ ). Täfelchen (aus absoluten Aether und Ligroin). Schmelzpt.:  $107-108^\circ$  (FICHTER). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Zerfliesst an feuchter Luft, dabei theilweise in die Oxyssäure übergehend. Liefert bei der trockenen Destillation  $\gamma\delta$ -Hexensäure und  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure (FICHTER, EGGERT, *B.* 31, 1998).

Aethylester  $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2$ . Farbloses Oel.  $K_{13-14}$ :



165—166°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat in das Na-Salz der Äthylidenglutarestersäure (S. 333) übergeführt (FICHTER, EGGERT).

13)  $\beta$ -Oxyäthyl-Glutarsäure, 3-Aethylsäure-Pentanol(4)-Säure(1)  $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 300 g Natriumamalgam in 5 g  $\beta$ -Acetylglutarsäureanhydrid, vertheilt in 50 g Wasser (EMERY, A. 295, 124). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei das Anhydrid übergeht.

Anhydrid  $C_7H_{10}O_4 = CH_3.CH-CH.CH_2.CO_2H$ . Nadelchen. Schmelzpz.: 79°.  $K_{20}$ :



225°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , unlöslich in  $CS_2$ . — Ag. $C_7H_9O_4$ . Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser.

14)  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäure, 2,2-Dimethyl-Pentanol(3)-Disäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ .

2,2-Dimethyl-4-Chlor-Pentanol(3)-Disäure-Diäthylester  $C_{11}H_{19}O_5Cl = C_2H_5O_2C.C(CH_3)_2.CH(OH).CHCl.CO_2C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung des  $\gamma$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylesters (LAWRENCE, Soc. 75, 418). — Oel.  $K_{40}$ : 148—150°. Giebt beim Erhitzen mit HCl das Lacton der Dimethyldioxyglutarsäure und bei der Reduction mit HJ das Lacton der Dimethyloxyglutarsäure.

15)  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -Oxyglutarsäure, 2,2-Dimethyl-Pentanol(4)-Disäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$ .

Anhydrid  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C.CH.CH_2.C(CH_3)_2$ . B. Durch mehrstdg. Erhitzen des Lactons



der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta\gamma$ -Dioxyglutarsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (CONRAD, GAST, B. 32, 144; LAWRENCE, Soc. 75, 421). Daneben entsteht eine Säure vom Schmelzpz.: 176°. — Prismen. Schmelzpz.: 153° (C., G.); 152° (L.). — Ba( $C_7H_9O_4$ ).

Methylester des Anhydrids  $C_8H_{12}O_4 = C_7H_9O_4.CH_3$ . Krystalle aus Benzol. Schmelzpz.: 96° (L.).

16)  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -Oxyglutarsäure, 3,3-Dimethyl-Pentanol(2)-Disäure  $CO_2H.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ .

Anhydrid  $C_7H_{10}O_4 = CO_2H.CH.C(CH_3)_2.CH_2$ . B. Durch Kochen des sauren Esters der



Bromdimethylglutarsäure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 56). — Schmelzpz.: 112°. Leicht löslich in Aether, Aceton und heissen Benzol, ziemlich in Chloroform, sehr wenig in Petroleumäther.

17)  $\alpha\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -Oxyglutarsäure, 2,3-Dimethylpentanol(2)-Disäure  $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).C(OH,CH_3).CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht beim Eintröpfeln von Salzsäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus  $\beta$ -Methylävlinsäureester und KCN (MONTMARTINI, G. 26 II, 280). Man lässt 24 Stunden stehen und fällt dann durch Wasser das Nitril, welches man durch Alkohol + HCl verseift. — Wird von HJ zu  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure reducirt.

18) 2,4-Dimethylpentanol(3)-Disäure,  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäure  $CO_2H.CH(CH_3).CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, eines Gemisches aus 100 g Brompropionsäureester und 20 g Ameisensäureester in trockenes Zink (REFORMATSKY, B. 28, 3263; *J. Ch.* 30, 453; C. 1898 II, 886). Man lässt 3 Tage stehen. Bei der Verseifung des Esters entstehen zwei Modificationen der  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäure.

a) *Flüssige Modification*. Giebt beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  Dimethylglutaconsäure, mit Acetylchlorid Krystalle vom Schmelzpz. 132,5°. Bei der Verseifung der letzteren mit Wasser erhält man grosse Krystalle vom Schmelzpz. 82,5—83,5°.

b) *Feste Modification*. Kleine Nadeln (aus Aceton). Scheidet sich aus Lösungen syrupartig aus. Schmelzpz.: 136—137°. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton, Ameisenester, schwer in  $CS_2$ , Benzol, Ligroin und  $CHCl_3$ . Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0108 (SZYSZKOWSKI, *J. Ch.* 28, 672; *Ph. Ch.* 22, 179; REFORMATSKY, B. 28, 3264). K: 0,0122 (MICHAILLENKO). Durch Einwirkung von HJ entsteht Dimethylglutarsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure die Dimethylglutaconsäure. — Ca. $C_7H_{10}O_5$ . — Na. $C_7H_{10}O_5$ . — Ba. $C_7H_{10}O_5$  + 1,2  $H_2O$ . — Ag. $C_7H_{10}O_5$ .

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = C_7H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . Oel vom  $K_p$ : 270—271° (R.).

Acetylderivat  $C_9H_{14}O_6 = CO_2H.CH(CH_3).CH(OC_2H_5O).CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Aus dem Acetylanhydrid (s. u.) durch Einwirkung von kaltem Wasser (R.). — Schmelzp.: 120—121°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Aether und Chloroform. *K*: 0,0200 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 22, 174). —  $Ba.C_9H_{13}O_6 + 3H_2O$ .

Acetylanhydrid  $C_9H_{12}O_5 = CO.CH(CH_3).CH(OC_2H_5O).CH(CH_3).CO$ . *B.* Aus der Säure vom Schmelzp.: 136—137° mit Acetylchlorid (R.). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Benzol.

19) *α-Propyl-α-Oxybernsteinsäure, 3-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(1)*  $CH_3.CH_2.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus Brompropylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Propylacrylsäure) (SSEMENOW, *J.* 31, 285; *C.* 1899 I, 1205. — Fadenförmige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. —  $Ca.C_7H_{10}O_5 + 2H_2O$ .

20) *α-Isopropyl-α-Oxybernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(3)-Säure(5)*  $(CH_3)_2CH.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus Bromisopropylbernsteinsäure und überschüssiger Soda (neben Isopropylacrylsäure und Dimethylitaconsäure) (SSEMENOW, *J.* 31, 286; *C.* 1899 I, 1205). — Rechtwinklige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 165—166°.

21) *Isoditerebinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanol(1)-Säure(5)*  $(OH).CH_2.CH(CH_3).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Ba-Salz entsteht beim Kochen von Isoterebinsäure (s. u.) mit überschüssigem Barythydrat (FITTING, PERKOW, *A.* 304, 240). —  $Ba.C_7H_{10}O_5$ . Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ . Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

Anhydrid, Isoterebinsäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_2.CH(CH_3).CH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Isoterebinsäure (S. 378) wird mit Natriumamalgam unter Durchleiten von  $CO_2$  reducirt (FITTING, PERKOW, *A.* 304, 238). — Balkenförmige Krystalle aus Chloroform-Ligroin. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Basen bilden sich Salze der zweibasischen Oxyssäure  $C_7H_{12}O_5$  (Isoditerebinsäure, s. o.). —  $Ca(C_7H_9O_4)_2 + H_2O$ . Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_9O_4)_2$ . Amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.C_7H_9O_4$ . Warzenförmige Krystalle aus Wasser.

Bromisoterebinsäure  $C_7H_9O_4Br = CH_2.CBr(CH_3).CH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Die Lösung von Dimethylitaconsäure (S. 334) in Aether wird mit der berechneten Menge Brom versetzt (FITTING, PERKOW, *A.* 304, 222). — Glänzende, rhombische (STRUBER) Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Einbasisch. Geht durch Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung in Dimethylitaconsäure über, in alkalischer Lösung entsteht daneben Isoheptodilacton (Spl. zu Bd. I, S. 806). Durch Kochen mit Wasser entsteht Oxyisoterebinsäure (s. ebenda).

22) *Oxytrimethylbernsteinsäure, Trimethylbutanoldisäure*  $CO_2H.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Campholensäure (S. 213) oder Pinonsäure (S. 262) mit überschüssigem  $KMnO_4$  (?) (TIEMANN, *B.* 28, 2173). — *Darst.* 18 g Dimethylacetessigester und 40 g Aether werden mit 9,2 g pulverisirtem Kaliumcyanid versetzt und zu dieser Lösung unter Eiskühlung 11,4 ccm 37%iger Salzsäure allmählich hinzugegeben; nach einwöchentlichem Stehen wird die ätherische Lösung mit der doppelten Menge starker Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann 1 Tag auf dem Wasserbade behandelt (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* 29, 1544; KOMPFA, *B.* 29, 1620; *C.* 1898 II, 1168). — Tafeln (aus Wasser). Kurze, glänzende Prismen (aus Essigester). Schmelzp. bei raschem Erhitzen: 159—160° (A., C.). Der Schmelzpunkt variiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens (ca. 155—160°) und sinkt beim Aufbewahren (K.). Elektrische Leitfähigkeit *K*: 0,08462. Zerfällt gegen 240° in Wasser und das Anhydrid  $C_7H_{10}O_4$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, leicht in Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. —  $Ca.C_7H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag. Erhalten durch Einkochen der wässrigen Lösung. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 100° und fractionirt im Vacuum (KOMPFA, *C.* 1898 II, 1168). — Oel. *Kp*<sub>9</sub>: 122—123°. *D*<sup>15</sup><sub>15</sub>: 1,066.

Anhydrid der Acetyloxxytrimethylbernsteinsäure  $C_9H_{12}O_5 = (CH_3)_2C_2H_3O.C.CO > O$ . *B.* Beim Kochen von Oxytrimethylbernsteinsäure mit Acetyl-

chlorid (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* 29, 1545; KOMPPA, BEREROTH). — Feine Nadeln (aus siedendem Ligroin). Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser und Ligroin.

### 6. \* Säuren $C_9H_{14}O_5$ (S. 755—758).

1) \* *Propylitaminsäure, 3-Methylsäure-Heptanol(4)-Säure(1)*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 755).

O ——— O

\* *Propylparaconsäureäthylester*  $C_{10}H_{16}O_4 = C_3H_7.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2$  (S. 756). Darst.: FITTIG, FICHTLER, *A.* 304, 242. — Kp: 288—289° (unter geringer Zersetzung).

2) \* *Isopropylitaminsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(6)*  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 756).

O ——— O

\* *Anhydrid (Isopropylparaconsäure)*  $C_8H_{12}O_4 = C_3H_7.CH.CH(CO_2H).CH_2$  (S. 756). Zur Reinigung schüttelt man 40 g roher, geschmolzener Säure mit 1 L. kaltem Wasser und dampft die filtrirte Lösung ein (FITTIG, FEURER, *A.* 283, 129). — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure fast quantitativ in Isopropylisoparaconsäure (s. S. 368, Nr. 15) umgelagert (F., THRON, *A.* 304, 281).

*Isopropylparaconsäureäthylester*  $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$ . Schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit. Kp: 282° (FITTIG, BURWELL, *A.* 304, 259).

3) \*  *$\alpha$ -Oxy- $\alpha\alpha'$ -Trimethylglutarsäure, 2, 2, 4-Trimethyl-Pentanol(4)-Di-säure*  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$  (S. 756).

\* *Anhydrid*  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3).CO_2H$  (S. 756). *B.* Man tröpfelt langsam

CO — O

unter Kühlung 6,7 g Salzsäure von 38% in die, mit 5 g gepulvertem KCN versetzte, ätherische Lösung von 10 g Mesitonsäure (S. 245) und giesst die nach 8-tägigem Stehen in der Kälte decantirte, ätherische Lösung in 2—3 Vol. conc. Salzsäure (AUWERS, *A.* 292, 222). Man lässt 8—10 Tage stehen. — Bei der Reduction mit HJ und rothem Phosphor entsteht  $\alpha\alpha\alpha'$ -Trimethylglutarsäure.

4 u. 5) \* *Diaterpensäure, 3-Methoxyethylol(3')-Pentandisäure*  $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2$  (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* 29, 928) (S. 756).

S. 756, Z. 7 v. u. statt: „A. 252“ lies: „A. 259“.

CH<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H

\* *Anhydrid (Terpenylsäure)*  $C_8H_{12}O_4 + x H_2O = \begin{matrix} CO.O.C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2.CH.CH_2.CO_2H \end{matrix} + x H_2O$

(S. 756). *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Terpantriol(1,2,8) (S. 101) und 10 g KOH in 200 g Wasser allmählich mit einer Lösung von 25 g  $KMnO_4$  in 1 L. Wasser (WALLACH, *A.* 277, 118). Beim Erhitzen von Oxyterpenylsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 806) mit conc. Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° (BEST, *B.* 27, 1220). 2,5 g  $\beta$ -Isopropylglutarsäure werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Mischung von 5 g Kaliumbichromat und 6 g  $H_2SO_4$  48 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt (LAWRENCE, *Soe.* 75, 531). Bei der Oxydation von 2-Methoxyethylheptanon(6)-olid(1,3') (S. 312) mit  $KMnO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 1779) oder mit Chromsäure (MAHLA, T., *B.* 29, 2622). Entsteht neben Oxalsäure und wenig Terebinsäure bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 5 g gepulverter Pinoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) in 50 g rauchende Salpetersäure (BAEYER, *B.* 29, 1921). Entsteht neben Oxalsäure und Terebinsäure bei 3—4-stdg. gelindem Sieden von Homoterpenoylameisensäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 778) mit roher conc. Salpetersäure (BAEYER, *B.* 29, 2789). Beim Erwärmen auf 100° von Isocamphoronsäure oder von Anhydroisocamphorocarbonsäure (dargestellt aus Isocamphoronsäure und Acetylchlorid) mit Vitriolöl (TIEMANN, *B.* 29, 2613). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 814) bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch, oder von l-Pinonsäure (S. 261) mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  (T., *B.* 29, 3018, 3026). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 57° (W.). Schmelzp.: 56° (M., T., *B.* 29, 932). Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Terebinsäure (S. 362). Liefert mit Brom und Natronlauge  $CBr_4$ . Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 180—200° zu Isopropylglutarsäure reducirt.

11) \*  *$\alpha$ -Oxyethyladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(7)*  $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$ . *B.* Bei der Reduction von Acetyladipinsäureester mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer, durch Zufügen von HCl möglichst neutral erhaltener Lösung (FICHTER, GULLY, *B.* 30, 2048). — Syrup. Leicht löslich in Wasser,

schwer in Aether. Bei der trockenen Destillation entsteht ein Gemisch von  $\delta\epsilon$ -Heptensäure und Aethylidenadipinsäure —  $Ca.C_8H_{12}O_6$ . —  $Ba.C_8H_{12}O_6$ . In Wasser sehr leicht löslich. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_6$ . Amorphes, lichtempfindliches Pulver.

12)  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -Oxyglutarsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Hexanol(3)-Säure(6)  $(CH_3)_2CH.C(OH,CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Siehe das Anhydrid (FRITIO, WOLFF, *A.* 288, 189). —  $Ca.C_8H_{12}O_6 + 3H_2O$ . Krystalle. Ziemlich schwer löslich. —  $Ba.A_2$  (bei 100°). Amorph. Leichter löslich in kaltem Wasser, als in heissem. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

Anhydrid, Isopropylglutolactonsäure  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH.C(CO_2H).CH_2.CH_2$ .

$$\begin{array}{c} \text{O} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{-----} \end{array}$$

*B.* Man versetzt je 2 g gepulvertes und angefeuchtetes Cyankalium, unter Kühlung, mit der conc. Lösung von 2 g  $\delta$ -Dimethylävlinsäure, tröpfelt nach 2 Stunden unter Kühlung 3 g conc. Salzsäure hinzu und schüttelt nach einiger Zeit mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und erhitzt den Rückstand 5—10 Stunden mit conc. Salzsäure auf 100° (F., W., *A.* 288, 185). Man extrahirt mit Aether, wobei erst die Säure und dann deren Amid in den Aether übergeht. Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt und dieses mit warmem Alkohol gewaschen. — Scheidet sich aus der Lösung zunächst als Syrup aus. Kleine Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca.A_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krusten oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag.A$ . Niederschlag. Kugelige Krystalle (aus Wasser).

13)  $\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -Oxyglutarsäure, 2,2,3-Trimethyl-Pentanol(3)-Disäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.C(OH,CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus dem Ester durch Digestion mit verdünnter Salzsäure (neben Trimethylglutaconsäure) (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1180). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 125°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther.

Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_5 = C_5H_{12}O_2(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (8—10% Ausbeute) oder von Dimethylacetessigester mit Bromessigester (20—25% Ausbeute) (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1178, 1192). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ : 160—170°. Wird durch alkoholisches Kali in Essigsäure und Isobuttersäure gespalten, durch Salzsäure zu Trimethyloxyglutarsäure und Trimethylglutaconsäure verseift.

14)  $\alpha\beta\beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -Oxyglutarsäure, 2,3,3-Trimethyl-Pentanol(4)-Disäure  $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH(OH).CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des Anhydrids  $C_8H_{12}O_4$  (s. u.) mit überschüssiger Kalilauge (BALBIANO, *B.* 28, 1508; *G.* 29 II, 531). — Bei der Abscheidung aus den Salzen geht die Säure in ihr Anhydrid über. —  $Ba.C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Krystallinisches Pulver, fast unlöslich in warmem Wasser. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_6$ . Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid, 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5)  $C_8H_{12}O_4 = CO.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH.CO_2H$  (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2161). *B.* Entsteht neben

$\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäure beim Kochen von BALBIANO's Säure  $C_8H_{12}O_5$  (aus Camphersäure) (*S.* 379) mit Jodwasserstoffsäure ( $Kp$ : 127°) und etwas rothem Phosphor (BALBIANO, *B.* 27, 2136). Man trennt die Säuren durch Kochen ihrer neutralisirten Lösung mit  $CaCl_2$ , wobei nur das Calcium-Salz der Trimethylglutarsäure ausfällt. — Aus  $\alpha$ -Brom- $\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäureanhydrid durch Behandeln mit absolutem Alkohol (*B.*, *R. A. L.* [5] 8 I, 426). — Prismen (aus Essigäther + Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 163—164° (corr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. Beim Kochen mit  $KMnO_4$ -Lösung entsteht Oxalsäure und die Säure  $C_8H_{12}O_5$  von BALBIANO; beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge die Säure  $C_8H_{11}O_5$  (s. o.); bei der Reduction mit HJ 2,3,3-Trimethylpentandisäure. —  $Ca(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Aus Wasser kleine Nadeln. —  $Ba(C_8H_{11}O_4)_2 + 4H_2O$ . Feine Nadeln (*B.*, *G.* 29 II, 528). Kaum löslich in kaltem Wasser. —  $Pb(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Glänzende Nadeln. Löslich in Wasser. Wasserhaltig schmilzt es bei 130—136°; wasserfrei erweicht es bei 168° und schmilzt bei 174°. —  $Ag.C_8H_{11}O_4$ . Lamellen.

4-Brom-2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5)  $C_8H_{11}O_4Br =$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{OC}.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CBr.CO_2H \end{array}$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4)-Säure(5) mit Brom im Einschmelzrohr (BALBIANO, *R. A. L.* [5] 8 I, 424). — Aus Benzol kleine Prismen; bei 120° erweichend, bei 142—145° schmelzend. Giebt das Brom schon bei der Behandlung mit Wasser als HBr ab. Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt Zersetzung in Oxalsäure und eine zweibasische Säure  $C_{13}H_{22}O_4$  bezw.  $C_{12}H_{20}O_4$  vom Schmelzp.: 67—69°.

15) *Oxyisobutyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Hexanol(2)-Säure(6)*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von Isopropylisoparaconsäure (s. u.) mit überschüssigen Basen (FITTIG, BURWELL, A. 304, 277). —  $\text{Ca}_3\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Krystallinisch. Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. —  $\text{Ba}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Weisses, amorphes Pulver. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Käsiges Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Anhydrid, Isopropylisoparaconsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}))_2$ . *B.*



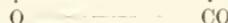
Beim Erwärmen von Isopropylitaconsäure (S. 337) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (FITTIG, BURWELL, A. 304, 277). Durch Oxydation von Isobutylbernsteinsäure mit  $\text{KMnO}_4$  (F., THRON, A. 304, 285). In kleiner Menge durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Bernsteinsäureester (F., TH.). — *Darst.* Durch Erhitzen von Isopropylparaconsäure (S. 366) mit rauchender Salzsäure auf 135—140° (F., TH.). — Grosse, monosymmetrische Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch längeres Sieden entsteht Isopropylitaconsäure neben wenig Isopropylitaconsäure (F., TH.). —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$ . Gummirtartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Feine, weisse Nadeln.

Isopropylisoparaconsäureäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$ . Farblose Flüssigkeit. Kp: 276° (FITTIG, BURWELL, THRON, A. 304, 277, 293). Durch Erhitzen mit Natriumäthylatlösung entsteht eine Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6$ .

Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf Isopropylisoparaconsäureester (FITTIG, THRON, A. 304, 293). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222°. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Enthält 1 Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6)_2$ . Weisses, körniges Pulver. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6)_2$ . Farblose, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6$ . Kleine Blättchen aus Wasser.

16) *Methyläthylitaminsäure, 3-Methylsäure-4-Methyl-Hexanol(4)-Säure(1)*  $(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

Anhydrid,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -Aethyl-Paraconsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 6 g Methyl-Aethyl-



Ationsäure (S. 337) mit 120 Thln. Schwefelsäure (von 50%) (STOBBE, A. 282, 313). Man lässt einige Tage stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in  $\text{CS}_2$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

$\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -Bromoäthyl-Paraconsäure  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$



*B.* Man trägt 5,6 g Brom, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , in eine abgekühlte Lösung von 6 g Methyl-Aethyl-Ationsäure ein und lässt 1 Tag stehen (STOBBE, A. 282, 314). — Monokline (LENK, A. 282, 315) Säulen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in  $\text{CS}_2$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br})_2$ . Amorph. Ausserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

17)  $\beta'$ -Diäthylpfeffelsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanol(2)-Säure(1)  $\text{HO}_2\text{C}\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{H}$ . *Darst.* Man tropft in schwach erwärmten  $\gamma$ -Acetoxy- $\alpha$ -Diäthylacetessigester die äquimolekulare Menge Brom und kocht das ölige Product mehrere Stunden mit Barytwasser (CONRAD, GAST, B. 31, 2955). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 117°. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Sehr wenig löslich.

18) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ . *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (HJELT, B. 29, 1860). —  $\text{Ba}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (bei 110°). Krystallinisch.

Anhydrid, Para-Methylcarbocaprolactonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . *B.* Entsteht neben der Mesosäure (s. Nr. 19) bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Para- oder Meso-Allylmethylbernsteinsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Vol. Wasser) (HJELT, B. 29, 1860). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—141°.

19) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ . *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (HJELT, B. 29, 1860). —  $\text{Ba}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

Anhydrid, Meso-Methylcarbocaprolactonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . *B.* Siehe die Para-Methylcarbocaprolactonsäure, Nr. 18 (HJELT). — Zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzp.: 60—68°. Sehr leicht löslich in Wasser.

20) **3,3-Dimethylsäure-Hexanol(6)** OH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Methyläthersäure CH<sub>3</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Dimethylester C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus 18 g Aethylmalonsäuredimethylester, Natriummethylat (2,3 g Natrium, 30 g CH<sub>3</sub>OH) und 10,8 g 3-Chlorpropylmethyläther CH<sub>3</sub>O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 992). — Flüssig. Kp<sub>43</sub>: 180°. Beim Verseifen entsteht Methyläther-Hexanol(6)-Methylsäure(3).

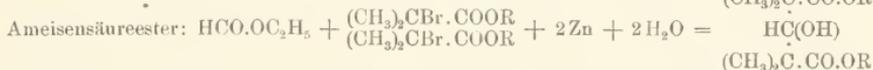
7. \* Säuren C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (S. 758).

2) \* **Isobutylitamsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(4)-Säure(7)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 758).

O — CO

\*Anhydrid, Isobutylparaconsäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.CH.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub> (S. 758). B. Durch Erwärmen von Isobutylitaconsäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (FITTIG, SCHIRMACHER, A. 304, 304). — Liefert bei der Destillation Isobutylitaconsäure, Isobutylcitraconsäure u. a. (F. WEIL, A. 283, 279).

3) **Symmetrische Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure, 2,2,4,4-Tetramethyl-Pentanol(3)-Disäure** CO<sub>2</sub>H.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH(OH).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Der Diäthylester entsteht durch Einwirkung von Zn auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester:



+ Zn(OH)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub> (MICHALENKO, Ж. 30, 466; C. 1898 II, 885; BLAISE, C. r. 126, 1810). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 162—163° (unter Zersetzung) (M.); 169—170° (Bl.). K: 0,0133. Gibt durch Erhitzen mit Jodwasserstoff Tetramethylglutarsäure. — K<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Wasserfrei bei 150—160°. — Ca.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O und Ba.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O (bei 115—120°). — Pb.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Prismen. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>.

Acetylderivat C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.O.CH(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Aus dem Acetylanhydrid (s. u.) mit Wasser (MICHALENKO). — Viereckige Blättchen. Schmelzp.: 158—159°. K: 0,005166. — K<sub>2</sub>.C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Grosse Prismen. Wasserfrei bei 120—130°. — Ba.C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>.

Acetylanhydrid C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.O.CH<C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO>O. B. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Tetramethoxyglutarsäure (BLAISE, MICHALENKO). — Prismen. Schmelzp.: 90° (Bl.); 88—89° (M.). Gibt beim Kochen mit Wasser eine in Prismen (Schmelzp.: 171°) krystallisierende Säure (Bl.). Gibt mit Anilin in Benzol-Lösung eine bei 157° schmelzende Anilsäure, welche beim Erhitzen in ein bei 178° schmelzendes Anil übergeht.

4) **2-Methyl-5-Methylsäure-Heptanol(3)-Säure(7)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Anhydrid, Isobutylisoparaconsäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

O — CO

B. Durch Reduction von Bromisobutylisoparaconsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (FITTIG, ERLBACH, A. 304, 317). Aus Isobutylitaconsäure (S. 339) durch Behandlung mit Schwefelsäure (F., E.). Aus Isobutylitaconsäure (S. 380) durch Reduction mit Natriumamalgam (F., E.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 115°. — Ca(C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadeln aus Wasser. — Ba(C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Krystallinische, hygroskopische Masse. — Ag.C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>. Gekrümmte Säulchen aus heissem Wasser.

Bromisobutylisoparaconsäure C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CHBr.CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

O — CO

B. Entsteht bei der Addition von Brom an Isobutylitaconsäure neben dem Dibromid der letzteren (FITTIG, ERLBACH, A. 304, 316). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Aether. Geht in alkalischer Lösung in Isobutylitaconsäure über; durch Kochen mit Wasser entsteht daneben Isononodilacton (S. 403).

5) **Säure** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. B. Bei vorsichtiger Oxydation von 3-Methoxyethyl-Heptanon(6)-olid(1,3<sup>1</sup>) (S. 304) mit NaBrO (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1779). — Ag<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>.

6) **3-Methoxyethylol(3<sup>1</sup>)-Hexandisäure** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Anhydrid, Homoterpenylsäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<O.CO.CH<sub>2</sub>>.CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B.

Beim Eintragen während  $\frac{1}{4}$  Stunde von 25 g  $\text{PbO}_2$  in die mit 25 ccm Schwefelsäure (von 25%) versetzte und auf 100° erwärmte Lösung von 5 g Homoterpenoylameisensäure (S. 387) in 200 ccm Wasser (BAEYER, B. 29, 1919). Beim Erwärmen von Homoterpenoylameisensäure mit rauchender Salpetersäure auf 60° (B.). Beim Eintropfeln unter Kühlung von 1 Thl. Nopinon  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  in 10 Thle. rauchende Salpetersäure (BAEYER, VILGIGER, B. 29, 1928). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100—102°. Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

### 8. \* Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (S. 758—759).

3) *Orysebaccinsäure, Dekanol(2)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_7\text{H}_{14}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Bromsebaccinsäure (dem öligen Nebenproduct von der Darstellung der 2,9-Dibromsebaccinsäure) mit Natronlauge entstehen zwei Orysebaccinsäuren (WEGER, B. 27, 1216).

a) *Oel*. Leicht löslich in absolutem Alkohol und wasserhaltigem Aether, unlöslich in Wasser.  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu Korksäure und Oxalsäure.

b) *Krusten* (aus Wasser). Schmelzp.: 116°.  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu Korksäure und Oxalsäure.

4) *3,4,4-Trimethyl-Heptanol(2)-Disäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5(?) = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von  $\beta$ -Campholen-säure (S. 213) mit  $\text{KMnO}_4$  als Syrup erhalten (TIEMANN, B. 30, 249). — Giebt bei der Destillation für sich oder mit Wasserdampf sehr leicht Isocampherphoron.

5)  *$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -Methyladipinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(3)-Säure(7)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von Carvenon mit  $\text{KMnO}_4$  (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2893). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136—137°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die einbasische Lactonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (s. u.), bei der Oxydation in 2,6-Dimethyl-Heptanon(5)-Säure(1) über. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5.\text{Ag}_2$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

Anhydrid, Lactonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).(\text{CH}_2)_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{O}$ .

Schmelzp.: ca. 100° (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2894).

6)  *$\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -Methyl- $\alpha'$ -Oxyglutarsäure, 2,6-Dimethyl-4-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(1)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Behandlung von Isobutylhydroxycyanvaleriansäure (aus  $\alpha$ -Isobutylävinulsäure [S. 249] und  $\text{HCN}$ ) mit alkoholischer Salzsäure und Verseifung des so entstandenen Lactonesters mit Kalilauge (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 55). — Krystalle. Schmelzp.: 134° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser unter Lactonbildung, schwer in heissem Benzol und Petroleumäther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht Isobutylbersteinsäure. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Weisser, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl in Aether (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 55). — Farbloses Oel. Geht bei der Destillation in den Aethylester der Lactonsäure über.

Anhydrid, Lactonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus



der Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 58). — Prismen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Benzol, Petroleumäther und Wasser. Wird aus der Lösung in kalten Alkalien durch Säuren unverändert gefällt, nach der Erwärmung der Lösungen fällt die zweibasische Oxyssäure.

Aethylester der Lactonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf die alkoholische Lösung von Isobutylhydroxycyanvaleriansäure (B., P., Soc. 73, 55). Aus dem Aethylester der Isobutylmethoxyglutarsäure durch Destillation oder Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  (B., P.). — Oel von schwachem Geruch.  $\text{Kp}_{17}$ : 168°.  $\text{Kp}_{760}$ : 290°.

7) *Lactonsäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})).\text{CH}_2.\text{CH}_2(?)$  von FITTIG und BRONNERT (A. 282, 352) s. S. 320.



8)  *$\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -Methyl- $\alpha'$ -Oxybersteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(2)-Säure(1)*  $\text{C}_9\text{H}_{17}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Verseifung ihres Imids, welches aus Isoamylacetessigester durch folgeteigester Anlagerung von  $\text{HCN}$  und Behandlung mit alkoholischer Salzsäure entsteht (AUDEN, PERKIN, ROSE, Soc. 75, 915). — Krystalle. Schmelzp.: 66°. Giebt bei der trockenen Destillation Methylisoamylmaleinsäureanhydrid. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

9. \* Säuren  $C_{11}H_{20}O_5$  (S. 759).

1) \* *Hexitamalsäure*, 3-Methylsäure-Dekanol(4)-Säure(1)  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 759).



\*Anhydrid (Hexylparaconsäure)  $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{13} \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$  (S. 759).  
B. Aus Hexylitaconsäure (S. 346) durch Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (FITTING, HÖFFCKEN, A. 304, 334).

Hexylparaconsäureäthylester  $C_{13}H_{22}O_4 = C_{11}H_{17}O_4 \cdot C_2H_5$ . Oelige Flüssigkeit. Kp.: 325—326°. Unlöslich in Wasser (FITTING, HÖFFCKEN, A. 304, 326).

2) 3-Methylsäure-Dekanol(5)-Säure(1)  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Salze entstehen beim Kochen von Hexylisoparaconsäure (s. u.) mit überschüssigen Basen (FITTING, STUBER, A. 305, 9). —  $Ca \cdot C_{11}H_{18}O_5$ . Weisse Blättchen. —  $Ba \cdot C_{11}H_{18}O_5$ . Kleine Blättchen oder Schüppchen.

Anhydrid, Hexylisoparaconsäure  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .



B. Durch Reduction von Bromhexylisoparaconsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (FITTING, STUBER, A. 305, 8). — Glänzende Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ca(C_{11}H_{17}O_4)_2$ . Fächerartig gruppierte Nadelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ag \cdot C_{11}H_{17}O_4$ . Lichtempfindlicher Niederschlag.

Bromhexylisoparaconsäure  $C_{11}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B.



Aus Hexylitaconsäure (S. 347) und Brom in Chloroform-Lösung (FITTING, STUBER, A. 305, 5). — Nadeln aus  $CS_2$ , Aceton oder Wasser. Schmelzp.: 135—136° (aus Wasser: Schmelzp.: 145—146° bei gleicher Zusammensetzung). Beim Stehen in alkalischer Lösung entstehen Hexylisaconsäure (S. 384) und eine Säure  $C_{11}H_{18}O_5$ , beim Kochen mit Wasser Hexylisaconsäure und Undekodilacton (S. 403).

II. \* *Isocapro lactoidsäure* (S. 760) ist an dieser Stelle zu streichen; vgl. dagegen *Spl.* zu S. 786: *Diisohexonsäure*.

12. \* *Agaricinsäure*  $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$  (S. 760). Schmelzp.: 141,5—142°. Löst sich bei 15° in 75 Thln. absoluten, in 180 Thln. 90%igem Alkohol (KÖRNER, P. C. H. 38, 84).

12a. *Oxyroccellsäure*  $C_{17}H_{32}O_5$ . V. Neben Erythrin in *Roccella*-Arten (HESSE, J. pr. [2] 57, 259). — Fettig anzufühlende Blättchen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, heissem Eisessig. Schmelzp.: 128°. Beim Erhitzen auf 160° entsteht ihr Anhydrid. Mit  $FeCl_3$  entsteht in alkoholischer Lösung keine Färbung. —  $Ba \cdot C_{17}H_{30}O_5$ . —  $Ag_2 \cdot C_{17}H_{30}O_5$ . Weisser, flockiger Niederschlag.

Anhydrid  $C_{17}H_{30}O_4$ . B. Beim Erhitzen der *Oxyroccellsäure* auf 160—180° (HESSE, J. pr. [2] 57, 260). — Fettglänzende Schuppen. Schmelzp. etwa 82°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Verbindung  $C_{31}H_{62}O_9$ . B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *Oxyroccellsäure* bei 85° (HESSE). — Blättchen. Schmelzp.: 121°. Geht beim Lösen in Kaliumcarbonat sofort wieder in *Oxyroccellsäure* über.

C. \* Säuren  $C_nH_{2n-4}O_5$  (S. 761—772).

Die Ester der Ketonensäuren von der Art des Oxallessigesters zerfallen bei der Destillation in CO und Ester von der Art des Malonsäureesters (WISLICENUS, B. 27, 792; 28, 811):  $C_2H_5O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CO + CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . —  $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CO + C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .

(Vor I) *Oxomalonsäure*, *Propanondisäure*  $C_3H_2O_5 = CO_2H \cdot CO \cdot CO_2H$  s. auch *Meso-oxalsäure*, Hptw. S. 787 u. *Spl. dazu*.

Diäthylester  $C_7H_{10}O_6 = CO(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man übergiesst mesoxal saures Baryum mit absolutem Alkohol, sättigt die Flüssigkeit unter Abkühlen mit trockenem HCl und lässt 3 Tage lang stehen (ANSCHÜTZ, PARLATO, B. 25, 3614). Bei der Destillation von Dioxymalonsäurediäthylester im Vacuum (A., P.). Butandiondisäurediäthylester zerfällt bei der Destillation unter 12 mm in Propanondisäureester, Oxalester und CO (A., PAULY,

B. 27, 1305). — Hellgrünlichgelbes Oel.  $Kp_{14}$ : 100—101°.  $D^{16}$ : 1,1358. Zerfällt an der Luft bei 180° in Oxalester und CO. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu Dioxymalonsäurediäthylester.

### I. \* Säuren $C_4H_4O_5$ (S. 761—762).

1) \* **Oxalessigsäure, Butanondisäure**  $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$  (S. 761) bezw. **Butenoldisäure (Oxymaleinsäure, Oxyfumarsäure)**  $CO_2H.C(OH):CH.CO_2H$ . B. Bei kurzem Kochen von 10 g Aethoxyfumarsäurediäthylester  $C_{10}H_{16}O_5$  mit einer Lösung von 5,2 g KOH in absolutem Alkohol (NEF, A. 276, 230). Man löst die ausgeschiedenen Nadeln in Wasser und extrahiert die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung mit Aether. — Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht 1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3).

S. 761. Z. 27 v. u. statt: „A. 247“ lies: „A. 246“.

Dimethylester  $C_6H_8O_5 = (CO_2.CH_3)_2.CO.CH_2.CO_2.CH_3$ . B. Wie bei dem Diäthylester (WISLICENUS, GROSSMANN, A. 277, 375). — Glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 74—76°.  $Kp_{20}$ : 137°. Siedet an der Luft nicht ganz unzersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tiefroth gefärbt. —  $Na.C_6H_7O_5$ . Nadeln (aus Holzgeist). —  $Cu(C_6H_7O_5)_2$ . Glänzende, grüne Nadelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung).

\*Diäthylester  $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5.O.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5 = C_2H_5.O.CO.CH:C(OH).COOC_2H_5$  (vgl. DRUDE, B. 30, 952) (S. 761). Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310; B. 30, 952. Absorbirt stark elektrische Schwingungen (D).

Zerfällt bei langsamer Destillation an der Luft in CO und Malonsäurediäthylester. Bei raschem und starkem Erhitzen entsteht daneben noch etwas Brenztraubensäureester. — Mit  $NH_3$  entsteht Ammoniakoxalessigsäureester  $C_6H_{15}O_5N$  (s. u.). Die primären und secundären Amine, mit Oxalessigester in trockener, ätherischer Lösung unter Kühlung zusammengebracht, verhalten sich wie  $NH_3$  und geben Additionsproducte, welche sich leicht in die entsprechenden Aminverbindungen des Oxalcitronensäurelactonesters umwandeln. Die tertiären Amine geben keine Additionsproducte, bewirken jedoch die gleiche Umwandlung des Oxalessigesters in Oxalcitronensäurelactonester, mit dem sie dann selbst salzartige Verbindungen eingehen (WISLICENUS, BECKH, A. 295, 341). Ueber Einwirkung von Harnstoff und Guanidin vgl.: MÜLLER, J. pr. [2] 56, 475. — Liefert mit Hydrazinhydrat Pyrazoloncarbonsäureäthylester; mit Hydrazinacetat entsteht Pyrazoloncarbonsäurehydrazid  $CO \begin{matrix} \text{NH.N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2.C.CO.N_2H_3 \end{matrix}$ . Verhält sich gegen Phenylhydrazin wie ein Keton. —

Liefert mit  $PCl_5$  Chlorfumarsäurechlorid. — Aus Natriumoxalessigsäureester und Acetylchlorid entsteht Natriumacetoxalessigsäureester. — Condensation mit Bernsteinäureester, Adipinsäureester, Tricarbaldehydäthylester und Isoallylentetracarbonsäureester: WISLICENUS, SCHWANHÜSER, A. 297, 98. Beim Erhitzen der Natriumverbindung mit Chlorfumarsäureester auf dem Wasserbade entstehen — anscheinend ohne dass der Chlorfumarsäureester in Reaction tritt — zwei isomere Verbindungen  $C_{14}H_{16}O_8$ , deren eine bei 200° unter Zersetzung schmilzt und mit Alkalien blaue Salze giebt, während die andere bei 123° schmilzt und sich in Alkalien farblos löst (RUHEMANN, HEMMY, Soc. 71, 334). — Verbindet sich mit Chloral zu einem öligen Chloralid (SCHIFF, B. 31, 1306). Verbindet sich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Aminoderivaten unter Austritt von Alkohol und Wasser:  $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N \begin{matrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagdown \\ \text{CO.CO} \end{matrix} .CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH + H_2O$ . — Mit Diazobenzolchlorid und etwas Alkali entsteht Formazylameisensäureester  $C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_5$  (Hptw. Bd. IV, S. 1228).

S. 761, Z. 7 v. u. statt: „Aconitoxalsäuretriäthylester“ lies: „Oxalcitronensäurelactonester“.

Ammoniakoxalessigester  $C_6H_{15}O_5N$ . B. Aus Oxalessigester und 1 Mol.-Gew.  $NH_3$  in alkoholischer Lösung (WISLICENUS, BECKH, B. 28, 789; A. 295, 350; MÜLLER, J. pr. [2] 56, 482). Unbeständiges Krystallpulver. Schmilzt bei 83° in  $NH_3$  und das  $NH_3$ -Salz des Oxalcitronensäurelactonesters zerfallend. Leicht löslich in Wasser, mit anfangs neutraler, dann alkalischer Reaction (Dissociation), schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (oder Aether), wie auch beim Stehen, in  $NH_3$  und das  $NH_3$ -Salz des Oxalcitronensäurelactonesters. Giebt mit  $FeCl_3$  intensive Rothfärbung. Giebt mit  $BaCl_2$  in wässriger Lösung Baryumoxalessigester  $(C_6H_{11}O_5)_2Ba$ . Weisse, krystallinische Fällung. Schmelzp.: 205°. — \*  $Na.C_6H_7O_5$  (S. 762). {Entsteht auch aus . . . . Natriumäthylat . . . . (W.)}; vgl. Höchster Farbwerke D.R.P. 43 897; Frdl. I, 218; II, 102.

Methyläthylester  $C_7H_{10}O_5 = (CO_2.C_2H_5)_2.CO.CH_2.CO_2.CH_3$ . B. Das Natriumsalz

entsteht aus Oxalsäurediäthylester mit Essigsäuremethylester, Natriumäthylat u. s. w. (WISLICENUS, GROSSMANN, A. 277, 381). — Oel.  $K_{p_{23}}$ : 130°.  $K_{p_{16}}$ : 124°. —  $Na.C_4H_9O_5$ . Nadelchen (aus Holzgeist). —  $Cu(C_7H_9O_5)_2$ . Kleine, grüne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°.

Diisoamylester  $C_{14}H_{24}O_5 = (CO_2.C_5H_{11})CO.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$ . B. Wie bei dem Diäthylester (WISLICENUS, GROSSMANN, A. 277, 379). — Oel.  $K_{p_{23}}$ : 167°. —  $Na.C_{14}H_{23}O_5$ . Nadelchen (aus Aether). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. —  $Cu(C_{14}H_{23}O_5)_2$ . Grüne, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—85°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

\* Bromoxallessigsäurediäthylester  $C_8H_{11}O_5Br = C_4HBrO_5(C_2H_5)_2$  (S. 762). B. Man versetzt 10,9 g Oxyfumarsäurediäthylesteracetat  $(CO_2.C_2H_5).C(O.C_2H_5O).CH.CO_2.C_2H_5$  (S. 416) bei  $-15^\circ$  mit 8,3 g Brom (NEF, A. 276, 219).

Aethoxymaleinsäure  $C_6H_8O_5 = CO_2H.CH:C(OC_2H_5).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht neben Acetyldicarbonssäurediäthylester beim Versetzen einer Lösung von 60 g Dibrombernsteinsäurediäthylester in 60 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 8,3 g Natrium in absolutem Alkohol (PUM, M. 14, 492). — Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure allmählich zu mikroskopischen Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 144—147°. Außerst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $K.C_6H_7O_5$ . Blätter.

Diäthylester  $C_6H_{10}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure (PUM). — Oel.

Aethoxyfumarsäurediäthylester  $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5.CO_2.CH:C(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von Silberoxallessigsäureester in überschüssiges  $C_2H_5J$  (NEF, A. 276, 227). — Oel.  $K_{p_{16}}$ : 136°.  $D^{20}$ : 1,06. Unlöslich in Natronlauge. Gibt in alkoholischer Lösung mit  $FeCl_3$  keine Färbung. Liefert ein Dibromid.

Oxyfumar-(oder Oxymalein-)säurediäthylesteracetat  $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5.O_2C.CH:C(O.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$  siehe Spl. zu S. 819.

2) *Oxymethylenmalonsäure, Oxyäthylendicarbonsäure, 2-Methylsäure-Propen(2)-ol(3)-Säure(I)*  $CH(OH):C(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Aminoäthylendicarbonsäureester mit Barytwasser (RUEHMANN, MORELL, Soc. 59, 749). Dieselbe Säure scheint beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Dicarboxylglutaconsäureester mit 4 Mol.-Gew. Barythydratlösung (von 10%) zu entstehen (BOLAN, B. 27, 3061). —  $Ba.C_4H_5O_5$  (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R., M.).

Diäthylester  $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5O.CO.C(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Aethoxymethylenmalonsäureester (s. u.) durch alkoholisches Kali bei 0° und Versetzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, HAASE, A. 297, 78). — Farbloses Oel.  $K_p$ : 217—219° (fast ohne Zersetzung).  $K_{p_{12}}$ : 107—109°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in wässrigen Alkalicarbonaten. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310; B. 30, 954. Alkoholische Lösung mit  $FeCl_3$ : dunkelorange. Wird durch Alkalien in Malonsäure und Ameisensäure gespalten. —  $K.C_8H_{11}O_5$ . Farblose Prismen aus heissem Alkohol. —  $Ba(C_8H_{11}O_5)_2$ . Weisse Täfelchen. —  $Cu(C_8H_{11}O_5)_2 + H_2O$ . Hellgrüne Blättchen aus heissem wässrigem Alkohol. Schmelzp.: 119° bezw. wasserfrei Schmelzp.: 138°.

Methoxymethylenmalonsäuredimethylester  $C_7H_{10}O_5 = CH_3O.CO.C(C_2H_5O).CO_2H$ . Farblose Nadelbüschel aus Essigäther-Ligroin. Schmelzp.: 46°.  $K_{p_{20}}$ : 167° (CLAISEN, HAASE, A. 297, 78).

Aethoxymethylenmalonsäurediäthylester  $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäureester,  $CH(OC_2H_5)_2$  und Natriumäthylat (CLAISEN, B. 26, 2731). Durch Kochen (11—12 Stunden) von Malonsäureester (100 g), Orthoameisenäther (93 g), Essigsäureanhydrid (128 g) und Chlorzink (7 g) (CLAISEN, HAASE, A. 297, 75). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 279—281° unter geringer Zersetzung.  $D^{15}$ : 1,0855. Unlöslich in Wasser. Gibt mit conc. wässrigen Ammoniak nach kurzem Schütteln Aminomethylenmalonsäureester. Wird von Wasser kaum, von alkoholischem Kali aber schon in der Kälte zu Oxymethylenmalonsäureester verseift. Gibt mit Hydroxylamin Isoxazonol- $\beta$ -Carbonsäureester (S. 289). Hydrazinhydrat erzeugt Hydrazodimethylen-dimalonsäureester  $[(CO_2.C_2H_5)_2C:CH.NH-]_2$ .

## 2. \* Säuren $C_5H_8O_5$ (S. 762—765).

1) \* *Methyloxallessigsäure, Oxalpropionsäure, Methylbutanondisäure*  $CO_2H.CO.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 762) bezw. *Methylbutenoldisäure, Oxycitra(mesa)con-säure*  $CO_2H.C(OH).C(CH_3).CO_2H$ .

\* Diäthylester  $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5O.CO.C(OH):C(CH_3).CO_2.C_2H_5$  (S. 762) (vgl. DRUDE, B. 30, 952). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310; B. 30, 952. Absorbirt sehr stark elektrische Schwingungen (D). Zerfällt bei der Destillation in

CO und Methylmalonsäureester. Geht bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  in Amidocitraconsäureimid über (WISLICIENUS, KIESERWETTER, *B.* 31, 194).

**Aethoxycitraconsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch 4%ige Kalilauge aus ihrem Ester (s. u.) (LEIGHTON, *Am.* 20, 143). — Oel. —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . — Pb- und Ag-Salz unlöslich, die übrigen Salze leicht löslich.

**Aethoxycitraconsäureäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Natriumäthylat aus Citradibrombrenzweinsäureester (LEIGHTON, *Am.* 20, 145). — Oel.  $\text{Kp}_{15}$ : 140°. Durch 10%ige Schwefelsäure in der Wärme entsteht Propionylameisensäure, durch Natriumäthylat Diäthoxybrenzweinsäureester.

3) \***Oxycitraconsäure**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} (?)$  (*S.* 762). *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäure durch Zersetzung mit einem grossen Sodaüberschuss (10 Mol.-Gew.) (neben  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}_2$ , Brommethacrylsäure und Propionaldehyd) (SSEMENOW, *X.* 31, 296; *C.* 1899 I, 1205).

**Aethoxycitraconsäure** s. oben.

5) \***Acetessigsäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (*S.* 763). \***Diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* . . . Natriumacetessigester . . . Chlorameisensäureester (CLAISEN, . . . , NEF . . .), MICHAEL, *Am.* 14, 487. —  $\text{Kp}_{20}$ : 136°. Neutral. Liefert mit Brom ein unbeständiges Additionsproduct (NEF, *A.* 276, 213).

6) \***Acetylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanon(3)-Säure(1)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (*S.* 763).

**Dimethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$ . Mol. Verbrennungswärme: 753,2 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1029).

\***Diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 763). *B.* Aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, . . . (LANG, . . .; MICHAEL . . .; NEF; MICHAEL, *Am.* 14, 495). —  $\text{Kp}_{17}$ : 120° (M.).  $D_4^{20}$ : 1,1079.  $D_4^{15}$ : 1,0976.  $D_4^{25}$ : 1,0899. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,40 (PERKIN, *Soc.* 65, 826). Berechnungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142.

*S.* 763, Z. 27 v. u. statt: „Acetessigsäureäthylester“ lies: „Kupferacetessigester“ und statt: „Acetylchlorid“ lies: „Chlorameisensäureester.“

**Oxim** des Monoäthylesters  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5}$ . Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148° (HANTZSCH, MIOLATI, *B.* 26, 1691).

7) \***Acetondicarbonsäure, Pentanon(3)-Disäure**  $\text{CO}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{H})_2$  (*S.* 763). *B.* . . . Citronensäure . . . Vitriolöl . . . (v. PECHMANN, *B.* 17, 2543)  $\{D.R.P.$  32 245, *Frdl.* I, 216). *B.* Tritt als intermediäres Product der freiwilligen Zersetzung von Calciumtrisaccharat auf (LUPPMANN, *B.* 26, 3058). — *Darst.* Man erwärmt 500 g gepulverte Citronensäure mit 1000 g rauchender Schwefelsäure (von 15%  $\text{SO}_3$ )  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der CO-Entwicklung, kühlt ab und giebt 500 g Eis zu (JERDAN, *Soc.* 75, 809 Anm.). Man erhält den Aethylester beim Eingiessen der Reactionsproducte aus Citronensäure und Schwefelsäure in stark gekühlten absoluten Alkohol (PINNER, *B.* 28, 280).

Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Brom entsteht Tetrabrom- und Pentabromaceton (LEDERER, *D.R.P.* 98 009; *C.* 1898 II, 742; BERGESIO, SABBATANI, *C.* 1899 I, 596). Durch Behandlung mit Jod in wässriger Lösung bei Gegenwart von HJ bindenden Substanzen entstehen Jodderivate des Acetons (L., *D.R.P.* 95 440; *C.* 1898 I, 811). Beim Kochen der freien Säure mit wässriger Jodsäurelösung entsteht s-Tetrajodaceton (ANGELI, LEVI, *G.* 23 II, 97). — Lässt man mit HCl-Gas gesättigte alkoholische Acetondicarbonsäurelösungen mehrere Wochen stehen, so erhält man, neben 40–50% Acetondicarbonsäurediäthylester, 25–30% Orcinricarbonsäureester.  $\{$ Natrium erzeugt $\}$  aus dem Acetondicarbonsäureester  $\{$ Dioxyphenylessigdicarbonsäureester $\}$  (s. Hptv. Bd. II, S. 2070), bei Gegenwart von etwas Alkohol dagegen den Aethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$  des Lactons der Trioxybenzoylessig-m-Carbonsäure (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2070) (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* 31, 2014). Beide Substanzen entstehen reichlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des Acetondicarbonsäureesters in Gegenwart von geringen Mengen gewisser Metalle oder Metalloxyde (JERDAN, *Soc.* 71, 1106; 75, 809). — Die freie Säure liefert mit Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) Dehydraceticarbonsäure (Spl. zu S. 848). — Condensation mit Natriumäthylat und Bernsteinsäureester: RIMINI, *G.* 26 II, 378; JERDAN, *Soc.* 75, 809 Anm. Mit Oxallessigsäureester + Natriumäthylat entsteht Triketopentamethylendicarbonsäureester  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . — Beim Behandeln des Diäthylesters mit Acetaldehyd + HCl-Gas entsteht Dimethyltetrahydropryridoncarbonäureester, mit Benzaldehyd + HCl-Gas entsteht Diphenyltetrahydropryridoncarbonäureester (s. Spl. zu Bd. III, S. 737) (PETRENKO-KRISCHENKO, PLOTNIKOW, *B.* 30, 2802). Condensation mit Substitutionsproducten

des Benzaldehyds: PETRENKO-KRISCHENKO, *B.* 31, 1508; 32, 809. — Bei der Einwirkung von Chloraceton und NH<sub>3</sub> auf den Diäthylester entsteht 2-Methylfurfuran-4-Essig-3-Carbonsäurediäthylester, neben nur geringen Mengen von Pyrrolderivaten (FEIST, MOLZ, *B.* 32, 1766). — S. weitere Umsetzungen unter „Diäthylester“. — Verhalten im Thierkörper: SABBATANI, *C.* 1899 II, 22.

Hg.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> + SO<sub>4</sub> <  $\frac{\text{HgO}}{\text{HgO}}$  > Hg. *B.* Beim Erhitzen von wässrigen Lösungen der Säure mit HgSO<sub>4</sub> (DENIGES, *C. r.* 128, 680). — Weisse Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in HCl. Die Verbindung ist geeignet zum Nachweis sehr geringer Mengen (1—2 mg in 1 L. Wasser) der Säure.

\* Diäthylester C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 764). *B.* Durch Destillation von rohem Acetontricarbonester unter vermindertem Druck (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1283). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. Rauchende Salpetersäure erzeugt das Peroxyd C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> des Diisonitrosoacetoncarbonsäurediäthylesters (s. u.). Das Dinatriumsalz des Esters wird von J in p-Diketohexamethylentetracarbonsäureäthylester und weiterhin in Hydrochinontetracarbonsäureäthylester umgewandelt (v. PECHMANN, WOLMANN, *B.* 30, 2570). Ueber die Einwirkung von Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid vgl. ERRERA, *B.* 31, 1682. Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin Monobenzaldiacetoncarbonsäuretetraäthylester. Verhalten gegen Benzalanilin: SCHIFF, *B.* 31, 1390.

Diisobutylester C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>[CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. K<sub>p</sub>120: 220° (PETRENKO, ARZBASCHEW, *B.* 29, 2053). PCl<sub>5</sub> erzeugt β-Chlorglutaconsäureester.

\* Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NCl (*S.* 764); vgl. *Inidoläther* C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl, *Hptw. Bd. I, S. 1223, Z. 1 v. o. und Spl. dazw.*

Tetrachloracetondicarbonsäure C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> = CO(CCl<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Diäthylester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> = C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Einleiten von trockenem Cl in Acetoncarbonsäureäthylester unter Erwärmen auf dem Wasserbade gegen Ende der Reaction (DOOTSON, *Soc.* 75, 169). — Grosse, glänzende Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 30° bis 30,5°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform, CS<sub>2</sub>, Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Wässrige Kalilauge wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Bildung von Alkohol und Oxalsäure. Alkoholisches KOH spaltet in Dichlormalonsäure und Dichloressigsäure. Wässriges Ammoniak wirkt ganz analog unter Bildung der entsprechenden Amine.

Diisonitrosoacetoncarbonsäurediäthylesterperoxyd C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>). C.CO.C.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Man tröpfelt 30 g Salpetersäure (dargestellt durch Einleiten von NO.NO

20—25%<sub>0</sub> N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in rothe, rauchende Salpetersäure) bei 0° in 20 g rohen, aber alkoholfreien Acetoncarbonsäurediäthylester und lässt 20 Minuten bei 0° stehen (HENRY, PECHMANN, *B.* 26, 1001). Man giess in Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin, unzersetzt löslich in Vitriolöl. Zerfällt durch verdünnte Natronlauge in Oxyisoxazoldicarbonsäureester C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>6</sub> (*Hptw. Bd. I, S. 764*) und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reduktionsmittel erzeugen Oxyazozindicarbonsäurediäthylester C(OH) <  $\frac{\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}}{\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}} > \text{O}$  (*Hptw. Bd. IV, S. 545*).

8) β-Oxyglutaconsäure, Penten(2)-ol(3)-Disäure (Enolform der Acetoncarbonsäure) CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.C(OH):CH.CO<sub>2</sub>H.

β-Aethoxyglutaconsäurediäthylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):CH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Acetoncarbonsäureester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid (Höchst Farbwerke D.R.P. 80 739, *Frdd. IV, 1314*). — K<sub>p</sub>11: 146—147°.

9) Formylbernsteinsäure, 2-Methylsäure-Butanal(1)-Säure(4) CHO.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H oder 2-Methylsäure-Buten(1)-ol(1)-Säure(4) CH(OH):C(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (vgl. auch Oxytaconsäure, *Hptw. S. 762*). Dimethylester C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Ameisensäure-Methylester und Bernsteinsäure-Dimethylester (ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 51, 144). — K<sub>p</sub>24: 126°.

Diäthylester C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus je 1 Mol.-Gew. Ameisensäureester und Bernsteinsäureester auf 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (bei 200° getrocknet), vertheilt in wasserfreiem Aether (ANDERLINI, BORISI, *G.* 22 II, 440; WISLICENUS, *B.* 27, 3186). — Flüssig. K<sub>p</sub>10: 125—126°. K<sub>p</sub>10: 115—116° (A., B.). K<sub>p</sub>24: 137° (ROTHENBURG). Miscbar mit Alkohol und Aether. Wird durch FeCl<sub>3</sub> intensiv violett gefärbt. Liefert bei der Reduction Itamalsäureäthylester (S. 360). Liefert mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Pyridazonol(4)-Carbonsäureester C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder ver-

dünnter Schwefelsäure in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5)_2$ . Schmelzp.: 134—136° (W., B. 27, 3186).

10) *Aethylmalonsäure, 2-Methylsäure-Butanal(4)-Säure(1)*  $\text{CHO}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Acethylmalonsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonsäureester in Alkohol bei 130—140° und liefert durch Verseifung mit alkoholischem Kali die freie Säure (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* 75, 13, 15). — Die freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erhitzen unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  und Bildung von  $\beta$ -Aldehydopropionsäure (S. 240). —  $\text{Ag}_2.\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Weisser Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Farbloses Oel.  $\text{Kp}_{15}$ : 151—154°.  $\text{Kp}_{26}$ : 166—168°.

11) *Säure*  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* Man lässt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu 10 g fein gepulvertem Cyankalium fließen, fügt dann unter Kühlung 12 ccm rauchende Salzsäure hinzu, giesst das Gemisch in eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht mehrere Tage lang bis zum völligen Verjagen sämtlichen Ammoniaks (PUSCH, *Ar.* 232, 210; vgl. BÖTTINGER, *B.* 17, 144; vgl. auch POMMEREHNE, *Ar.* 237, 161). — Rhomboëderähnliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 95°; 162° (wasserfrei, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $\text{Ba}.\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

## 2. \* Säuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ (S. 765—766).

2) \* *Aethylacetessigsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Säure(1)*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 765). \* Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 765). Spaltet sich bei der Destillation in Aethylmalonsäurediäthylester und CO (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 194).

3) \* *Propionylmalonsäure, 2-Methylsäure-Pentanon(3)-Säure(1)*  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 765). \* Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 765).  $\text{Na}.\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5$ . Krystallinisch (MICHAEL, *Am.* 14, 513).

4) \* *Methylacetondicarbonsäure, 2-Methyl-Pentanon(3)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 765). \* Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 765). Wird von  $\text{PCl}_5$  leicht angegriffen (PETRENKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, *A.* 289, 55). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht der Aethylester einer Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (Hptw. Bd. IV, S. 546).

5) \* *Säure*  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{O}.\text{CO}_2\text{H}):\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$  ist hier zu streichen. Vgl. S. 242, Nr. 6.

6) \* *Acetylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Säure(5)*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 765). \* Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 765). *Darst.* Man trägt rasch Acetessigester und darauf Monochloressigester in Natriumäthylat ein und kocht 2 Stunden lang (FITTING, SPENZER, *A.* 283, 67). Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, extrahiert mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug, verseift den Rückstand und fractioniert dann im Vacuum. — Durch Eindampfen von 65 g Acetessigester mit einer alkoholischen Lösung von 11,5 g Natrium im Vacuum und Kochen des Rückstandes mit Benzol und 62 g Chloressigester (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 330). —  $\text{Kp}_5$ : 133—134° (R., H.);  $\text{Kp}_{20}$ : 180—183° (F., SP.).  $\text{D}_{16}^{15}$ : 1,087.  $n_D^{20}$ : 1,438. Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid eine deutliche rothviolette Färbung (im Gegensatz zu den früheren Angaben). Spaltet bei längerem Kochen Alkohol ab (SPRANKLING, *Soc.* 71, 1164). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgame + Alkohol Methylparaconsäure (S. 360). Liefert beim Eintragen der berechneten Menge Brom Dibromacetbernsteinsäureester, welcher durch Erhitzen mit  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in Aconitsäure übergeht (CONRAD, *B.* 32, 1007). Beim Kochen mit Anilin entsteht Diphenylcarbamid (R., H.).

Bromacetbernsteinsäurediäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Behandlung von Acetbernsteinsäureester in Chloroform mit Brom (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 333). — Oel.  $\text{D}_{15}^{15}$ : 1,3854. Giebt bei der Destillation unter vermindertem Druck Carbotetrinsäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

9) *Oxalbuttersäure, 3-Methyl-Pentanon(2)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2.\text{CO} \\ \diagdown \text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{O} \end{array}$ . B. Durch Reduction von Oxalbuttersäureanhydrid (s. u.) mit Natriumamalgame (FEIST, *B.* 26, 763). — Schmelzp.: 141°.

Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Beim Stehen mit  $NH_3 \cdot O \cdot HCl$  und Soda wird ein bei  $195^\circ$  schmelzender Körper  $C_6H_6O_4$  gebildet.

Oxalobrombuttersäure, 4-Brom-3-Methyl-Pentanon(2)-Disäure  $C_6H_7O_5Br = CO_2H \cdot C \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben ihrem Anhydrid beim Versetzen von s-Methyltrimethyldicarbonsäure  $C_6H_6O_4$  (S. 348) mit Bromwasser in der Kälte (FEIST, B. 26, 762). Die Säure wird der Lösung durch Aether entzogen. — Schmelzp.:  $138-139^\circ$  (unter stürmischer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhydrid  $C_6H_5O_4Br = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \swarrow C(CO_2H) \cdot O \\ \searrow CHBr - CO \end{matrix}$ . B. Siehe die Säure (FEIST, B. 26, 762). — Glitzernde Krystalle. Schmelzp.:  $168^\circ$ .

10) *Dimethyloralexessigsäure, Oxalisobuttersäure, Dimethyl-Butanondi-säure*  $CO_2H \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O_2 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$ . Darst. Man fügt einen grossen Ueberschuss von  $CH_3J$  zu dem rohen, aus Oxal ester, trockenem Na-Aethylat und Propionsäureester in Aether erhaltenen Methyloxalessigester; nach mehreren Wochen schüttelt man das Reaktionsgemisch, in welchem sich NaJ und viel Na-Methyloxalessigester ausgeschieden haben, so lange mit Wasser und kleinen Mengen verdünnter Natronlauge, bis eine Probe der ätherischen Lösung mit  $FeCl_3$  keine Reaction mehr giebt, destillirt nun den Aether ab und fractionirt den Rückstand. Ausbeute gering (WISLICENUS, KIESEWETTER, B. 31, 197). — Flüssig.  $Kp_{90-23}$ :  $130-136^\circ$ .  $Kp_{760}$ :  $225-230^\circ$  (ohne Abspaltung von CO). Giebt mit  $FeCl_3$  keine Reaction; bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge werden oxalsäure- und isobuttersäures Na erhalten. Bei der Einwirkung von  $NH_3$  und Anilin entstehen die Amide bezw. Anilide der Oxal-säure und Isobuttersäure.

11) *Acetylmethylmalonsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Butanonsäure(1)*  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$ . B. Aus Natrium-Methylmalonsäureester und Acetylchlorid (MICHAEL, Am. 14, 510). — Flüssig.  $Kp_{20}$ :  $131^\circ$  bis  $131,5^\circ$  (corr.). Wird von Natriumäthylat in Aethylacetat und Methylmalonsäureester zerlegt. Freies Phenylhydrazin erzeugt sofort Acetylphenylhydrazid.

12) *2-Methyl-2-Methylsäure-Butanal(4)-Säure(1)*  $CHO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(CO_2H)_2$ . Acetylmethylmalonsäure  $C_{10}H_{18}O_6 = (C_2H_5O)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des aus Bromacetal und Natriummethylmalonsäureester gebildeten Esters (PERKIN jun., SPRANKLING, Soc. 75, 19). — Farblos, in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen entsteht Methylbutanalsäure (S. 242). —  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{16}O_6$ . Amorphes Pulver, welches sich am Lichte dunkel färbt.

Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_6 = C_{10}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$ . Oel.  $Kp_{20}$ :  $165^\circ$  (P., Srr.).

### 3. \* Säuren $C_7H_{10}O_5$ (S. 766—769).

1) \* *Hydrochelidonsäure, Heptanon(4)-Disäure*  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 766). } Das Anhydrid entsteht, neben Bernsteinsäureanhydrid, bei 5—6-stdg. Kochen von Bernsteinsäure (VOLHARD, A. 253, 206); vgl. auch FRITZ, B. 30, 2149.

2) \* *α-Acetylglutarsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)*  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 767). \* Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5O_2 \cdot C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$  (S. 767). B. Man versetzt Natriumäthylat (11,5 g Natrium in 125 cem absolutem Alkohol) mit 70 g Acetessigsäureester, dann mit 50 g Acrylsäureester, lässt 24 Stunden stehen, erhitzt auf  $100^\circ$ , säuert mit verdünnter Essigsäure an, destillirt den Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird im Vacuum destillirt (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 317). —  $Kp_{125}$ :  $219-222^\circ$  (BALDRACCO, J. pr. [2] 49, 197).  $Kp_{30}$ :  $174^\circ$  bis  $177^\circ$  (V., KN.). —  $HNO_3$  erzeugt Hexanon(5)-Oxim(4)-Säure(1) (S. 243). Bei der Reduc-tion mit Natriumamalgam + Alkohol entsteht 3-Methylsäure-Hexanon(2)-Säure(6).

4) \* *Aethylacetondicarbonsäure, 3-Methylsäure-Hexanon(4)-Säure(6)*  $CO_2H \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 767). \* Diäthylester (S. 767). Wird von  $PCl_5$  leicht angegriffen (PETRENKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, A. 289, 55).

5) Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Säure ist Acetonylbernstensäure, 3-Methylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (β-Acetyl-glutarsäure siehe unten sub Nr. 14). B. Beim Kochen bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwickelung von 1 Mol.-Gew. α-Acetylcarballylsäureester mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,11) (EMERY, J. pr. [2] 53, 304). Beim Kochen von Acetonylcarboxybernstensäureester mit Salzsäure (E., J. pr. [2] 53, 311). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $107^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und das Anhydrid  $C_7H_8O_4$  (s. u.). — Ba.  $C_7H_8O_5$  (über Schwefelsäure). Warzen.

Anhydrid  $C_7H_8O_4$ . *B.* Bei der Destillation von Acetylbernsteinsäure im Vacuum (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 305). — Kleine Prismen (aus wenig  $CHCl_3 + CS_2$ ). Schmelzp.:  $95^\circ$ .  $K_{p12}$ : gegen  $200^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$ , schwer in  $CS_2$ .

7) \* $\beta$ -Methylacetobernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentanon(4)-Säure(1)  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$  (S. 768). Ihr Ba-Salz  $Ba.C_7H_8O_5$  entsteht durch Barytwasser in der Kälte aus Methylketoactonsäure (s. u.) (SPRANKLING, *Soc.* 71, 1163).

S. 768, Z. 11 v. o. statt: „242<sup>6</sup>“ lies: „142<sup>6</sup>“.

\*Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$  (S. 768).  $K_p$ :  $242-244^\circ$ . Spaltet bei der Destillation Alkohol ab und geht in Methylketoactonsäureester  $C_9H_{12}O_4$  über (SPRANKLING, *Soc.* 71, 1162).

Anhydrid, Methylketoactonsäure  $C_7H_8O_4 = \begin{array}{c} CO_2H.C \equiv C.CH_3 \\ | \\ CH(CH_3).CO \end{array}$ . *B.* Aus

ihrem Aethylester, welcher durch Destillation von  $\beta$ -Methylacetobernsteinsäureester entsteht, durch Verseifen mit Salzsäure (SPRANKLING, *Soc.* 71, 1162). — Schmelzp.:  $176^\circ$ . —  $Ba(C_7H_7O_4)_2$ . Leicht zersetzlich.

14)  $\beta$ -Acetylglutarsäure, 3-Aethanoyl-Pentandisäure  $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Man kocht das Anhydrid (s. u.) mehrere Stunden lang mit Wasser (EMERY, *A.* 295, 103). — Zerfliessliche Warzen. Schmelzp.:  $48^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und  $CHCl_3$ . Geht beim Eindampfen mit starker Salzsäure zum Theil in das Anhydrid über. Wird von  $HJ$  zu Aethylglutarsäure reducirt. — Salze (EMERY, *A.* 295, 108).  $Na.C_7H_9O_5$ . Warzen. —  $Na_2.C_7H_8O_5$ . Krystalle. —  $K.C_7H_8O_5$ . Feine Nadeln. —  $Mg.C_7H_8O_5$  (bei  $100^\circ$ ). Warzen. —  $Sr.C_7H_8O_5 + 2H_2O$ . Warzen. —  $Ba.C_7H_8O_5 + H_2O$ . Warzen; krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit  $3H_2O$ . —  $Cu.C_7H_8O_5$  (bei  $100^\circ$ ). Blaugüne Kryställchen. — \* $Ag_2.C_7H_8O_5$ . Gelatinöser Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

$CH_2.CO.O$

Anhydrid, Ketodilacton  $C_7H_8O_4 = \begin{array}{c} CH-C \\ | \\ CH_2.CO.O \end{array} CH_3$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Acet-

tricarballysäureäthylester mit mässig conc. Salzsäure (EMERY, *A.* 295, 104). Beim Erhitzen von Tricarballysäure oder tricarballysäurem Natrium mit Essigsäureanhydrid auf  $120-130^\circ$  (FITTO, ROTH, GATHRIE, *B.* 30, 2145). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Prismen (aus  $CHCl_3 + CS_2$ ) (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 306). Schmelzp.:  $102^\circ$  (E.);  $98^\circ$  (F., R., G.).  $K_{p13}$ :  $205^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$ , sehr wenig in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroin und  $CS_2$ .

Methylester  $C_8H_{12}O_5 = C_7H_8O_5.CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und 1 Mol.-Gew. Anhydrid (EMERY, *A.* 295, 106). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $99^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in  $CH_3OH$  und das Anhydrid.

Dimethylester  $C_9H_{14}O_5 = C_7H_8O_5(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und  $HCl$ -Gas (EMERY, *A.* 295, 105). —  $K_{p12}$ :  $144^\circ$  (i. D.).  $D_{20}^{24}$ : 1,1411. Reagirt nicht mit Anilin.

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$  (EMERY, *A.* 295, 106). —  $K_{p11-12}$ :  $154^\circ$  (i. D.).  $D_{20}^{24}$ : 1,0798.

15) Acetyläthylmalonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Pentanon(2)  $CH_3.CO.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_3$ . Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natrium-Aethylmalonsäureester und Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* 14, 503). — Flüssig.  $K_{p20}$ :  $137-137,5^\circ$ . Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. Zerfällt beim Schütteln mit Kalilauge in Essigsäure und Aethylmalonsäureester. Analog wirkt freies Phenylhydrazin.

16) Isobutyrylmalonsäure, 2-Methyl-4-Methylsäure-Pentanon(3)-Säure(5)  $(CH_3)_2CH.CO.CH(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* 31, 2770). — Oel.  $K_{p10}$ :  $126-127^\circ$ .  $K_{p14}$ :  $133-134^\circ$ .

17) Isodiaterebilensäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentan(2)-ol(1)-Säure(5)  $CH_2(OH).C(CH_3).C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .

Anhydrid, Isoterebilensäure  $C_7H_8O_4 = CH_2.C(CH_3).C.CH_2.CO_2H?$  (vgl. FITTO, *A.*

$O \text{---} CO$

304, 140). *B.* Durch langes Kochen von Isoheptodilacton (S. 401) mit Wasser (FITTO, PETKOW, *A.* 304, 234). — Tafelförmige, monosymmetrische Krystalle. Schmelzp.:  $118-119^\circ$ . Geht durch Reduction mit Natriumamalgam in Isoterebinsäure (S. 365) über. —  $Ca(C_7H_7O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Federförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_7O_4)_2 + H_2O$ . Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.C_7H_7O_4$ . Nadeln aus Wasser.

5. \* Säuren  $C_8H_{13}O_5$  (S. 769—770).

2) \*  $\beta$ -*Aethylacetonsteinsäure*, *3,4-Dimethylsäure-Heptanon(2)*  $CH_3CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).C_2H_5$  (S. 769). \* Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$  (S. 769). B. Aus Natriumacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 979). — Kp: 255—260°.

\* Säure  $C_8H_{12}O_5$  aus der Ketolactonsäure  $C_8H_{10}O_4$  (S. 769, Z. 2 v. u.). — Ba,  $C_8H_{10}O_5$  (SPRANKLING, Soc. 71, 1160).

7)  $\alpha$ -*Acetyl adipinsäure*, *3-Methylsäure-Heptanon(2)-Säure(7)*  $CH_3.CO.CH(CO_2H).(CH_2)_3.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester und Kaliumacetessigester (FICHER, GULLY, B. 30, 2047). — Kp<sub>12</sub>: 160°. Giebt bei der Ketospaltung  $\omega$ -Acetylvaleriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam in wässriger alkoholischer Lösung zu  $\alpha$ -Oäthyladipinsäure (S. 366) reducirt.

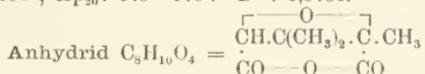
8) *Balbiano's Säure aus Camphersäure, Glycidsäure der 2,3,3-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure*  $CO_2H.CH.C(CH_3)_2.C(CH_3).CO_2H$  (nach BALBIANO), *2,3,3-*

*Trimethylpentanon(4)-Disäure*  $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO.CO_2H$  (nach TIEMANN).

a) *Racemische Modification*. B. Entsteht als Hauptproduct der Oxydation von Camphersäure mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BALBIANO, B. 25 Ref., 640; 27 Ref., 78; B. 30, 293; G. 29 II, 509; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2157). — Glänzende Blättchen. Schmelzpt.: 120—121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester, schwer in  $CHCl_3$ . Zerfällt beim Erhitzen auf 170—220° in  $CO$ , Wasser, Trimethylbernsteinsäureanhydrid und Isobuttersäure. Bei der Reduction mit  $H_2$  entsteht 2,3,3-Trimethylpentanolid(1,4) Säure(5) (S. 367) und 2,3,3-Trimethylpentandisäure (B., R. A. L. [5] 8 I, 422). Wird durch Aluminiumamalgam nicht verändert. Ihr Aethyl-ester reagirt weder mit p-Bromphenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin (B., B. 30, 293). Wird nach Einwirkung von Phosphorhalogeniden und darauffolgender Behandlung mit Wasser zum grossen Theil unverändert zurückerhalten und nur zum Theil in Trimethylbernsteinsäure übergeführt (B., G. 29 II, 545). Wird bei 130—140° durch  $HCl$  nicht verändert, durch  $HBr$  dagegen in Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd zerlegt. Wird durch Essigsäureanhydrid in ein amorphes Anhydrid (s. u.) verwandelt. Addirt  $HCN$  nicht (B., R. A. L. [5] 6 II, 3; B. 30, 1901). Kann durch das Chininsalz in optisch active Formen gespalten werden (B., B. 32, 1021). —  $NH_4.C_8H_{11}O_5$ . Beim Erhitzen des neutralen Salzes auf 100° (M., T.). —  $(NH_4)_2C_8H_{10}O_5$ . Schmelzpt.: 172° (unter Zersetzung). —  $Na_2.C_8H_{10}O_5$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca.C_8H_{10}O_5 + 2H_2O$ . —  $Ba.C_8H_{10}O_5 + H_2O$ . —  $Ag_2.C_8H_{10}O_5$ . Niederschlag.

Dimethylester  $C_{10}H_{16}O_5 = C_8H_{10}O_5(CH_3)_2$ . Dieflüssig. Kp<sub>20</sub>: 164—165°.  $D_{15}^{15}$ : 1,145 (BALBIANO, B. 27, 2134; G. 29 II, 515). Einwirkung von Essigsäureanhydrid s. BALBIANO: B. 27, 2135; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2162.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Bei 8-tägigem Stehen einer mit  $HCl$  gesättigten alkoholischen Lösung der Säure (B., G. 29 II, 516). — Flüssig. Kp<sub>70</sub>: 189° bis 190°; Kp<sub>20</sub>: 175—176°.  $D_{15}^{15}$ : 1,0781.



B. Durch Essigsäureanhydrid aus der Säure (BALBIANO, R. A. L. [5] 6 II, 3; B. 30, 1901). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Liefert mit  $\beta$ -Naphthylamin die entsprechende Naphthylamidsäure.

b) *Rechtsdrehende Modification*. B. Aus der racemischen Säure durch Krystallisation des Chininsalzes (BALBIANO, R. A. L. [5] 8 I, 237; B. 32, 1017). — Schmelzpt.: 119°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,48° in 13%iger wässriger Lösung. — Chininsalz  $C_8H_{12}O_5.C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Schmelzpt.: 205—206°.

c) *Links drehende Modification*. B. Aus der racemischen Säure durch Krystallisation des Chininsalzes (BALBIANO). — Schmelzpt.: 117—119°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —3,35° in 11%iger wässriger Lösung.

9) \* *Cyclohexanol(1)-Dicarbonsäure(1,3)* siehe Bd. II S. 1917.

6. \* Säuren  $C_9H_{14}O_5$  (S. 770).

2) \*  $\alpha\alpha$ -*Diäthylacetonidicarbonsäure*, *3,5-Dimethylsäure-Heptanon(4)*  $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO_2H$  (S. 770f). \* Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$  (S. 770). Wird von  $PCl_5$  leicht angegriffen (PETRENKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, A. 289, 55).

4) \* *Methyl-β-Aethylacetonbernsteinsäure, 3-Methyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)* C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).C(CH<sub>3</sub>.COCH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H (S. 770). B. Aus Natrium-Methylacetessigsäureester und α-Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 275—280°.

6) *Acetondipropionsäure, 2,6-Dimethyl-Heptanon(4)-Disäure* CO(CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO)<sub>2</sub>. Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = CO <  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \end{matrix}$  > O oder C  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \end{matrix}$ .

B. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetondibrenztraubensäureanhydrid (S. 389) (DOEBNER, B. 31, 686). — Schweissartig riechendes Oel.

Tetrabromid des Acetondibrenztraubensäureanhydrids C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. B. Bei 5-stdg. Erhitzen des Acetondibrenztraubensäureanhydrids mit Brom und Chloroform im Rohr auf 110° (DOEBNER, B. 31, 686). — Sichelförmig gekrümmte Krystalle. Schmelzp.: 178°.

7) *Tetramethylacetondicarbonensäure, 2,2,4,4-Tetramethyl-Pentanon(3)-Disäure* CO[C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>. Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Kp<sub>25</sub>: 146° bis 152° (PETREKO, PISSARJEWSKI, HERSCHKOWITSCH, A. 289, 56). Wird von PCl<sub>5</sub> auch bei 200° nicht verändert.

8) *3-Aethylsäure-Heptanon(4)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Anhydrid, Ketodilacton C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO.O} \\ \text{CH} \text{---} \text{C.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO.O} \end{matrix}$  B. Beim Erhitzen

von tricarballylsäurem Natrium mit Buttersäureanhydrid auf 120—130° (FITTIG, GUTHRIE, B. 30, 2145). — Schmelzp.: 55°.

9) *α-Methyl-α'-Aethyl-α'-Acetbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethyl-3-Methylsäure-Pentanon(4)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CO.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>H).CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Natriumäthylacetessigsäureester und α-Brompropionensäureester (BISCHOFF, B. 29, 979). — Kp: 270—275°.

10) *α-Isopropyl-α'-Acetbernsteinsäure, 2-Methyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)* CH<sub>3</sub>.CO.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diäthylester C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumacetessigester (SPRANKLING, Soc. 71, 1163).

11) *2-Methyl-5-Methylsäure-Hepten(4)-ol(3)-Säure(7)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).CH:C(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Anhydrid, Isobutylisacconsäure C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.CH:C.CO<sub>2</sub>H. B.  $\begin{matrix} \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$

Aus der Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369) beim Stehen mit Natronlauge (FITTIG, ERLÉN-BACH, A. 304, 320). Aus dem Dibromid der Isobutylatconsäure (S. 309) durch Kochen mit Wasser oder Stehen mit Natronlauge (F., E.). — Farblose Krystalle aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in allen Solventien, ausser CS<sub>2</sub>. Liefert durch Reduction Isobutylisoparaconsäure. — Ca(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Rhombische Krystalle aus Wasser. — Ba(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Dünne, rechteckige Tafeln. — Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>. Perlmutterglänzende Blättchen aus Wasser.

12) *3,3-Dimethyl-2-Methylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)* CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (?). B. Aus dem Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 16). — Schmelzp.: gegen 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beständig gegen Permanganat. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid über. — Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Krystallinisch.

Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH.C.O.O.C.CH}_3 \\ \text{CO.O} \end{matrix}$  B. Als Nebenprodukt bei der Einwirkung

von Mesityloxyd (oder von Phoron) auf Natriummalonester (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 16). — Weisse Prismen oder Nadeln aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 135°. Löst sich allmählich in warmer Natronlauge.

13) *Oxybinsäure* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH.CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  >. B. Man lässt 30 g gepulverte P-insäure (S. 340) mit 34,5 g PBr<sub>3</sub> 2 Stunden in der Kälte stehen, tröpfelt dann 50 g Brom

binzu, erhitzt 2—3 Stunden lang auf 100°, trägt das Product in siedendes Wasser ein, und schüttelt die heiss filtrirte Lösung mit Aether aus. Die nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges zurückbleibende Brompinksäure wird 3 Stunden lang mit 3 Mol.-Gew.  $Ba(OH)_2$  und 5 Thln. Wasser gekocht (BAEYER, B. 29, 328, 1908). — Prismen, dicke Tafeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 193—194°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.  $PbO_2$  erzeugt Norpinaldehydsäure  $C_8H_{12}O_3$ . Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  entsteht Norpinsäure (S. 338).

### 7. \* Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ (S. 771—772).

1) \*  $\alpha$ -Oxycamphersäure ist zu streichen (vgl. MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2151).

2) \*  $\beta$ -Oxycamphersäure (S. 771). Constitution: 
$$\begin{matrix} (CH_3)_2C(OH)(CO_2H).CH_2 & & CH_2 \\ & \searrow & / \\ & C & \\ & / & \searrow \\ CH_3.C(CO_2H) & & CH_2 \end{matrix}$$

(BREDT, B. 26, 3050); 
$$\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3).CH_2 \\ | \\ CH_3.C(CO_2H).CH_2.C(OH)(CO_2H) \end{matrix}$$
 (SCHRYVER, Soc. 73, 69);

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-CH_2 & & OH \\ | & & / \\ CH_3.C-CH_2 & & CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$$
 (PERKIN, Soc. 73, 815); 
$$\begin{matrix} (CH_3)_2C & & CH_2 \\ | & & / \\ CH_3.C & & C.CO_2H \\ | \\ CO_2H & & OH \end{matrix}$$
 (BLANC, Bl. [3]

19, 352); 
$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-CH.CO_2H \\ | & / \\ CH_3.CH.C(OH)(CO_2H) \end{matrix}$$
 (MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2165).

\* Anhydrid, Camphansäure (w-Camphansäure)  $C_{10}H_{14}O_4 = CO_2H.C_8H_{13} < \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$

(S. 771). a) \* *l*-Camphansäure. B. Entsteht neben Lauronolsäure (S. 211) beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (A. 163, 333) oder besser mit Sodaauslösung (ASCHAN, B. 27, 3506). Durch Einwirkung von Soda auf linksdrehendes Chlorcamphersäureanhydrid (S. 342) (A., Acta Soc. Sc. Fennic. XXI, Nr. 5). — Darst. Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid (S. 342) mit Kaliumacetat in Eisessig (A., Acta). — Krystallisiert aus absolutem Aether wasserfrei in grossen Rhomboëdern. Schmelzpt.: 199° (A., A. 290, 187); 200—201°. Ist in wasserhaltigem Zustande mit Wasserdampf flüchtig.  $[\alpha]_D^{20}$ : —7,15° in alkoholischer Lösung (p: 9,8). Zerfällt beim Destilliren im  $CO_2$ -Strome in Lauronolsäure, Campholacton (S. 248) und Laurolen  $C_8H_{14}$  (S. 28, Nr. 7, 7). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Camphoronsäure (S. 408).

\* Aethylester  $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O_4(C_2H_5)$  (S. 771). Darst. Man kocht eine alkoholische Lösung von 17 g Bromcamphersäureanhydrid 2 Stunden lang mit etwas KCN und Wasser (AUWERS, SCHNELL, B. 26, 1526). — Schmelzpt.: 62°. Kp: 195—196° (A., S.). Liefert mit wässrigem  $NH_3$  Camphansäureamid.

b) *d*-Camphansäure. B. Aus rechtsdrehendem Bromcamphersäureanhydrid (S. 343), Kaliumacetat und Eisessig (A.). — Schmelzpt.: 200°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +7° in alkoholischer Lösung (p: 10). Gleich im Uebrigen der *l*-Säure.

c) *i*-Camphansäure. B. Aus *i*-Bromcamphersäureanhydrid (S. 343), Kaliumacetat und Eisessig oder durch Vereinigung von *l*- und *d*-Camphansäure (A.). — Blätter mit schiefer Abstumpfung. Schmelzpt.: 201—202°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

$$\pi\text{-Brom-}w\text{-Camphansäure } C_{10}H_{13}O_4Br = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ \text{C}(CO_2H).CH_2.C(CH_2Br)(CH_3).C.CH_3? \\ | \\ O \\ | \\ CO \end{matrix}$$

B. Am bequemsten durch Erhitzen der Lösung des Anhydrids der  $\pi$ -*w*-Dibromcamphersäure (S. 344) in Essigsäure (KIPPING, Soc. 75, 138). — Durchscheinende, orthorhombische (POPE) Prismen. Schmelzpt.: 176—177°.

Methylester  $C_{11}H_{15}O_4Br = C_{10}H_{12}BrO_4.CH_3$ . Rhombische (POPE) Prismen. Schmelzpt.: 87—88°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Methylalkohol, kaltem Aether, ziemlich schwer in Petroleumäther.

3) Durch Kochen von *di*bromsebacinsäurem Natrium mit Wasser entsteht *Dioxysebacinsäure*. Die von Claus und Steinhauser beschriebene *Oxysebacinsäure* konnte nicht wieder erhalten werden. Vgl. WEGER, B. 27, 1215.

4) \* *Cineolsäure*  $(CH_3)_2C.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.C(CO_2H).CH_3$  (S. 771). Zersetzt sich beim

Erhitzen mit Wasser auf 160° in Cineolensäure (S. 273) und eine dieser isomeren Säure  $C_9H_{16}O_3$  (RUPE, C. 1898 II, 1055).

5)  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha'$ -Isobutylbernsteinsäure, 2-Methyl-4,5-Dimethylsäure-Heptanon(6)  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(C_2H_5).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen bis zu neutraler Reaction von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Bromisobutyllessigester mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester und absolutem Alkohol (AUWERS, A. 292, 239; BENTLEY, PERKIN, Soc. 73, 49). — Oel.  $Kp_{25}^0$ : 160° (B., P.).  $Kp_{20}^0$ : 161—163° (A.). Gibt bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure Isobutylbernsteinsäure, mit conc. Salzsäure hauptsächlich Isobutylävalinsäure. Mit Vitriolöl entsteht eine Verbindung  $C_{10}H_{14}O_4$  (s. u.).

Verbindung  $C_{10}H_{14}O_4$ . B. Bei 3—4-tägigem Stehen in der Kälte von 1 Thl. rohem  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha'$ -Isobutylbernsteinsäurediäthylester mit 3—4 Vol. Vitriolöl (AUWERS, A. 292, 239). Man trägt das Product langsam unter Kühlung in 3—4 Vol. Wasser ein und lässt 1 Tag unter Umschütteln stehen. — Kleine, glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Aether und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Ammoniak und Soda. Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung übergeführt. Mit Phenylhydrazin + Eisessig entsteht eine bei 172° schmelzende Verbindung.

Verbindung  $C_{10}H_{14}O_4$ . B. Beim Auflösen der Verbindung  $C_{10}H_{14}O_4$  (Schmelzp.: 178—179°) in eisalter Kalilauge (AUWERS, A. 292, 242). Man fällt durch HCl. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Löslich in Soda. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird bei längerem Erwärmen mit Vitriolöl nicht verändert.

6) 3-Aethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(?)  $CH_3.CO.C(C_2H_5.CO_2H).CH(CO_2H).C_2H_5$ . Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumäthylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 979). —  $Kp$ : 280—285°.

7) 2-Methyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylhexansäure(1)  $C_3H_7.C(CO_2H).CO.(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumpropylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 979). —  $Kp$ : 270—275°.

8) 2,4-Dimethyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylpentansäure(1)  $(CH_3)_2CH.C(CO_2H).CO.CH_3.CH(CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumisopropylacetessigester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 981). —  $Kp$ : 270—275°.

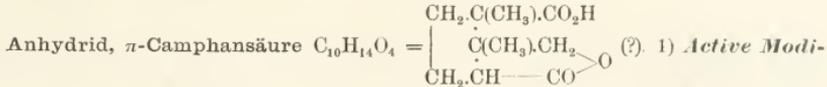
9) Isoocycamphersäure, Isoketocamphersäure  $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Campholensäure (S. 213) mit der theoretischen Menge Chromsäuregemisch (THIEL, B. 26, 924). Entsteht neben Isocamphoronsäure (s. d.) u. s. w. bei der Oxydation von 1-Pinonsäure (S. 261) mit  $CrO_3$  + verdünnter Schwefelsäure (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1347; T., B. 29, 3024). Bei allmählichem Eintragen, anfangs unter Kühlung, von 1 Thl.  $CrO_3$  und Schwefelsäure, gelöst in 10 Thln. Wasser, in die Lösung von 1 Thl.  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) in 5 Thln. Wasser (T., B. 29, 3017). Man erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Grosse, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Nadeln (aus  $CHCl_3$  + Ligroin). Schmelzp.: 129—130°. Inactiv. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird von NaBr oder Chromsäuregemisch zu Isocamphoronsäure (S. 410) oxydirt. Zerfällt mit Brom und Natronlauge in  $CB_r_4$  und Isocamphoronsäure. —  $Ba.C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$ . Krystallmasse.

Oxim  $C_{10}H_{17}O_5N$  =  $C_{10}H_{16}O_4.N.OH$ . Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186° (T.).

10)  $\pi$ -Oxycamphersäure  $OH.C_9H_{13}(CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4 Thln.  $\pi$ -Bromcamphersäure (S. 344) mit einer conc. Lösung von 5 Thln. KOH auf dem Wasserbade (KUPPING, Soc. 69, 938). Man übersättigt die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Beim Erwärmen von trans- $\pi$ -Camphansäure (s. u.) mit Alkali oder besser mit mässig starker Schwefelsäure (K.). — Tafeln (aus  $CHCl_3$  + Aether). Schmelzp.: 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 0,764 g in 12 cem absolutem Alkohol ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 28°. Bei der Destillation wird cis- $\pi$ -Camphansäure (s. u.) gebildet. Beim Kochen mit Acetylchlorid wird ein Acetylderivat des Anhydrids gebildet. Wird von  $HNO_3$  zu trans-Camphotricarbonsäure (Spl. zu S. 821) oxydirt. —  $Ba.C_{10}H_{14}O_5 + 1\frac{3}{4}H_2O$ . Krusten.

Anhydrid  $C_{20}H_{20}O_7$ . B. Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von  $\pi$ -Oxycamphersäure oder von trans- $\pi$ -Camphansäure (K., Soc. 69, 942). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 205—206°. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und in heissem Aceton, unlöslich in Aether.

Essigoxycamphersäureanhydrid  $C_{12}H_{16}O_5 = C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{13} \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von  $\pi$ -Oxycamphersäure mit Acetylchlorid (K., Soc. 69, 940). — Kleine, durchsichtige, monokline (POPE, Soc. 69, 941; Z. Kr. 31, 120) Tafeln (aus Aether). Schmelztp.: 86–87°. Zeigt, aus Lösungen abgeschieden, zuweilen den Schmelztp. 89–90°. Leicht löslich in  $CHCl_3$ , Benzol und heissem Aether, schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser.



ficationen. a) *trans-Säure*. B. Bei allmählichem Eintropfen von 1 Mol.-Gew. Soda in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus  $\pi$ -Bromcamphersäure und Wasser (KIPPING, Soc. 69, 930). Man engt nach 1-stdg. Erwärmen die filtrirte Lösung ein und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an. — Durch Kochen der Lösung des Natriumsalzes der activen  $\pi$ -Chlorcamphersäure (S. 343) (KIPPING, POPE, Soc. 71, 971). — Krystallisirt mit  $1H_2O$  monoklin und auch rhombisch, wasserfrei (aus Chloroform + Benzol) rhombisch (K., P., Z. Kr. 30, 443). Schmilzt im Krystallwasser, erstarrt dann und schmilzt wieder gegen 163°. Schmelztp.: 164–165° (wasserfrei). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 1,307 g in 25 cem absolutem Alkohol ist bei 20°  $[\alpha]_D = +9,85^\circ$ . Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Alkalien oder verdünnte Mineralsäuren bewirken rasch Umwandlung in *trans*- $\pi$ -Oxycamphersäure. Beim Erhitzen mit  $HNO_3$  entsteht *trans*-Camphotricarbonsäure. Wandelt sich bei der Destillation in die *cis*-Säure um; daneben entsteht eine kleine Menge des Anhydrids  $C_{20}H_{26}O_7$  (Schmelztp.: 205°) (s. S. 382).

Anhydrid  $C_{20}H_{26}O_7$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von *trans*- $\pi$ -Camphansäure mit Essigsäureanhydrid (K., Soc. 69, 933). — Mikroskopische Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelztp.: 230° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in siedendem Benzol und  $CHCl_3$ .

b) *cis-Säure*. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von  $\pi$ -Bromcamphersäure mit 4 Thln. Chinolin auf 170° (KIPPING, Soc. 69, 943). Wird in grösseren Mengen erhalten bei der Destillation der *trans*-Säure oder der  $\pi$ -Oxycamphersäure (K.). Man wäscht das Destillat mit  $CHCl_3$ . — Farnkrautähnliche Gebilde oder hexagonale (POPE, Soc. 69, 973) Tafeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 226°. Unlöslich in kaltem  $CHCl_3$ , sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Sublimirt in langen Nadeln. Für die Lösung von 1,055 g in 25 cem absolutem Alkohol ist bei 40°  $[\alpha]_D = -47,7^\circ$ . Wird von Alkalien in *cis*- $\pi$ -Oxycamphersäure übergeführt. Wird von  $KMnO_4$  langsam zu Oxy-*cis*- $\pi$ -Camphansäure (S. 412) oxydirt.

Methylester  $C_{11}H_{16}O_4 = C_{10}H_{15}O_4 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl in der Wärme (K.). — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelztp.: 74,5–75,5°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Anhydrid  $C_{20}H_{26}O_7$ . B. Bei längerem Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (K.). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Schmelztp.: 164–165°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol.

2) *Inactive Modificationen*. a) *trans-Säure*. B. Beim Kochen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes der inactiven  $\pi$ -Chlorcamphersäure (S. 344) (KIPPING, POPE, Soc. 71, 971). — Krystallisirt mit  $1H_2O$  monoklin und sehr ähnlich der activen Form (Pseudoracemie), wasserfrei (aus Essigester) in einer anderen monoklinen Modification (K., P., Z. Kr. 30, 443). Schmelztp.: 164–165°.

b) *cis-Säure*. B. Durch Destillation aus inactiver *trans*- $\pi$ -Camphansäure (KIPPING, POPE, Soc. 71, 983). — Hexagonale Tafeln, die theils rechts, theils links drehen und mit den Krystallen der activen *cis*- $\pi$ -Camphansäure identisch sind. Schmelztp.: 226°.

11) *Oxyhomopinsäure*  $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduction von Pinoylameisensäure (S. 387), gelöst in Soda, mit Natriumamalgam (BAEYER, B. 29, 2789). — Blättchen (aus Wasser). Schmelztp.: 130–133°. Leicht löslich in Wasser und Aether.

### 8. \* Säuren $C_{11}H_{18}O_5$ (S. 772).

2) \* *Phoronsäure*, 2,2,6,6-Tetramethylheptanon-(4)-Disäure  $(CH_3)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (S. 772). B. Das Nitril entsteht beim Kochen von, mit  $HCl$ -Gas gesättigtem Phoron (ANSCHÜTZ, B. 26, 827) mit Cyankalium und Alkohol. —

Wird von  $\text{HNO}_3$  oder in stark alkalischer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  oxydiert zu Dimethylmalonsäure.

\*Anhydrid  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (S. 772). Schmelzp.:  $132^\circ$  (Anschütz, B. 26, 828).

3)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Propyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 4-Aethanoyl-3,4-Dimethylsäure-Heptan*  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Propylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (Bischoff, B. 29, 979). — Kp:  $275-280^\circ$ .

4)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethanoyl-3,4-Dimethylsäure-Hexan*  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Isopropylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (Bischoff, B. 29, 981). — Kp:  $270-275^\circ$ .

5)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isobutyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 2,5-Dimethyl-3-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexansäure(1)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Isobutylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (Bischoff, B. 29, 981). — Kp:  $250-255^\circ$ .

6) *Ketoheptylbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekanon(5)-Säure(1)?*  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ? E. Neben Hexylisasaure (s. u.) beim Stehen von Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) mit  $\text{NaOH}$  (Fittig, Stuber, A. 305, 13). — Warzenähnliche Aggregate aus Wasser. Schmelzp.:  $99-99,5^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Benzol. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht in kleiner Menge eine einbasische Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (Schmelzp.:  $72-72,5^\circ$ ). —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Körnig. Fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Körniger Niederschlag.

7) *3-Methylsäure-Deken(3)-ol(5)-Säure(1)*.

Anhydrid, Hexylisasaure  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \underset{\text{O} \text{---} \text{CO}}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Ent-

steht aus Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) beim Stehen mit Natronlauge (neben der sub Nr. 6 aufgeführten Säure) oder beim Kochen mit Wasser (neben Undekodilaurin) (Fittig, Stuber, A. 305, 10). — Glänzende Lamellen aus Aether-Ligroin. Schmelzp.:  $57,5-58,5^\circ$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4$ . Flockiger Niederschlag.

## 8a. Säuren $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ .

1)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isobutyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-4-Aethanoyl-4-5-Dimethylsäure-Heptan*  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Diäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Isobutylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (Bischoff, B. 29, 981). — Kp:  $280-285^\circ$ .

2)  *$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-3-Aethanoylheptansäure(1)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Isoamylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (Bischoff, B. 29, 981). — Kp:  $295-300^\circ$ .

## 9. \*Säuren $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (S. 772).

2)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isoamyl- $\alpha''$ -Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-5,6-Dimethylsäure-5-Aethanoyloktan*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Diäthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natrium-Isoamylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (Bischoff, B. 29, 981). — Kp:  $295-300^\circ$ .

3) *Phorondiessigsäure, 3,3,7,7-Tetramethyl-Nonanon(5)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Darst. 2 Mol.-Gew. Natriummalonester werden in Aether suspendiert, 1 Mol.-Gew. Phoron zugesetzt und 24 Stunden gekocht. Der Verdampfungsrückstand des Aethers wird in Alkohol gelöst und mit conc. Natronlauge 14 Tage stehen gelassen (Vorländer, Gärtner, A. 304, 9). — Glänzende Blättchen oder flache Nadeln aus Wasser. Schmelzp.:  $110^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Gibt mit Permanganat asymmetrische Dimethylbernsteinsäure. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafelförmige Prismen. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Weisser Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$ . Darst. 14 g Säure werden mit 75 cem Methylalkohol und 7 cem Schwefelsäure gekocht (V., G.). — Flüssig. Kp<sub>25</sub>:  $183-184^\circ$ .

Anhydrid  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . B. Die Säure wird 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht und die Flüssigkeit im Vacuum fractioniert (V., G., A. 304, 12). — Weisse Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzp.:  $49^\circ$ . Kp<sub>30</sub>:  $200-220^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

D. \* Säuren  $C_nH_{2n-6}O_5$  (S. 773—778).2. \* Säuren  $C_6H_6O_5$  (S. 773—775).

3) \* { *Formylglutaconsäure* }, *Oxymethylenglutaconsäure*, *2-Methylsäure-Pentadien(1,3)-ol(1)-Säure(5)*  $HO.CH:C(CO_2H).CH:CH.CO_2H$  (S. 773). Dimethylester  $C_8H_{10}O_5 = C_6H_4O_5(CH_3)_2$ . B. Man löst den Trimethylester (s. u.) bei höchstens 30—40° in  $2\frac{1}{2}$  Thln. Wasser und 5 Thln. Natronlauge von 10% und fügt, sobald die Ausscheidung von Krystallen beginnt, noch 5 Thle. Natronlauge hinzu (v. Pechmann, A. 273, 174). Man löst den Niederschlag sofort in 18—20 Thln. Wasser und versetzt die Lösung mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser). — Glänzende Nadelchen. Schmelzpt.: 88—89°. Schwer löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird schon von siedendem Wasser in Trimesinsäureester übergeführt. Beim Kochen für sich entsteht Cumalinsäure-Methylester. Beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch  $FeCl_3$  blauviolett gefärbt.

Trimethylester (Dimethylester der Methyläthersäure)  $C_9H_{12}O_5 = CH_3O.CH:C(CO_2CH_3).CH:CH.CO_2CH_3$ . B. Man leitet HCl-Gas in 50 g, unter 200 ccm siedenden Holzgeists befindliche, rohe Cumalinsäure (s. u.) ein (bis zur völligen Lösung), kühlt die Lösung ab, sättigt sie bei 0° mit HCl-Gas und verjagt, nach 2-tägigem Stehen in der Kälte, den Holzgeist bei 35—40°. Die ätherische Lösung des Rückstandes verdunstet man und schüttelt den Rückstand mit  $NaHSO_3$ -Lösung von 40%, zuletzt bei 0°. Zur Reinigung krystallisiert man die ausgeschiedenen Krystalle aus verdünntem Holzgeist um (v. Pechmann, A. 273, 171). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 62°. Siedet gegen 280° (in kleinen Mengen unzersetzt). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird nach 2—3 Tagen teigartig. Kalte Natronlauge erzeugt den Dimethylester. Mit  $NH_3$  entsteht Aminomethylenglutaconsäure-Dimethylester. Brom erzeugt Bromcumalinsäureester. Beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure.

\* Anhydrid, Cumalinsäure  $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} O-CH:C.CO_2H \\ CO.CH:CH \end{matrix}$  (S. 773). \* Methylester

$C_7H_6O_4 = C_6H_3O_4.CH_3$  (S. 774). Darst. { Man übergießt 1 Thl. Säure mit 2 Thln. Vitriolöl, fügt nach  $\frac{1}{4}$  Stunde 1 Thl. Holzgeist hinzu und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (v. Pechmann, A. 264, 279). Man giesst nach dem Erkalten vorsichtig in Wasser } und neutralisiert den grössten Theil der freien Säure durch krystallisirte Soda. Der grösste Theil des Methylesters fällt dann aus; den Rest schüttelt man mit Aether aus (MARCKWALD, B. 27, 1319).

S. 774, Z. 27 v. o. statt: „ $C_6H_7BrO_4 = C_6H_4BrO_4.CH_3$ “ lies: „ $C_7H_7BrO_4 = C_6H_2BrO_4.CH_3$ .“

4) \* *Carboxytetrinsäure* (S. 774). \* Aethylester  $C_8H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO.CH.CH_2 \\ O-CH-CH \end{matrix}$

$CO_2C_2H_5$ . Schmelzpt.: 96—97°.  $Kp_{14}$ : 191—198° (RUHMANN, HEMMY, Soc. 71, 333).

S. 774, Z. 19 v. u. statt: „Dichlorketopentamethylenoxycarbonsäure“ lies: „Dichlor-diketopentamethylenoxycarbonsäure“.

6) *2-Methyl-Penten(2)-on(4)-Disäure*  $CH_3.C(CO_2H):CH.CO.CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht, wenn Brentraubensäureester (oder einfacher ein Gemenge aus 1 Thl. Brentraubensäure und 2 Thln. absolutem Alkohol) im Kältegemisch mit HCl-Gas gesättigt wird und dann 14 Tage lang stehen bleibt (GENVRESSE, Bl. [3] 9, 378). — Syrup. Riecht nach gebranntem Zucker. —  $Cu.C_6H_4O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Grünes Pulver. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2\bar{A}$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_5 = C_6H_4O_5(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $Kp_{20}$ : 170—172°. Siedet bei 225° (nicht unzersetzt). D: 1,161.

3. \* Säuren  $C_7H_8O_5$  (S. 775—776).

3) *Ketopentamethylendicarbonsäure*, *Cyclopentanon(4)-Dicarbonsäure(1,2)*

$CO \begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$ . B. Entsteht neben s-Butantetracarbonsäure und Bernsteinsäure(?)

beim Versetzen einer heissen Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (dargestellt aus 1 Thl. Natrium und 15 Thln. Alkohol) mit (1 Mol.-Gew.) auf 100° erwärmtem Aconitsäuretriäthylester, 2-stdg. Kochen der Lösung und Verseifen des öligen Productes mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure, 1 Vol. Wasser) (AUWERS, B. 26, 370). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zunächst hauptsächlich

Ketopentamethylendicarbonsäure aus. — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Aether, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Siedet unter 30—40 mm Druck bei 230° bis 260°, dabei grösstentheils in eine bei 140° schmelzende Säure übergehend. Oxydationsmittel erzeugen Oxalsäure. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ . Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$ . Flache Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 63—64° (AUWERS).

Oxim des Diäthylesters  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} = \begin{matrix} (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\text{CH}_2 \\ (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}:\text{N}:\text{OH}$ . B. Aus dem Diäthylester und Hydroxylamin (AUWERS). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 74°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in  $\text{CS}_2$  und Ligroin.

#### 4. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ (S. 776—777).

1) \* *Orymesitendicarbonsäure*, *3-Methyl-4-Methylsäure-Hexadien(2,4)-ol(5)-Säure(I)*  $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 776).

\* Anhydrid, Mesitenlactoncarbonsäure, Isodehydracetsäure, Dimethylcumalinsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}-\text{O}-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$  (S. 776).  $\text{NH}_3$ -Gas erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Aethylester mesitencarbaminäthyläthersaures Ammoniak  $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}$

$\text{O} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{ONH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  (KERP, A. 274, 275). Brom erzeugt das bromirte Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_2$  der Orymesitencarbonsäure(?) (HANTZSCH), Bromisodehydracetsäure und  $\alpha\beta$ -Dimethylfuran- $\beta$ -Carbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  (Hptw. Bd. III, S. 709).

\* Aethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)$  (S. 776). B. Entsteht neben Isopropylidenacetessigsäureäthylester beim Sättigen eines Gemenges von Acetessigester und Aceton mit  $\text{HCl}$ -Gas (PAULY, B. 30, 483). — Erstarrt im Kältegemisch. Lange, büschelige Nadeln. Schmelzp.: 17,5—18,5° (KERP, A. 274, 272); 24—25°. Kp: 290—294° (PAULY). Brom erzeugt Bromisodehydracetsäureester (FEIST, B. 26, 757).

Orymesitendicarbonsäure-Monomethylester  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\cdot\text{CH}_3$ . Täfelchen. Schmelzp.: 73° (KERP, A. 274, 276).

\* Orymesitendicarbonsäure-Monoäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 776). Schmelzp.: 72° (KERP, A. 274, 276). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5$ .

Anhydrid der Bromoxyresitendicarbonsäure, Bromisodehydracetsäure  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ . B. Beim Eintropfen von Brom in, mit Wasser übergossene, schwach erwärmte Isodehydracetsäure (FEIST, B. 26, 754). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Sublimirbar. Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton, fast unlöslich in  $\text{CS}_2$ , Benzol und Ligroin. Beim Behandeln mit kalter Kalilauge entsteht ein Körper (Dimethylfuranedicarbonsäure?), der beim Erhitzen  $\alpha\beta$ -Dimethylfuran-carbonsäure liefert.

Bromisodehydracetsäureäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} =$  \* Bromderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$  (S. 777, Z. 21 v. o.). Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Essigsäure und Methyltrimethylenedicarbonsäure (S. 348). Wässriges Ammoniak erzeugt 5-Brom-2,4-Dimethyl-6-Pyridon-3-Carbonsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 155) und 5-Oxydimethylpyridoncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 159), während mit alkoholischem Ammoniak das Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ErNO}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$  (s. u.) entsteht.

Mesitencarbaminmethyläthersäure  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} =$

$\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}$ .

$\text{O} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C}(\text{OH})\text{NH}_2 \end{matrix}$ . B. Das Ammoniaksalz entsteht beim Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in eine Lösung von Isodehydracetsäure-Methylester in Aether + Alkohol (KERP, A. 274, 268). Man fällt die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker und zersetzt das, in Aether vertheilte Bleisalz durch  $\text{H}_2\text{S}$ . — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 92°, unter Zerfall in Isodehydracetsäuremethylester und  $\text{NH}_3$ . Ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit  $\text{HCl}$ -Gas entsteht 2,4-Pseudoluditostyryl-3-Carbonsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 155). —  $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln.

Mesitencarbaminäthyläthersäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} =$

$\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}$ .

$\text{O} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C}(\text{OH})\text{NH}_2 \end{matrix}$ . B. Das Ammoniaksalz [\*Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ ] (S. 777, Z. 24 v. o.) entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung

von 2 g Isodehydracetsäureäthylester in einem Gemisch aus 4 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm absolutem Aether (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 177). — Feine Nadelchen (aus Aether). Schmilzt bei 82°, unter Zerfall in NH<sub>3</sub> und Isodehydracetsäureäthylester (KERP, A. 274, 268). Wässrige Salzsäure erzeugt Oxymesitencarbonsäureäthylester. — Pb(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Mikroskopische Nadeln.

**Brommesitencarbaminäthyläthersäure** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NBr =  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CBr}$

$\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C}(\text{NH}_2)\text{OH} \end{matrix}$  · B. Das Ammoniak Salz entsteht beim Einleiten von trockenem NH<sub>3</sub> in eine Lösung von 5 g Bromisdehydracetsäureäthylester in einem Gemisch aus 10 g absolutem Alkohol und 100 g Aether (KERP, A. 274, 281; FEIST, B. 26, 758). — Syrup. — NH<sub>4</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrNO<sub>4</sub>. Pulver. Schmilzt bei 122°, unter Zerfall in NH<sub>3</sub> und Bromisdehydracetsäureester. — Pb(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrNO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Niederschlag.

3) Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Acetyloxyisocroton-säureester erkannt worden. Vgl. Nef, A. 276, 206. Siehe darüber S. 318.

4) **Aceto-β-Butylendicarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(2)-on(5)**  
 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>(CH<sub>3</sub>·CO)CH·C(CO<sub>2</sub>H)·CH·CH<sub>3</sub> (RUHEMANN, Soc. 71, 324).

**Diäthylester** C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Man versetzt 26 g Acetessigsäureester mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 29,6 g α-Chlorcrotonsäureester und kocht 3—4 Stunden lang (RUHEMANN, WOLF, Soc. 69, 1392). — Flüssig. Kp<sub>16</sub>: 160—162°. D<sup>19</sup>: 1,0986. Unlöslich in Alkalien. Brom erzeugt ein Monobromderivat. Bei 4-tägigem Stehen mit conc., wässrigem Ammoniak scheidet sich das Monamid C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (Schmelzp.: 169—170°) aus.

5) **Cyclohexen(1)-ol(2)-Dicarbonsäure(1,4)** siehe Hptw. Bd. II, S. 1917.

6. \* Säuren C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (S. 778).

1) **Cantharidinsäure** siehe Cantharidin Hptw. Bd. III, S. 622.

2) **α-Methyl-α'-Allyl-α'-Acetylbernsteinsäure, 2-Methyl-3-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexen(5)-Säure(1)** CH<sub>3</sub>:CH·CH<sub>2</sub>:C(CO<sub>2</sub>H,CO·CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Diäthylester C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Natrium-Allylacetessigsäureester und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 951). — Kp: 250—280°.

3) **4-Methylsäure-Nonen(6)-dion(3,5)-ol(7)** CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH(CO<sub>2</sub>H)·CO·CH: C(OH)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Anhydrid, Dehydropropionylessigsäure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CO.

$\begin{matrix} \text{CO}-\text{CH} \\ | \\ \text{CH} < \end{matrix}$   
 $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$  · B. Bei wiederholtem Eindampfen von dehydropropionylessigcarbon-saurem Kalium (Spl. zu Bd. I, S. 848) mit Wasser (v. PECHMANN, NEGER, A. 273, 202). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72°.

4) **Homoterpenoylameisensäure**  $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  · B. Bei 1/2-stdg. Kochen von 1 Thl. Pinoylameisensäure (s. Nr. 5) mit 10 Thln. Schwefelsäure von 10% (BAEYER, B. 29, 1917). — Prismen (aus Wasser). Blätter aus CHCl<sub>3</sub>. Schmelzp.: 126° bis 129°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, sehr wenig in CHCl<sub>3</sub>. Mit PbO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder mit rauchender Salpetersäure bei 60° entsteht Homoterpenylsäure (S. 369). Beim Erwärmen mit concentrirter roher Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure (S. 362).

**Oxim** C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>:N.OH. Hydroxylaminsalz C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>·NH<sub>3</sub>O. B. Bei mehrstündigem Kochen von 2 g Homoterpenoylameisensäure, gelöst in 20 g Wasser, mit 4 Mol.-Gew. NH<sub>3</sub>O.HCl-Lösung und Kaliumacetat (BAEYER, B. 29, 1919). — Feine Nadeln (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen 170°, unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

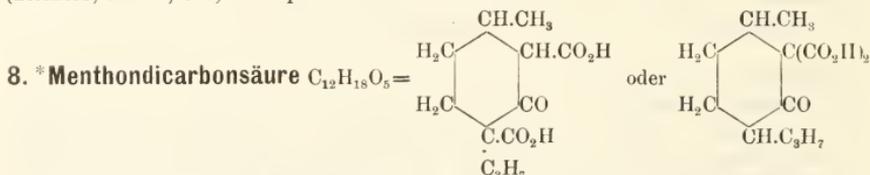
5) **Pinoylameisensäure** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{matrix}$  > CH<sub>2</sub> =  
 $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$  > O  
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  > · B. Entsteht neben α-Pinonsäure (S. 261) bei 1 1/2- bis

2-stdg. Schütteln von 150 g französischem Terpentinöl mit der auf 80° erwärmten Lösung von 350 g KMnO<sub>4</sub> in 8 L Wasser (BAEYER, B. 29, 1912). Man übersättigt das mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirte und auf 1/10 Vol. eingeengte Product mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Man behandelt den ätherischen Auszug mit wenig Wasser und NaHCO<sub>3</sub> und entfernt aus der vom nopsäuren Natrium

abfiltrirten Lösung die neutralen Producte durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird mit etwas Wasser und wenig  $K_2CO_3$  behandelt, wobei sich  $\alpha$ -Pinonsäure ausscheidet. Die abfiltrirte und mit Aether gewaschene Lösung wird angesäuert und mit Aether extrahirt, der jetzt Pinoylameisensäure aufnimmt. Man schüttelt den Auszug mit gesättigter  $KHSO_5$ -Lösung, löst den abfiltrirten und mit Aether und  $CHCl_3$  gewaschenen Niederschlag in Wasser und übersättigt mit heisser Aetzbarytlösung. Die vom überschüssigen Baryt durch  $CO_2$  befreite Lösung wird mit  $HCl$  angesäuert und mit Aether extrahirt. — Dünne Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $78-80^\circ$ . Aeusserst leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Essigäther, schwer in  $CHCl_3$ . Bei der Oxydation mit  $PbO_2 +$  Essigsäure entsteht Pinsäure (S. 340). Mit  $CrO_3$  und  $H_2SO_4$  entsteht Isocamphoronsäure (S. 410). Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure, Terpenylsäure (S. 366) und Terebinsäure (S. 362).  $NaClO$  erzeugt  $\alpha$ -Ketoisocamphoronsäure (Spl. zu Bd. I, S. 846). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Oxyhomopinsäure (S. 383). Bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Homoterpenoylameisensäure (S. S. 387). Verbindet sich mit  $KHSO_5$ . —  $Ag.C_{10}H_{15}O_5$ . Glänzende Blättchen. —  $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$  (?). Pulveriger Niederschlag.

### 7. \* Säuren $C_{11}H_{16}O_5$ (S. 778).

2)  $\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Allyl- $\alpha'$ -Acetylbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-4-Aethanoyl-Hepten(6)  $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H.CO.CH_3).CH_2.CH:CH_2$ . Diäthylester  $C_{15}H_{24}O_5 = C_{11}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-Allylacetessigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 981). — Kp:  $245-250^\circ$ .



(S. 778). B. Neben der Monocarbonsäure (S. 263) bei der Einwirkung von Natrium und  $CO_2$  auf Menthon (ODDO, G. 27 II, 97). — Schmelzp.:  $140-141^\circ$ . Unlöslich in Ligroin. Liefert mit 4 Mol.-Gew. Diazobenzol eine Verbindung vom Schmelzp.  $126-128^\circ$  in rothen Krystallen.

8a. Säure  $C_{18}H_{30}O_5$ . B. Aus Isobutylävalinsäure-Aethylester durch längeres Kochen mit Wasser (BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 59). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.:  $175-180^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Einbasisch. —  $Ag.C_{18}H_{26}O_5$ . Weiss, amorpher Niederschlag.

### E. \* Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ (S. 778-783).

1. \*Krokonsäure  $C_7H_8O_5 + 3H_2O$  (S. 778). B. Beim Kochen von Triaminophloroglucin mit Soda und Braunstein (NIETZKI, MOLL, B. 26, 2186). —  $*K_2.C_7O_5 + 2H_2O$ . Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, G. 24 I, 167.

2. \*Komensäure  $C_6H_4O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2H$  (S. 779). B. Beim Erhitzen von pyromecousaurem Natrium im  $CO_2$ -Strome auf  $180^\circ$  entsteht eine kleine Menge Komensäure (PERATONER, LEONE, G. 24 II, 81).

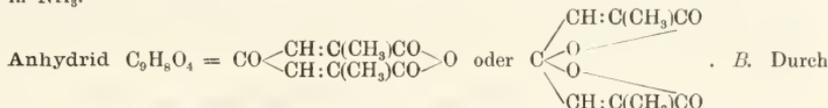
2a. Acetoallylendicarbonsäure, 3-Methylsäure-Hexadien(3,4)-on(2)-Säure(6)  $C_7H_8O_5 = CH_3.CO.C(CO_2H):C:CH.CO_2H$  (RUHEMANN, Soc. 71, 325).

Diäthylester  $C_{11}H_{14}O_5 = C_7H_4O_5(C_2H_5)_2$ . B. Beim Vermischen von 30 g Methylacetessigsäureester mit der Lösung von 4,8 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 43 g Chlorfumarsäurediäthylester (RUHEMANN, WOLF, Soc. 69, 1386). Man lässt 24 Stunden stehen, erhitzt dann 1 Stunde lang auf  $100^\circ$ , verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand an und extrahirt mit Aether. — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $132^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  violettroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure

(oder auch mit Kalilauge) in CO<sub>2</sub>, Alkohol und das Säureanhydrid C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (Methylhydroxycumalin?).

**3. \* Säuren** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (S. 781).

3) **Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure), 2,6-Dimethyl-Heptadien (2,5)-on (4)-Disäure** CO[CH:C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>. B. Siehe unten das Anhydrid. Ihre Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Einwirkung von Basen. Aus den Salzen wird durch Säuren wieder das Anhydrid abgeschieden (DÖBNER, B. 31, 682). — Salze: Na<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Farblose Tafeln; bei 120° das Krystallwasser verlierend und dann zerflüßlich. — K<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Farblose Nadeln; in wasserfreiem Zustand luftbeständiger. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Weisser, käsiger Niederschlag; sehr lichtempfindlich, löslich in NH<sub>3</sub>.

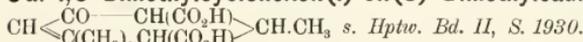


Condensation von Brenztraubensäure (2 Mol.-Gew.) mit Aceton (1 Mol.-Gew.) in Eisessig mittels conc. Schwefelsäure bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 105—110° (DÖBNER, B. 31, 682). — Tafeln. Schmelzp.: 166°. Kp<sub>20</sub>: 234°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Methylal, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol, Reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Giebt mit Ammoniak das Diimid C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (s. unten), mit Hydroxylamin unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> das Oxim C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> der N-Oxydimethylpiperidincarbonsäure. Addirt 4 At. H und 4 At. Br.

Diimid C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. B. Bei 5-stdg. Erhitzen des Acetondibrenztraubensäureanhydrids mit wässrigem NH<sub>3</sub> im Rohre (DÖBNER, B. 31, 685). — Nadeln, über 300° sich zersetzend. Löslich in warmen Säuren.

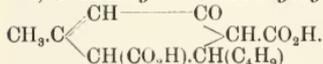
4) **1-Methylcyclohexen (1)-on (3)-Dimethylsäure (4,6)** s. *Hptw. Bd. II, S. 1930*.

**3a. 1,5-Dimethylcyclohexen (1)-on (3)-Dimethylsäure (4,6)** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> =



**4a. Säuren** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.

1) **1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen (1)-on (3)-Dicarbonsäure (4,6)**



Diäthylester C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Man kocht Isovalerylidendiacetessigester 4—5 Stunden lang mit Wasser und destillirt dann im Vacuum (KNOEVENAGEL, A. 288, 332). — Flüssig. Kp<sub>20</sub>: 186—188°. Bei längerem Kochen mit Schwefelsäure (von 20%) entsteht der Aethylester der 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4) (S. 267). Beim Kochen mit Alkalien entsteht 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3).

Oxim des Diäthylesters C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (KNOEVENAGEL, A. 288, 333). — Leicht löslich in Alkalien, Aether und Benzol.

Benzoylderivat des Oxims C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N. B. Beim Schütteln des Oxims, gelöst in Natronlauge von 25%, mit Benzoylchlorid und Eisstücken (KNOEVENAGEL). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

2) **Ketonsäure** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>2</sub> \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}\_2\text{.C.CH}\_2\text{.CH}\_2\text{.CH}\_2\text{.CO}\_2\text{H} \\ \text{C.CH}\_2\text{.CH}\_2\text{.CO}\_2\text{H} \end{array} \right\rangle \text{ ? B. Durch Einwirkung}

kochenden Barytwassers auf Methylenbishydroresorcin (s. Spl. zu Bd. I, S. 1027), sowie beim Erhitzen des Methylenbishydroresorcins mit Barytwasser auf 150—160° oder beim mehrstündigen Kochen mit conc. Sodalösung (VORLÄNDER, KALKOW, A. 309, 365). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.: etwa 77°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Wasser, schwer in Benzol. Entfärbt sofort alkalische KMnO<sub>4</sub>-Lösung, giebt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. — Ba.C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Voluminöser weisser Niederschlag.

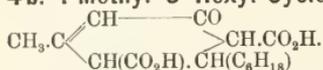
Diäthylester C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Oelig. Kp<sub>21</sub>: 235—240° (V., K.).

Oxim C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N = C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>:N.OH. B. Aus dem Baryumsalz der Säure und salzsaurem Hydroxylamin (V., K.). — Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 159° (vorher sintend). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Semicarbazon  $C_{14}H_{21}O_5N_3 = C_{13}H_{18}O_4:N.NH.CO.NH_2$ . B. Aus dem Baryumsalz der Säure und salzsaurem Semicarbazid (V., K.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 218° (Zersetzung). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und heissem Eisessig.

3) **Ketodicarbonsäure**  $\begin{array}{c} CH_2.CH_2.C(OH) \\ CH_2.CO.C.CH_2 \end{array} \begin{array}{c} HO_2C \\ CH_2.CH_2 \\ CH_2 \\ CO.CH_2 \end{array} + H_2O (?)$ . B. Durch Einwirkung von conc. Kalilauge (1 Thl. KHO, 1 Thl. H<sub>2</sub>O) auf eine alkoholische Lösung von Methylenbisdihydroresorcin (s. Spl. zu Bd. I, S. 1027) bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, KALKOW, A. 309, 368). — Prismen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: unscharf 62—65°, wasserfrei etwa 67°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Eisessig, schwer in Aether, sehr wenig in Benzol, CS<sub>2</sub> und Petroleumäther. — Gibt mit FeCl<sub>3</sub> in wässriger Lösung bräunliche, in alkoholischer Lösung bräunliche, durch Zusatz von Wasser violett werdende Färbung. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100—110°; geht beim Kochen mit Barytwasser in die isomere Säure vom Schmelzp. 77° (s. o. Nr. 2) über. Reagirt nicht mit Semicarbazid.

#### 4b. 1-Methyl-5-Hexyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) $C_{15}H_{22}O_6 \Rightarrow$



Diäthylester  $C_{19}H_{30}O_6 = C_{15}H_{20}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Man kocht Oenanthyldiacetessigester 4—5 Stunden lang mit Wasser und destillirt dann im Vacuum (KNOEVENAGEL, A. 288, 341). Entsteht auch beim Liegen von rohem Oenanthyldiacetessigester (KN.). — Flüssig. Kp<sub>9</sub>: 195—196°. Kp<sub>17</sub>: 202—204°.

Oxim des Diäthylesters  $C_{19}H_{31}O_5N$ . B. Aus Oenanthyldiacetessigester und NH<sub>3</sub>O (KNOEVENAGEL, A. 288, 341). Aus dem Diäthylester der 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) und NH<sub>3</sub>O (KN.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—118°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol. — Benzoat. Schmelzp.: 165—166°.

5. \* **Cholsäure, Cholalsäure**  $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$  (S. 781—782). V. In der Galle des Menschen (LASSAR-COHN, B. 27, 1343; H. 19, 573). — Darstellung aus Rindergalle: PREGL, C. 1898 I, 1050. — Drehungsvermögen: VARLEN, H. 21, 265. Mol. Verbrennungswärme: 3401,7 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, C. r. 129, 320). — KMnO<sub>4</sub> oxydirt zu CO<sub>2</sub>, Essigsäure, Cholesterinsäure C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> und Phtalsäure (SENKOWSKI, M. 17, 2). Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dehydrocholsäure (Hptw. Bd. II, S. 1969), Biliansäure und Ciliansäure (Spl. zu Bd. II, S. 2090) (LASSAR-COHN, B. 32, 683). Verhalten bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer oder alkalischer Lösung: V., H. 23, 106. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und darauf folgende Behandlung des Reactionsproductes mit Zinkstaub in Eisessig wird Cholylsäureanhydrid (C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (s. u.) erhalten (PR., C. 1898 I, 1051; 1898 II, 495; SENKOWSKI, M. 19, 1). Trennung von Fettsäuren: vgl. auch V., H. 21, 260. — Quantitative Bestimmung: L.-C., B. 26, 149. — Drehungsvermögen des Kalium- und des Natrium-Salzes: V., H. 21, 267.

S. 782, Z. 20 v. o. statt: „C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>“ lies: „C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>“.

\* Jodcholsäure 4C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>J + 11J (S. 783). B. Aus brauner Jodcholsäure (s. u.) mit HJ, ZnJ<sub>2</sub> u. s. w. wie auch durch Reduktionsmittel (MYLIUS, B. 28, 387).

Braune Jodcholsäure C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>J<sub>2</sub>. B. Beim Auflösen von 1 Mol.-Gew. Cholsäure und 1 Mol.-Gew. Jod in Alkohol (MYLIUS, B. 28, 387). Aus blauer Jodcholsäure und conc. Jodjodzinklösung (M.). Man fällt durch Wasser. — Glänzende, gelbbraune Nadeln. Geht durch HJ, H<sub>2</sub>S u. s. w. in die blaue Verbindung über.

Cholylsäureanhydrid C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O.O.O.C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>. B. Man erhitzt Cholsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 24 Stunden im Rohre auf 100°, löst das Product in Eisessig, entfärbt durch Erhitzen mit Zinkstaub und giesst in Wasser (SENKOWSKI, M. 19, 2; PREGL, C. 1898 II, 495). — Gelbliche, spröde, amorphe Masse, löslich in Eisessig und Alkohol, sehr leicht in Aether und Petroleumäther. Schmelzp.: 75—80°. Löslich in verdünnter Lauge. Die Lösung giebt Niederschläge mit conc. Lauge, sowie mit Pb-, Cu-, Ag-, Zn- und Ca-Salzlösung.

#### 6. Säuren C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> u. s. w.

1) **α-Scymmol** C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> oder C<sub>28</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>? B. Durch Kochen der α-Scymnolschwefelsäure (s. u.) mit Säuren oder Alkalien (HAMMARSTEN, H. 24, 340). — Krystallpulver. Schmelzp.: 100—101°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht

in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Chloroform und Eisessig. Die Lösung in 25%iger Salzsäure nimmt nach kurzer Zeit prachtvoll blaue Farbe an. Giebt die Fluorescenzprobe mit conc. Schwefelsäure, wie Cholalsäure, und die PETTENKOFER'sche Gallensäure-Reaction.

$\alpha$ -Scymnolschwefelsaures Natron  $C_{27}H_{45}O_4 \cdot SO_4Na$  oder  $C_{29}H_{53}O_5 \cdot SO_4Na$ ? V. In der Galle von *Seymnus borealis*, Scoresby (HAMMARSTEN, H. 24, 343). — Wird von 20%iger Kalilauge gefällt. Liefert beim Kochen mit Alkalien oder Säuren Sulfat bezw. Schwefelsäure und  $\alpha$ -Scymmol. Die Lösung in 25%iger Salzsäure nimmt nach kurzer Zeit eine prachtvoll blaue Farbe an. Giebt die PETTENKOFER'sche Reaction.

2)  $\beta$ -Scymmol  $C_{29}H_{53}O_5$ (?). B. Durch Kochen der  $\beta$ -Scymnolschwefelsäure mit Säuren oder Alkalien (HAMMARSTEN, H. 24, 348). — Amorph. Die Lösung in 25%iger Salzsäure nimmt eine grünliche Farbe an.

$\beta$ -Scymnolschwefelsaures Natron  $C_{29}H_{53}O_4 \cdot SO_4Na$ (?). V. In der Galle von *Seymnus borealis*, Scoresby (HAMMARSTEN, H. 24, 336). — Wird nicht von 20%iger Kalilauge gefällt. Leicht löslich in Wasser. Liefert beim Kochen mit Alkalien oder Säuren Sulfat bezw. Schwefelsäure und  $\alpha$ -Scymmol. Die Lösung in 25%iger Salzsäure nimmt eine grünliche Farbe an. Giebt die PETTENKOFER'sche Reaction.

### XIII. \*Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff (S. 784—825).

#### A. \*Säuren $C_nH_{2n}O_6$ (S. 784—787).

##### I. \*Säuren $C_5H_{10}O_6$ (S. 784).

1) \**Arabonsäure*, *Pentantetrolsäure*  $CH_2(OH)[CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$ . a) \**l-Säure*  
 $\begin{array}{c} OH \ OH \ H \\ | \ | \ | \\ OH \ CH_2 \ C - C - C \cdot CO_2H \end{array}$  B. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf l-Ara-  
 $\begin{array}{c} H \ H \ OH \\ | \ | \ | \\ OH \ CH_2 \ C - C - C \cdot CO_2H \end{array}$   
 binose (BERTRAND, C. r. 127, 729).

b) *d-Säure*  $\begin{array}{c} H \ H \ OH \\ | \ | \ | \\ OH \ CH_2 \ C - C - C \cdot CO_2H \end{array}$  B. Durch Oxydation von d-Arabinose mit Brom (RUFF, B. 32, 556). — Syrup, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das Anhydrid übergeht. —  $C_n(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$ . Derbe Nadeln. Löslich in 74,12 Thln. Wasser von 12°, 22,2 Thln. Wasser von 40°. Giebt mit l-arabonsaurem Calcium ein inactives Gemenge, nicht ein racemisches Salz.

Anhydrid, d-Arabonsäurelacton  $C_5H_9O_5$ . B. Durch mehrstündiges Erwärmen der Säure auf dem Wasserbade (RUFF, B. 32, 556). — Harte Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 98—99° (corr.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +73,73° in wässriger Lösung (c: 10,0565).

c) *Racemische Arabonsäure*. Anhydrid, rac. Arabonsäurelacton  $C_5H_9O_5$ . Grosse, prismatische Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 115—116° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton (RUFF, B. 32, 558).

3) \**Xylonsäure* (S. 784)  $\begin{array}{c} H \ OH \ H \\ | \ | \ | \\ OH \ CH_2 \ C - C - C \cdot CO_2H \end{array}$  B. Bei 4-stdg. Erhitzen von  
 $\begin{array}{c} OH \ H \ OH \end{array}$

Lyxonsäurelacton (s. u.) mit 1 Thl. Pyridin und 1 Thl. Wasser auf 135° (FISCHER, BROMBERG, B. 29, 584). Aus Xylose durch Oxydation mittels Sorbosebacteriums (BERTRAND, C. r. 127, 124). — *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Xylose (B., Bl. [3] 15, 593). Durch Oxydation von Xylose mit Brom und Wasser und Isolirung mittels der Benzal-Verbindung (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRÉUYN, R. 18, 306). — Beim Erhitzen mit Pyridin auf 135° entstehen Lyxonsäure (s. u.), Brenzschleimsäure u. s. w. — \*Cd( $C_5H_9O_6$ )<sub>2</sub> + CdBr<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. 1 Thl. Salz löst sich in 7,5—8 Thln. siedendem Wasser (B.).

4) *Lyxonsäure*  $\begin{array}{c} H \ OH \ OH \\ | \ | \ | \\ OH \ CH_2 \ C - C - C \cdot CO_2H \end{array}$  Anhydrid, Lyxonsäurelacton  $C_5H_9O_5$ .  
 $\begin{array}{c} OH \ H \ H \end{array}$

B. Aus Lyxose durch Oxydation mittels Brom in wässriger Lösung (WOHL, LIST, B. 30, 3107). Man löst 10 Thle. des Cadmiumbromidecadmiumdoppelsalzes der Xylonsäure in 100 Thln. heissem Wasser, entfernt das Cadmium durch H<sub>2</sub>S und engt die filtrirte und

mit Pyridin neutralisirte Lösung auf  $\frac{1}{4}$  Vol. ein. Der Rückstand wird mit 4 Thln. Pyridin im Rohre  $3\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $135^\circ$  erhitzt (FISCHER, BROMBERG, B. 29, 582). Man verjagt das Pyridin durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser, füllt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus und kocht die filtrirte Lösung mit  $\text{CdCO}_3$ . Beim Stehen der eingengten Lösung scheidet sich Xylonsäuredoppelsalz aus. Die Mutterlauge werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  vom Cadmium, durch Silberoxyd vom HBr befreit und eingedampft. Man kocht den Rückstand zur Gewinnung des Xylonsäurelactons 10—20 Mal  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 20 Thln. Essigäther aus. — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.:  $113-114^\circ$  (F., B.);  $112^\circ$  (W., L.). Für die wässrige Lösung ist bei  $c$ : 9,783 und  $t$ :  $20^\circ$   $[\alpha]_D$ :  $+82,4^\circ$ . Löslich in 100 Thln. kochendem Essigäther, sehr leicht in Wasser, fast unlöslich in Aether. Wird beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf  $135^\circ$  in Xylonsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgame in schwach saurer Lösung entsteht Lyxose. — Brucinsalz. Schmelzp.:  $172-174^\circ$ . Löslich in ca. 40 Thln. siedendem Alkohol.

5) *Säure*  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ . B. Entsteht beim Hydrolysiren von Maltodextrinsäure A oder B (BRAUN, MILLAR, Soc. 75, 298). Beim Hydrolysiren der Oxydationsproducte von Maltose (mit  $\text{H}_2\text{O}$ ) (BR., M., Soc. 75, 299) und beim Hydrolysiren der Dextrinsäure (BR., M., Soc. 75, 328). — Farbloser Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in  $95\%$ igem Alkohol. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

## 2. \* Säuren $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (S. 784-786).

1) \* *Glykosaccharinsäure, 2-Methylpentantetrol(2, 3, 4, 5)-Säure*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  (S. 784).

\* Anhydrid, Saccharin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (S. 785). Rhombisch-hemiëdrisch (BRUGNATELLI, Z. Kr. 29, 54). — Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure ein Trimethylendisaccharin (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2513).

2) \* *Maltosaccharinsäure, Isosaccharinsäure*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 785). B. Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser (neben Dioxymbuttersäure und Cellulose) (v. FABER, TOLLENS, B. 32, 2596). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ . 100 Thle. Wasser lösen 1,19 Thle. Salz.

3) \* *Metasaccharinsäure*  $\text{CH}_2(\text{OH}).[\text{CH}(\text{OH})]_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}(\text{?})$  (S. 785). Darst. Man lässt die Lösung von 1 Thl. Galactose in 10 Thln. Wasser mit 0,5 Thl. frisch bereitetem Kalkhydrat 4 Wochen lang in einem luftdicht verschlossenen Gefäss stehen, filtrirt und wäscht mit wenig Wasser. Das Filtrat nebst Waschwasser erhitzt man, unter beständigem Rühren und zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers, 3 Stunden lang zum Kochen. Man sättigt die abfiltrirte Lösung mit  $\text{CO}_2$ , erhitzt zum Kochen, filtrirt und dampft das Filtrat ein, bis sein Gewicht doppelt so gross ist, als das der angewandten Galactose. Nach dem Erkalten fügt man etwas krystallisirtes, metasaccharinsaures Calcium hinzu und lässt bei niedriger Temperatur 10 Tage lang stehen. Es scheidet sich metasaccharinsaures Calcium aus, während das Salz der Parasaccharinsäure (s. u.) und Milchsäure in Lösung bleibt (KILIANI, SANDA, B. 26, 1650).

4) \* *Rhamnonsäure* (S. 786). Darst. Siehe das Anhydrid.

\* Anhydrid, Rhamnonsäurelacton  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (S. 786) Darst. Man lässt die auf  $20^\circ$  abgekühlte und mit 1 kg Brom versetzte Lösung von 500 g Rhamnose (S. 104) in 3 L. warmem Wasser 3 Tage lang stehen und kocht dann unter Umschütteln bis zum Verschwinden des Broms (FISCHER, HERBORN, B. 29, 1962). Man neutralisirt das Product mit  $\text{PbCO}_3$ , entbleit die filtrirte Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$ , und schüttelt die vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreite Lösung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Man kocht das Filtrat auf und verdampft die filtrirte Lösung im Vacuum. — 100 Thle. Aceton lösen bei  $20^\circ$  3,85 Thle. Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure Monomethyleurhamnonsäurelacton (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2512). Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf  $150-155^\circ$  entsteht Isorhamnonsäure. — Brucinsalz. Schmelzp.:  $120-126^\circ$ .

S. 786, Z. 11 v. o. statt: „Rayman, B. 2, 2048“ lies: „Rayman, B. 21, 2048“.

5) *Parasaccharinsäure*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH},\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$ . B. Durch Einwirkung von Aetzkalk auf Galactose (KILIANI, SANDA, B. 26, 1651). — Darst. Man fällt aus der Mutterlauge von der Darstellung des metasaccharinsauren Calciums (s. o.) das Calcium durch Oxalsäure genau aus und entfernt aus dem eingengten Filtrat vom Calciumoxalat die Milchsäure durch 40-maliges Ausschütteln mit Aether. Den dritten Theil des milchsäurefreien Rückstandes neutralisirt man durch Kochen mit  $\text{BaCO}_3$ , fügt die übrigen zwei Drittel hinzu und dann Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation. Das nach längerer Zeit sich ausscheidende Gemisch von meta- und parasaccharinsaurem Baryum zerlegt man durch verdünnte

Schwefelsäure, filtrirt und versetzt das zum Syrup eingedampfte Filtrat mit Alkohol. Es scheidet sich Metasaccharinsäure ab, Parasaccharinsäure bleibt in Lösung (K., S.). — Linksdrehend. — Calciumsalz. Krystallisirt äusserst schwer. —  $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ . Nadeln oder sehr feine Prismen. Gleich ganz dem Salz der Metasaccharinsäure.

Anhydrid, Parasaccharin ist ein Syrup. Beim Erhitzen mit HJ entsteht  $\alpha$ -Aethylbutyrolacton. Bei der Oxydation durch  $Ag_2O$  entstehen  $CO_2$  und Glykolsäure.

6) **Isorhamnonsäure**. Anhydrid, Isorhamnonsäurelacton  $C_6H_{10}O_5$  (bei  $100^\circ$ ). B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 200 g Rhamnonsäurelacton mit 1 L. Wasser und 170 g Pyridin auf  $150-155^\circ$  (FISCHER, HERBORN, B. 29, 1963). Man kocht das Product mit Aetzbariumlösung und entfernt den Baryt durch Schwefelsäure. Der nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung zurückbleibende Syrup wird mit kaltem Aceton ausgelaugt, wobei unverändertes Rhamnonsäurelacton zurückbleibt. Man kocht den nach dem Verdunsten der Acetonlösung zurückbleibenden Syrup (3 Thle.)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 30 Thln. Wasser und 7,2 Thln. Brucin, verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand erst mit kaltem Alkohol und kocht ihn dann 2 Mal mit 17 und 12 Thln. absolutem Alkohol aus. Das ungelöste Brucinsalz der Isorhamnonsäure wird in das Baryumsalz übergeführt, und dieses durch Schwefelsäure zerlegt. Der Rückstand nach dem Verdunsten der Lösung wird wiederholt mit Essigäther ausgekocht, wobei das Isorhamnonsäurelacton gelöst wird, während die Isorhamnonsäure ungelöst bleibt. — Krystalle (aus heissem Aceton). Schmelzp.: gegen  $150-152^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Holzgeist, fast unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Isorhamnose (S. 105). Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entsteht Xylotrioxyglykolsäure (Hptw. Bd. I, S. 831 u. Spl. dazu).

7) **2,2-Dimethylol-Butandiol(1,3)-Säure(4)**  $(CH_2OH)_3C(OH)CO_2H$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge (HOSAEUS, A. 276, 80). —  $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallinisch.

Anhydrid, Trimethylolmilchsäurelacton  $C_6H_{10}O_5 = (CH_2OH)_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 - O \\ | \\ \text{CH(OH)CO} \end{matrix}$

B. Bei 20-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von 27 g Brenztraubensäure mit 90 g Formaldehydlösung von  $40\%$ , 1200 g Wasser und 70 g (in 250 g Wasser gelöschtem) Kalk (HOSAEUS, A. 276, 80). Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat den Kalk durch Oxalsäure. — Krystalle (aus Alkohol).

8) **Antiaronsäure**. B. Das Anhydrid scheidet sich aus bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen von 1 Thl. Antiarose mit 5 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom (KILJANI, Privatmittheilung). Man giesst das Gemisch in eine Schale, entfernt sofort durch  $Ag_2O$  den HBr, und verdunstet das Filtrat vom AgBr im Vacuum. —  $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Gallertklumpen gefällt.

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . Grosse Prismen. Beginnt bei  $168^\circ$  zu erweichen und sintert gegen  $180^\circ$  zusammen (KILJANI). Für die wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D^{20} = -30$ .

### 3. \* Säuren $C_7H_{14}O_6$ (S. 786).

2) **\* Digitalonsäure** (S. 786).  $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$ ; aus der wässerigen Lactonlösung durch Kochen mit  $CaCO_3$ . Verglimmt beim Erhitzen ohne zu schmelzen (KILJANI, B. 31, 2460).

3) **Digitoxosecarbonsäure**  $C_6H_{13}O_4.CO_2H$ . B. Aus dem durch Blausäure aus Digitoxose entstehenden Nitril durch Verseifung mit Baryt (KILJANI, B. 31, 2456). —  $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$ . Schmilzt beim Erhitzen und bläht sich auf.

Anhydrid, Lacton der Digitoxosecarbonsäure  $C_7H_{12}O_5$ . Krystalle aus Alkohol von  $50\%$ . Schmelzp.:  $153-154^\circ$ . Reagirt neutral. Liefert beim Kochen mit  $CaCO_3$  das Calciumsalz der Digitoxosecarbonsäure (KILJANI, B. 31, 2456).

4a. **Divalonsäure (Dimethyloxetonecarbonsäure)**  $C_{10}H_{16}O_4$  (Anhydrid einer Säure  $C_{10}H_{20}O_6$ ) siehe Hptw. Bd. I, S. 694.

### 4b. Säuren $C_{12}H_{24}O_6$ .

1) **\* Dihexonsäure (Diäthyloxetonecarbonsäure)**  $C_{12}H_{20}O_4$  (Anhydrid einer Säure  $C_{12}H_{24}O_6$ ) siehe Hptw. Bd. I, S. 728.

2) **2,8-Dimethyl-4-Methylsäure-Nonantetrol(2,5,5,8)**  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)_2.CH(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2(OH)$ .

Anhydrid, Tetramethyloxetonecarbonsäure, Diisohexonsäure  $C_{12}H_{20}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .  $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.C.CH(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . B. Bei 2-stdg. Kochen des An-

hydrids (s. u.) mit Natronlauge von 9° (STRÖM, *J. pr.* [2] 48, 213). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 81°. Schmelzp.: 108° (wasserfrei). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in  $\text{CHCl}_3$ . Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Tetramethyloxeton (S. 119) und  $\text{CO}_2$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Ba. $\bar{\text{A}}_2$ . Nadeln. — Ag. $\bar{\text{A}}$ . Niederschlag.

**Anhydrid, Diisohexolacton, Isocaprolactoid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3$ . *B.* Man versetzt 10 g  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid mit einer Lösung von 2 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol und kocht 8 Stunden lang (STRÖM, *J. pr.* [2] 48, 211; H. ERDMANN, *A.* 228, 189). Man destillirt den Alkohol ab, löst den mit Aether extrahirten Rückstand in Wasser und versetzt die wässrige Lösung mit 25 g Salzsäure von 15%. Das abgeschiedene Oel löst man in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Pottaschelösung. — Grosse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 103,8°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und  $\text{CS}_2$ , sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Tetramethyloxeton (S. 119).

## B. \* Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_6$ (S. 787—806).

**I. \* Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure, Propandiolsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6 = (\text{HO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 787). *B.* Beim Erwärmen von Glycerin mit einer Lösung von Wismuthnitrat (CAUSSE, *B.* [3] II, 694). — Molekulare Verbrennungswärme: 128,3 Cal. (MATIONGON, *A. ch.* [6] 28, 302). — Beim Behandeln von mesoxalurem Baryum mit Alkohol und HCl entsteht Oxomalonsäureester (S. 371). —  $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Dicke, zerfließliche Nadeln (C). —  $\text{SbO.K.C}_3\text{H}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Prismen. —  $\text{Bi.C}_3\text{H}_2\text{O}_6$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend, erhalten beim Erwärmen von Glycerin mit Wismuthnitratlösung (C).

\*Diäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 788). *B.* Bei mehrstdg. Kochen von Oxomalonsäure-Diäthylester  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Wasser (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* 25, 3615). — Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Oxomalonsäureester und Wasser.

Oxomalonsäurediäthylester  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  s. S. 371.

**Diäthoxymalonsäurediäthylester (Mesoxaldiäthyläthersäurediäthylester)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Man lässt 95,8 g Dibrommalonsäureester in 30 ccm Alkohol zu einer Lösung von 13,8 g Natrium (2 Atome) in 225 ccm Alkohol langsamzutropfen, indem man die Temperatur auf 48—50° hält (CURTISS, *Am.* 19, 695; BISCHOFF, *B.* 30, 490). — Dickes, farbloses Oel, das zu rhombischen Prismen oder Tafeln erstarrt. Schmelzp.: 43—44°. Siedet bei 225° unter geringer Zersetzung (C).  $\text{Kp}_{763}^{\circ}$ : 728° (B.). Leicht löslich in Alkohol. Reducirt ammoniakalisches Silbernitrat bei langem Kochen, geht mit Natriumäthylat ein Natriumsalz.

**2. \* Säuren  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{H.CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 788—802).**

1) \*Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure, Butandiol(2,3)-Disäure  $\text{CO}_2\text{H.OH.H.OH.C.CO}_2\text{H}$  (FISCHER, *B.* 29, 1378) (S. 788). *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen von Methyl- $\text{H.OH}$  tetrose mit  $\text{HNO}_3$  auf 55—60° (F., *B.* 29, 1382). — D: 1,755 (WALDEN, *B.* 29, 1701).  $\text{D}_{20}^{\circ}$ : 1,7598 (PÉBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 19, 123). — Molekularrefraction im festen und gelösten Zustande: GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* 71, 824. Rotationsdispersion: WENDELL, *W.* 66, 1149. Spec. Gewicht und opt. Drehungsvermögen wässriger Lösungen: Pk., GL., *M.* 14, 739. In übersättigter, wässriger Lösung sinkt die Rechtsdrehung auf 0 und geht dann in Linksdrehung über (vgl. LEPESCHKIN, *B.* 32, 1180). Opt. Drehung in Gegenwart von Uranylal: Wa., *B.* 30, 2889. Drehungsvermögen der Salze: Pk., GL., *M.* 14, 739. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Affinitätsconstante K: 0,097 (W.).

Trocknet man Weinsäure bei 100° und titirt ihre Lösung gleich nach der Herstellung, so verbraucht dieselbe in der Kälte nur 1,2 Aeq. Alkali statt 2 Aeq. (DEGENER, *C.* 1897 II, 936). Beim Stehen einer wässrigen, 5%igen mit 1%  $\text{U}_2\text{O}_3$  versetzten Lösung an der Sonne entstehen bald  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Acetaldehyd, Aepfelsäure und Bernsteinsäure (SEEKAMP, *A.* 278, 373). Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 688. Bei der Elektrolyse einer conc. Lösung des Dikaliumsalzes entstehen das Monokaliumsalz,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , wenig Formaldehyd und Ameisensäure, aber keine Essigsäure (v. MILLER, HOFER, *B.* 27, 468). Beim Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 120—140° findet langsame Umwandlung in Antiweinsäure statt; bei höherer Temperatur entsteht daneben auch Traubensäure. Beim Kochen mit 30%iger Natronlauge

findet die Umwandlung in Traubensäure und Mesoweinsäure fast vollständig schon in 2 Stunden statt (HOLLEMAN, *R.* 17, 75). Bei der Einwirkung von verdünntem Alkali entsteht zuerst Antweinsäure, dann Traubensäure (BOESEKEN, *R.* 17, 224). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von weinsäurem Eisenoxydul mit  $H_2O_2$  entsteht Dioxymaleinsäure (S. 403). Einwirkung von Formaldehydlösung und HCl: HENNEBERG, TOLLENS, *A.* 292, 53. Die durch Behandlung von Silbertartrat mit Methyl- und Aethyljodid dargestellten Ester haben höhere Drehung (aber die gleichen Brechungsindices) als die durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen der Säure dargestellten Ester (RODGER, BRAME, *Soc.* 73, 301); dies erklärt sich durch die Beimengung von Dialkoxybernsteinsäureestern (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 153).

Reactionen der Weinsäure (S. 790). Zur \*Kalkreaction vgl.: MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [3] 15, 175. — Zur \*Resorcinreaction vgl.: DENIGÈS, *Fr.* 35, 588; WOLFF, *C.* 1899 II, 569. — Farbenreaction mit  $\beta$ -Naphthol in Schwefelsäure: blau, bei vorsichtigem Erhitzen grün, auf Wasserzusatz rothgelb (PINERUA, *Chem. N.* 75, 61; *C. r.* 124, 291).

\*Bestimmung der Weinsäure (S. 790). Bestimmung auf polarimetrischem Wege in Form des Aethylendiaminsalzes: COLSON, *Bl.* [3] 15, 160. Bestimmung neben Citronensäure: BOHNTRAEGER, *Fr.* 37, 477. Bestimmung im Weine: JAY, *Bl.* [3] 17, 626; BRIAND, *C.* 1897 II, 919; DE LA SOURCE, *C.* 1898 I, 149. Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Rohmaterialien: vgl. ORDONNEAU, *Bl.* [3] 9, 68; ECKSTEIN, *Ch. Z.* 22, 351; SCHÄFER, *Ch. Z.* 22, 255, 404; GOLDENBERG, GEROMT & Co., *Fr.* 37, 312, 382; MOSZCZEWSKI, *C.* 1898 I, 1040.

\*Salze der Weinsäure (S. 791): \* $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$  (S. 791). Spec. Gew. des festen Salzes: 1,818 bei 20°/4°. Spec. Gew. und opt. Drehungsvermögen wässriger Lösungen: PÄBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 19, 171. — Ueber ein Hydrat  $Na.C_4H_4O_6 + 3H_2O$  vgl.: VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* 23, 35, 54. — \* $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$  (S. 791). Aus einer Lösung gleicher Mengen von Natriumammonium-d- und l-Tartrat, in conc. wässriger d-Glucoselösung krystallisirt unterhalb 27° zuerst vorwiegend das d-Salz (KIPPING, POPE, *P. Ch. S.* Nr. 193). Spaltet sich bei 59° in Natriumtartrat und Ammoniumtartrat (VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* 23, 48). — \* $K_2.C_4H_4O_6$  (Weinstein) (S. 791). Löslichkeit in Weingeist von 10—90%: WENGER, *Am.* 14, 625; bei verschiedenen Temperaturen: ROELOFSEN, *Am.* 16, 467. — \* $K_2.C_4H_4O_6 + 1/2 H_2O$  (S. 792). Spec. Gew. des festen Salzes: 1,984 bei 20°/4°. Spec. Gew. und opt. Drehungsvermögen wässriger Lösungen: P., G., *M.* 19, 161. — \* $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . Seignettesalz (S. 792). Spaltet sich bei 55° in Kaliumtartrat und Natriumtartrat (VAN L., *Ph. Ch.* 23, 33). —  $Rb_2.C_4H_4O_6$ . Spec. Gew. des festen Salzes: 2,658 (P., G., *M.* 19, 169). Spec. Gew. der Lösung, opt. Drehung der Lösungen: P., G., *M.* 18, 514; vgl. auch Rubidiumsalz der Traubensäure (S. 399).

\*Berylliumsalze (S. 792):  $(NH_4)_2O.4BeO.2C_4H_4O_6 + 8H_2O$ . —  $Na_2O.4BeO.2C_4H_4O_6 + 8H_2O$ . —  $K_2O.4BeO.2C_4H_4O_6 + 8H_2O$ . —  $K_2O.2BeO.2C_4H_4O_6 + 2H_2O$  (ROSENHEIM, WOYE, *Z. a. Ch.* 15, 299). — Vierfach weinsäures Calcium  $Ca_4C_4H_4O_6 + 3C_2H_4O_6$ . Rhombisch.  $D^{19}$ : 1,851 (EPPLES, *Z. Kr.* 30, 134). —  $Sr(C_4H_4O_6)_2.3H_2O$ . Monoklin-hemiorth (SOMMERFELDT, *C.* 1899 II, 345).

S. 792, Z. 15—14 v. u. statt: „ $Be.K_2.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ “ lies: „ $Be_2K_2.(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ “.

$C_4H_4O_6(Hg_2N)_2 + 2 1/2 H_2O$ . Warzen, erhalten aus weinsäurem Quecksilberoxyd und  $NH_3$  (BALESTRA, *G.* 22 II, 566). Aus weinsäurem Ammonium und  $HgO$  entsteht  $2C_4H_4O_6(Hg_2N)_2 + C_4H_4O_6(NH_4)_2 + H_2O$  (B.).

Salze der Titanweinsäure  $TiO[O.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H]_2$ . B. Titanhydroxyd wird in siedender Lösung der sauren Tartrate gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 555). —  $TiO(C_4H_4O_6NH_4)_2 + 1 1/2 H_2O$ . Kleine, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. —  $TiO(C_4H_4O_6Na)_2 + 8H_2O$ . —  $TiO(C_4H_4O_6K)_2 + 4 1/2 H_2O$ . —  $TiO(C_4H_4O_6)_2Ba + 5H_2O$ . Schwer löslich in heissem Wasser. — Thoriumsalz: Vgl. HABER, *M.* 18, 694.

Salze der Zinnweinsäure  $SnO[O.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H]_2$ . B. Zinnhydroxyd wird in der siedenden Lösung der sauren Tartrate gelöst (H., O., W., *Soc.* 75, 555). —  $SnO(C_4H_4O_6NH_4)_2 + 1 1/2 H_2O$ . Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $SnO(C_4H_4O_6Na)_2 + 6H_2O$ . —  $SnO(C_4H_4O_6K)_2 + 2H_2O$ . —  $SnO(C_4H_4O_6)_2Ba + 4 1/2 H_2O$ . Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

$Pb.C_4H_4O_6 + 2PbO$ . Niederschlag, erhalten durch Kochen von  $K_2.C_4H_4O_6$  mit  $PbO$  (KAHLENBERG, HILLYER, *Am.* 16, 97).

$AsO.Na.C_4H_4O_6 + 2 1/2 H_2O$ . Nadeln oder Prismen (HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 103). Leicht löslich in Wasser. —  $AsO.K.C_4H_4O_6 + H_2O$ . Nadeln. —  $Ba(AsO.C_4H_4O_6)_2 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag (H., E.). —  $Ca(SbO.C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ . Rhombisch-hemihädrisch (H. TRAUBE, *Z. Kr.* 29, 599). —  $[Bi(OH)_2]_2.C_4H_4O_6$  (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* 27 Ref., 884).

$MoO_2(Na.C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ . Krystallpulver, erhalten durch Kochen von 2 Mol.-Gew.

Natriumditartrat mit 1 Mol.-Gew.  $\text{MoO}_3$  und Wasser (HENDERSON, BARR, *Soc.* 69, 1455). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{W}_2\text{O}_2(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (H., B.). —  $\text{W}_2\text{O}_2(\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $\text{W}_2\text{O}_2\cdot\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ . Niederschlag.

Kupferoxydalkalitartrate.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue, fettglänzende Schuppen, die beim Erhitzen Wasser und  $\text{NH}_3$  abgeben. Leicht löslich in Wasser (BULLHEIMER, SEITZ, *B.* 32, 2347). —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ . Lazurblaue, unter dem Mikroskop rautenförmige Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (B., S.). —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{CuNa}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{Na}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$ . Monokline, dunkelblaue Krystalle, die sich leicht verändern, beim Erhitzen Wasser abgeben und sich dann unter Aufblähen zersetzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B., S.). —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{CuK}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{K}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Härtere und dunkler gefärbte Krystalle, als die des Na-Salzes. Scheidet leicht etwas  $\text{Cu}_2\text{O}$  ab (B., S.). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{13}\cdot\text{Cu}_4\cdot\text{K}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* FEHLING'sche Lösung, welche kein überschüssiges Alkali enthält, wird mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, und das ausgeschiedene Salz mit verdünntem Alkohol gewaschen (MASSON, STEELE, *Soc.* 75, 729). —  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\cdot\text{CuNa}_4\text{K}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Dem Na-Salz (Z. 8 v. o.) sehr ähnlich. Gibt bei 100° 6 Mol. und bei 150° 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen (B., S.). —  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\cdot\text{CuNa}_3\text{K}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Blaue, monoklin-spheroidale (RABE) Krystalle (B., S.). — FEHLING'sche Lösung enthält wahrscheinlich Kupferoxyd-Kalium-Natriumditartrate, da diese Salze sich beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht zersetzen, während Kupferoxyd-Alkalimonotartrate in der Wärme einen Theil des Kupferoxyds abscheiden (B., S., *E.* 32, 2350).

$(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{13}\text{Cu}_4)_2\text{Pb}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  (M., S.). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{13}\cdot\text{Cu}_4\cdot\text{Ag}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$  (M., S.).

\* Monomethylester, Methylweinsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\cdot\text{CH}_3$  (*S.* 794). Drehungsvermögen der Methylweinsäure und ihrer Salze: FAYOLLAT, *Bl.* [3] 11, 185. — Drehung in Gegenwart von Uranylalsat: WALDEN, *B.* 30, 2891.

\* Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 794). Für die Lösung in  $\text{CHCl}_3$  ist bei  $c = 5,5231$   $[\alpha]_D = -7,8^\circ$  (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 444).  $\alpha_D = +2,74^\circ$  (im flüssigen Zustande,  $l = 1$ ) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* 69, 1310).

\* Monoäthylester (Aethylweinsäure)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 794). Drehungsvermögen der Aethylweinsäure und ihrer Salze: FAYOLLAT, *Bl.* [3] 11, 185.

\* Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (*S.* 795). *Darst.*: FRANKLAND, McCRAE, *Soc.* 73, 310. — Für die Lösung in Aether bei  $p = 1,388$  ist  $[\alpha]_D = +5,25^\circ$  (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 200).  $\alpha_D^{20} = +9,30^\circ$  (im flüssigen Zustande,  $l = 1$ ) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* 69, 1310). — \*  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$  (*S.* 795). Bei Einwirkung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  entstehen eine lösliche und eine unlösliche Verbindung (MULDER, *R.* 9, 250). Erstere löst sich in absolutem Aether, Alkohol und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , letztere nicht. Die alkoholische Lösung der löslichen Verbindung giebt mit  $\text{CuCl}_2$  ein Salz  $\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ , das in grünen Krystallen anschießt. Wird die Lösung dieses Salzes in absolutem Alkohol durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, so resultirt ein Syrup  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ , der nur wenig in Wasser löslich ist (M., *R.* 12, 51; 13, 399; 14, 281; vgl. 10, 171).

\* Dinormalpropylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (*S.* 795). Für die Lösung in  $\text{CHCl}_3$  bei  $c = 5,4917$  ist  $[\alpha]_D = +6,8^\circ$  (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 446).

Dinormalbutylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Prismen. Schmelzpt.: 21—22°.  $\text{Kp}_{12}$ : 208°.  $[\alpha]_D = +10,3^\circ$  (im flüssigen Zustande) (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 447). Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D = +11,3^\circ$  (FR., *Bl.* [3] 11, 310).

\* Diisobutylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (*S.* 795). Für die Lösung in Alkohol ist bei  $p = 1,025$   $[\alpha]_D = +11,8^\circ$  (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 207). Ändert sein Drehungsvermögen bei 72-stdg. Erhitzen auf 200° fast gar nicht (HOLLEMAN, *R.* 17, 68).

Diäthoxybernsteinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 159). — Lange Prismen. Schmelzpt.: 126—128°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser.  $[\alpha]_D^{20} = +66,4^\circ$  in wässriger Lösung. — Na-Salz.  $[\alpha]_D^{17} = +41,1^\circ$  in wässriger Lösung ( $c = 3,138$ ). —  $\text{Ba}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, gläserne Krystalle.  $[\alpha]_D^{16} = 26,25^\circ$  in wässriger Lösung ( $c = 1,8092$ ).

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  (3 Mol.-Gew.) +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (6 Mol.-Gew.) und Aethyltartrat (1 Mol.-Gew.) (P., P.). —  $\text{Kp}_{15}$ : 149—151°.  $D^{16}$ : 1,0460.  $[\alpha]_D = +93,2^\circ$ .

Diisopropoxybernsteinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  s. PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* 75, 156.

\* Acetylweinsäurediäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 796). Für die Lösung in Alkohol bei  $p = 1,2767$  ist  $[\alpha]_D = 2,4^\circ$  (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 205).

**Acetylweinsäurediisobutylester**  $C_{14}H_{24}O_7 = (CO_2.C_4H_9).CH(O.C_2H_5O).CH(OH).CO_2.C_4H_9$ . Für die Lösung in Alkohol bei  $p: 1,148$  ist  $[\alpha]_D: +7,8^0$  (G., F.).

\* **Diäcetylweinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (C_2H_3O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$  (S. 796). {Krystallisiert in der Kälte aus Aether auch mit  $3H_2O$  und schmilzt dann bei  $58^0$  (COLSON, *Bl.* [3] 7, 233, § 806). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER, *A. ch.* [7] 4, 245.

\* **Dimethylester**  $C_{10}H_{14}O_8 = CO_2(CH_3).CH(O.C_2H_5O).CH(O.C_2H_5O).CO_2(CH_3)$  (S. 796).  $Kp_{21}: 182-183^0$  (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 454). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei  $c: 2,4813$  ist  $[\alpha]_D: -15,1^0$  (FR.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

\* **Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5O)_2C_2H_2O_6(C_2H_5)_2$  (S. 796). Kryoskopisches Verhalten: PATERNO, MANUELLI, *R. A. L.* [5] 61, 401. Für die Lösung in absolutem Alkohol bei  $c: 7,038$  ist  $[\alpha]_D: +0,4^0$  (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 454). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

\* **Dipropylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = C_3H_7O_2(C_3H_7)_2$  (S. 796). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei  $c: 4,9372$  ist  $[\alpha]_D: +9,6^0$  (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 455). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 244.

**Diisopropylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = C_3H_7O_2(C_3H_7)_2$ . Prismen. Schmelzpz.:  $33^0$ .  $Kp_{25}: 171^0$  bis  $172^0$ . Für die Lösung von  $1,12$  g in  $20$  cem absolutem Alkohol ist  $[\alpha]_D: 5,9^0$  bei  $20^0$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 367).

**Dinormalbutylester**  $C_{18}H_{26}O_8 = C_8H_8O_2(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $Kp_{20}: 214^0$ .  $D^{15,5}: 1,096$ .  $[\alpha]_D: +8,0^0$  (im flüssigen Zustande). Für die alkoholische Lösung ( $1,4$  g in  $20$  cem) ist  $[\alpha]_D: +8,8^0$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 310; *A. ch.* [7] 3, 456). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

\* **Diisobutylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_8O_2(C_4H_9)_2$  (S. 797).  $Kp_{12}: 196-197^0$ .  $D^{16,5}: 1,096$ . Bei  $18,5^0$  ist  $[\alpha]_D: 17,0^0$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 367; *A. ch.* [7] 3, 466).

**Chloracetylweinsäure**  $C_8H_7O_7Cl = CO_2H.CH(O.CO.CH_2Cl).CH(OH).CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_7Cl = C_6H_5ClO_2(C_2H_5)_2$ .  $D^{20,4}: 1,2775$ .  $[\alpha]_D: +11,44^0$ .  $[\alpha]_D^{25,3}: +17,32^0$  (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* 73, 203).

**Bis-Chloracetylweinsäure**  $C_8H_6O_8Cl_2 = (CH_2Cl.CO.O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . **Dimethylester**  $C_{10}H_{12}O_8Cl_2 = C_2H_4Cl_2O_2(CH_3)_2$ . *Darst.* Man erhitzt 1 Tag lang Weinsäuredimethylester mit Chloracetylchlorid (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 1056). — Schmelzpz.:  $55^0$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 193).  $Kp_{15}: 217^0$  (FRANKL., P.).  $Kp_{12}: 195-206,5^0$  FRANKL., TURNBULL, *Soc.* 73, 207).  $D^{19}: 1,4193$  (FRANKL., P.).  $[\alpha]_D^{14}: -0,80^0$  (FRANKL., P.).  $[\alpha]_D^{18}: -0,68^0$  (FRANKL., T.).  $[\alpha]_D^{100}: +2,48^0$  (FRANKL., T.).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_2(C_2H_5)_2$ . Lange, farblose Nadeln. Schmelzpz.:  $27^0$  (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* 73, 203).  $Kp_{17}: 207-209^0$  (FRANKL., T.).  $D^{13,1}: 1,3279$  (FRANKL., PATTERSON, *Soc.* 73, 192).  $[\alpha]_D: +9,4^0$ . Für die Lösung von  $1,3$  g in  $20$  cem  $CS_2$  ist  $[\alpha]_D: +24,4^0$  und für die Lösung von  $1,6$  g in  $30$  cem  $CHCl_3$ :  $+8,5^0$  (FREUNDLER).  $[\alpha]_D^{15,5}: +7,40^0$  (FRANKL., P.).  $[\alpha]_D^{20}: +7,61^0$  (FR., T.).  $[\alpha]_D^{100}: +11,75^0$  (FR., T.).

**Dipropylester**  $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_2(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $Kp_{15}: 204-205^0$ .  $D^{17}: 1,245$  (FREUNDLER).  $[\alpha]_D: +11,6^0$ . Für die Lösung von  $3,6$  g in  $60$  cem Benzol ist  $[\alpha]_D: +9,9^0$  und für die Lösung von  $2,59$  g in  $40$  cem Aethylenbromid:  $+17,2^0$ .

**Diisobutylester**  $C_{16}H_{24}O_8Cl_2 = C_8H_6Cl_2O_2(C_4H_9)_2$ . Dickflüssig.  $Kp_{13}: 210^0$  bis  $215^0$ .  $D^{20}: 1,195$  (FREUNDLER).  $[\alpha]_D: +13,9^0$ . Für die Lösung von  $1,05$  g in  $20$  cem  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D: +11,2^0$  und für die Lösung von  $1,03$  g in  $20$  cem  $CS_2: +30,7^0$ .

**Bis-Dichloracetylweinsäure**  $C_8H_6O_8Cl_4 = CO_2H.CH(O.CO.CHCl_2).CH(O.CO.CHCl_2).CO_2H$ . **Dimethylester**  $C_{10}H_{10}O_8Cl_4 = C_2H_4Cl_4O_2(CH_3)_2$ . Schmelzpz.:  $64-65^0$ .  $Kp_{15}: 220^0$  bis  $221^0$ .  $D^{19,4}: 1,5058$ .  $[\alpha]_D^{16,2}: +11,97^0$ .  $[\alpha]_D^{25,5}: +10,96^0$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 189).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_8Cl_4 = C_8H_4Cl_4O_2(C_2H_5)_2$ .  $Kp_{15}: 225^0$ .  $D^{21,4}: 1,4080$ .  $[\alpha]_D^{16}: +16,30^0$ .  $[\alpha]_D^{100}: +17,08^0$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 188).

**Trichloracetylweinsäure**  $C_8H_5O_8Cl_3 = CO_2H.CH(O.CO.CCl_2).CH(OH).CO_2H$ . **Dimethylester**  $C_8H_5O_8Cl_3 = (CO_2CH_3).CH(O.CCl_2O).CH(OH)(CO_2CH_3)$ . Schmelzpz.:  $79-80^0$ .  $D^{17,4}: 1,5083$ .  $[\alpha]_D^{17}: +8,29^0$ .  $[\alpha]_D^{100}: +10,15^0$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 186).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{13}O_7Cl_3 = (CO_2.C_2H_5).CH(O.CCl_2O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$ .  $Kp_{16}: 185^0$ .  $D^{11,4}: 1,3970$ .  $[\alpha]_D^{11,6}: +15,25^0$ .  $[\alpha]_D^{25,5}: +17,53^0$  (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 185).

**Propionylweinsäure**  $C_8H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_2H_5O).CH(OH).CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_7 = (CO_2.C_2H_5).CH(O.C_2H_5O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$ . Für die Lösung in Aether bei  $p: 0,9-1,8$  ist  $[\alpha]_D: +2,29^0$  (UYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 206).

**Dipropionylweinsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = (C_3H_5O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . **Dimethylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(CH_3)_2$ . Prismen. Schmelzpz.:  $27-27,5^0$ .  $Kp_{730}: 287-289^0$ .  $Kp_{12}: 184-185^0$ .  $D^{17}: 1,181$ .  $[\alpha]_D: -10,7^0$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung ( $0,85$  g in  $16$  cem) ist

$[\alpha]_D$ :  $-12,4^\circ$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 310; *A. ch.* [7] 3, 456). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

Diäthylester  $C_{14}H_{22}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{10}}$ :  $202^\circ$ .  $D^{14}$ : 1,124.  $[\alpha]_D$ :  $0,4^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+1,2^\circ$ . Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER, *A. ch.* [7] 4, 245.

Dipropylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{15}}$ :  $207^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,098.  $[\alpha]_D$ :  $+5,6^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+6,3^\circ$  (FREUNDLER).

Diinormalbutylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{16}H_{18}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{12}}$ :  $212^\circ$ .  $D^{15,5}$ : 1,068.  $[\alpha]_D$ :  $6,9^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,4 g in 25 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+8^\circ$  (FREUNDLER).

Diisobutylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{12}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{15}}$ :  $207-208^\circ$ .  $D^{16,5}$ : 1,073.  $[\alpha]_D$ :  $11,4^\circ$  bei  $19^\circ$ . Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 5,134 ist  $[\alpha]_D$ :  $+10,2^\circ$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 367; *A. ch.* [7] 3, 467). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

Butyrylweinsäure  $C_8H_{12}O_7 = CO_2H \cdot CH(O \cdot C_4H_7 \cdot O) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_7 = C_8H_{10}O_7(C_2H_5)_2$ . Für die Lösung in Aether bei p: 1,84 ist  $[\alpha]_D$ :  $1,84^\circ$  (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 13, 207).

Diisobutylester  $C_{18}H_{30}O_7 = C_8H_{10}O_7(C_4H_9)_2$ . Für die Lösung in Alkohol bei p: 1,097 ist  $[\alpha]_D$ :  $+9,7^\circ$  (G., F.).

Dibutyrylweinsäure  $C_{12}H_{18}O_8 = (C_4H_7O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . Dimethylester  $C_{14}H_{22}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(CH_3)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{731}}$ :  $300-302^\circ$ .  $K_{P_{26}}$ :  $212^\circ$ .  $D^{14}$ : 1,145.  $[\alpha]_D$ :  $-15,1^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,05 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-12,6^\circ$  (FREUNDLER).

Diäthylester  $C_{16}H_{28}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{24}}$ :  $212-215^\circ$ .  $D^{15,5}$ : 1,105.  $[\alpha]_D$ :  $-0,8^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,94 g in 17 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+0,3^\circ$  (FREUNDLER).

Dipropylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{12}H_{18}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{23}}$ :  $221-222^\circ$ .  $D^{15,5}$ : 1,067.  $[\alpha]_D$ :  $+5,2^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,86 g in 16 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $6,2^\circ$  (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] 4, 245.

Diinormalbutylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{15}}$ :  $225^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,048.  $[\alpha]_D$ :  $+6^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $7,2^\circ$  (FREUNDLER).

Diisobutylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{20}}$ :  $221-223^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,050.  $[\alpha]_D$ :  $+8,5^\circ$  bei  $19^\circ$ . Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c: 5,4372 ist  $[\alpha]_D$ :  $+8,1^\circ$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 368; *A. ch.* [7] 3, 467).

Diisobutyrylweinsäure  $C_{12}H_{18}O_8 = (C_4H_7O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . Dimethylester  $C_{14}H_{22}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(CH_3)_2$ . Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $45^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (0,72 g in 12 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-13,4^\circ$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 368; *A. ch.* [7] 3, 469).

Diäthylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $D^{17}$ : 1,095.  $[\alpha]_D$ :  $-1,5^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,04 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-1,4^\circ$  (FREUNDLER).

Dipropylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $D^{19}$ : 1,066.  $[\alpha]_D$ :  $+2,2^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,03 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+4,7^\circ$  (FREUNDLER).

Diisobutylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{16}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $D^{16,5}$ : 1,048.  $[\alpha]_D$ :  $+8,4^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (1,03 g in 19 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+10,1^\circ$  (FREUNDLER).

Diinormalvalerylweinsäure  $C_{14}H_{22}O_8 = (C_5H_9O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . Dimethylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(CH_3)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{11}}$ :  $208-210^\circ$ .  $D^{18}$ : 1,101.  $[\alpha]_D$ :  $-16,1^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (0,89 g in 16 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-12,9^\circ$  (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREUNDLER.

Diäthylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{12}}$ :  $214-215^\circ$ .  $D^{12}$ : 1,068.  $[\alpha]_D$ :  $-2^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-0,7^\circ$  (FR.).

Dipropylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $K_{P_{12}}$ :  $223^\circ$ .  $D^{16,5}$ : 1,050.  $[\alpha]_D$ :  $+3,3^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+3,6^\circ$  (FR.).

Diinormalbutylester  $C_{22}H_{38}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $K_P$ :  $340-350^\circ$ .  $K_{P_{26}}$ :  $243^\circ$ .  $D^{13}$ : 1,031.  $[\alpha]_D$ :  $+4,8^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (0,85 g in 16 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+6^\circ$  (FR.).

Diisobutylester  $C_{22}H_{38}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $D^{18,5}$ : 1,032.  $[\alpha]_D$ :  $+7,4^\circ$ . Für die alkoholische Lösung (0,81 g in 16 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $+7,7^\circ$  (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 368; *A. ch.* [7] 3, 468).

Diisovalerylweinsäure  $C_{14}H_{22}O_8 = (C_5H_9O_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2$ . Dimethylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(CH_3)_2$ . Flüssig.  $D^{16,5}$ : 1,107.  $[\alpha]_D$ :  $-13,9^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,26 g in 23 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $-9,4^\circ$  (FR., *Bl.* [3] 11, 369; *A. ch.* [7] 3, 471).

Diäthylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $D^{17,5}$ : 1,067.  $[\alpha]_D$ :  $-1,4^\circ$  (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,08 g in 20 ccm) ist  $[\alpha]_D$ :  $0,5^\circ$  (FREUNDLER).

Dipropylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $D^{18,5}$ : 1,049.  $[\alpha]_D$ : + 0,7° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,15 g in 20 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : 1,7° (FREUNDLER).

Diisobutylester  $C_{20}H_{30}O_8 = C_{14}H_{20}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $D^{18}$ : 1,028.  $[\alpha]_D$ : + 5,7° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : + 6,0° (FREUNDLER).

Dicaproylweinsäure  $C_{16}H_{26}O_8 = (C_6H_{11}O_2)_2C_2H_4(CO_2H)_2$ . Dimethylester  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(CH_3)_2$ . Flüssig.  $D^{14}$ : 1,078.  $[\alpha]_D$ : - 15,9° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,17 g in 21 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : - 12,4° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 313).

Diäthylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $D^{14,5}$ : 1,049.  $[\alpha]_D$ : - 3,1° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1 g in 22 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : - 1,1° (FREUNDLER).

Dipropylester  $C_{22}H_{38}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig.  $Kp_{40}$ : 242—243°.  $D^{17}$ : 1,027.  $[\alpha]_D$ : + 2,2° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,2 g in 22 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : + 3,6° (FREUNDLER). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: *Fr., A. ch.* [7] 4, 245.

Diisobutylester  $C_{24}H_{42}O_8 = C_{16}H_{24}O_8(C_4H_9)_2$ . Flüssig.  $D^{17}$ : 1,013.  $[\alpha]_D$ : 6° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (0,98 g in 18 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : + 5,5° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 368; *A. ch.* [7] 3, 468).

Diönanthweinsäure  $C_{18}H_{30}O_8 = (C_7H_{13}O.O)_2C_2H_4(CO_2H)_2$ . Dipropylester  $C_{24}H_{42}O_8 = C_{18}H_{28}O_8(C_3H_7)_2$ . Flüssig. Siedet nicht unzersetzt.  $D^{20}$ : 1,013. Brechungsvermögen: FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 829).

2) \* *Linkswensäure* (S. 797). *Darst.* Man trägt in eine siedende wässrige Traubensäurelösung halb so viel Cinchonin ein, als zur Bildung des sauren Salzes erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisiert reines l-weinsaures Cinchonin (MARCKWALD, *B.* 29, 42; vgl. BREMER, *B.* 13, 352). — Die Affinität der Rechtsweinsäure und der Linkswensäure gegenüber einer und derselben optisch activen Base ist gleich (M., CHWOLLES, *B.* 31, 783).

3) \* *Traubensäure*  $C_6H_8O_6 + H_2O = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$  (S. 798—800). *B.* Aus racemischer Diaminobbernsteinsäure und  $HNO_2$  (FARCHY, TAFEL, *B.* 26, 1989). Das Nitril entsteht neben Mesoweißnitril aus Glyoxal und HCN (POLLAK, *M.* 15, 480). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen von 100 g Rechtsweinsäure mit 350 g Aetzatron in 700 g Wasser erhält man ca. 50 g Traubensäure neben ca. 30 g Mesoweißsäure (HOLLEMAN, *R.* 17, 83). — *D.*: 1,697 (WALDEN, *B.* 29, 1701). Durch Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 130—140° findet theilweise Umwandlung in Mesoweißsäure — rascher als im umgekehrten Sinne — statt (H., *R.* 17, 77). — \* Kaliumracemat  $K_2C_4H_4O_6$ . Ausser dem Bihydrat existirt auch ein Monohydrat  $K_2C_4H_4O_6 + H_2O$ . Sowohl das Monohydrat als das Bihydrat spalten beim Erhitzen Wasser ab (bei 30° bezw. 70°) unter Bildung von Kaliumtartrat (VAN'T HOFF, MÜLLER, *B.* 32, 858). —  $Rb_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ . Das Gemisch von d- und l-Rubidiumtartrat geht bei 40,4° in das Racemat über, welches unterhalb dieser Temperatur stabil ist. 100 Mol.-Gew. Wasser lösen bei 25° 10,9 Mol.-Gew. reines d-Tartrat, 10,91 Mol.-Gew. reines Racemat, 13,03 Mol.-Gew. Tartratgemisch (v. H., *M.* 31, 2206). — \*  $Ba.C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallisirt bei 0° mit 5  $H_2O$  in mikroskopischen Blättchen (LOSSEN, RIEBENSAAH, *A.* 292, 313). —  $Ba.C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . Monoklin-holoëdrisch (MÜGGE, *C.* 1899 II, 245).

Di-l-Amylester  $C_{14}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(C_2H_{11})_2$  (aus optisch activem Amylalkohol  $[\alpha]_D$ : - 4,8°).  $Kp_{16}$ : 201—202° (i. D.).  $D^{20}$ : 1,064.  $n$ : 1,4501.  $[\alpha]_D$ : + 3,37° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 386).

\* Diäthoxylbernsteinsäurediäthylester  $C_{12}H_{22}O_6$  (S. 800, Z. 3 v. u.) ist zu streichen (vgl. PUM, *M.* 14, 492).

\* Diacetyltraubensäurediäthylester  $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5.O_2C.CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$  (S. 801). Kryoskopisches Verhalten: PATERNO, MANUELLI, *R. A. L.* [5] 6 I, 401.

4) \* *Inactive Weinsäure, Mesoweißsäure, Antiweinsäure*  $C_6H_8O_6 + H_2O$  (S. 801). *B.* Aus Mesodiaminobbernsteinsäure und  $HNO_2$  (FARCHY, TAFEL, *B.* 26, 1986). Siehe das Nitril (Spl. zu I, S. 1480) (POLLAK, *M.* 15, 471). Beim Kochen von Rechtsweinsäure mit verdünntem Alkali in geringer Menge (MEISSNER). {Leichter erhält man die inactive Weinsäure ... mit 4 ccm Wasser auf 165° ... JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 901}; vgl. hierzu: MEISSNER, *B.* 30, 1576. — *Darst.* Aus Rechts-Weinsäure durch Kochen mit Natronlauge, siehe oben unter Traubensäure. — Schmelzp.: 140° (wasserfrei) (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 29, 1702). *D.*: 1,666. Affinitätsconstante  $K$ : 0,060 (W.). — Durch Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 130—140° findet theilweise Umlagerung in Traubensäure statt (HOLLEMAN, *R.* 17, 77). — \*  $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ . Monoklin-holoëdrisch (MÜGGE, *C.* 1899 II, 245). —  $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. 1 Thl. löst sich in 1600 Thln. kochendem Wasser (LOSSEN, RIEBENSAAH, *A.* 292, 317).

Diäthylester  $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ . Schmelzp.: 55° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 385).



Ziemlich löslich in siedendem Essigester und Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Krystallisirt unverändert aus conc. Schwefelsäure; beständig gegen rauchende Salpetersäure und Permanganat. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° zum Lacton der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -Oxyglutarsäure reducirt. —  $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 4aq$ . Warzenförmig gruppirte Nadeln aus Wasser. Etwas löslich in Alkohol. —  $Ba(C_7H_9O_5)_2$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2C_7H_9O_5$ . Prismen.

**Methylester**  $C_8H_{12}O_6 = C_7H_9O_5 \cdot CH_3$ . Weisse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Kp: 285° (LAWRENCE, *Soc.* 75, 420). Leicht löslich in heissem Wasser. Beständig gegen rauchende Salpetersäure.

**Aethylester**  $C_9H_{14}O_6 = C_7H_9O_5 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Kp<sub>15</sub>: 169—170° (L., *Soc.* 75, 421).

**Acetylderivat der Lactonsäure**  $C_9H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot C(CH_3)_2$ . B.

O ————— CO

Durch Erhitzen der Lactonsäure mit Essigsäureanhydrid (CONRAD, GAST, B. 32, 144). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 135° (C., G.); 136° (LAWRENCE, *Soc.* 75, 421). Leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $Na_2C_9H_{11}O_6$ . Nadeln. — Anilinsalz. Schmelzp.: 121°.

4) **Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-3-Methylsäure-Pentandiol(1,2)-Säure(5)**  $OH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Salze entstehen beim Kochen von Isoheptodilacton (s. u.) mit Basen (FITTING, PETKOW, A. 304, 229). —  $Ca \cdot C_7H_{10}O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ba \cdot C_7H_{10}O_6 + H_2O$ . Unendlich krystallisirt. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2 \cdot C_7H_{10}O_6$ . Flockiger Niederschlag.

O ————— CO

**Anhydrid, Isoheptodilacton**  $C_7H_8O_4 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Man lässt Brom-

isoterebinsäure (S. 365) mit überschüssiger Natronlauge 2 Tage stehen und äthert die angesäuerte Flüssigkeit aus (FITTING, PETKOW, A. 304, 227). — Undurchsichtige Krystalldrusen aus Wasser. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Wasser. Beim Kochen mit Basen entstehen die Salze der Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure.

5) **Dioxyisopropyl-Bernsteinsäure, 2-Methylol-3-Methylsäure-Pentanol(1)-Säure(5)**  $CH_2(OH) \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Anhydrid, Oxyisoterebinsäure**  $C_7H_{10}O_5 = CH_2 \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ? (vgl.

O ————— CO

FITTING, A. 304, 136). B. Neben Isoheptodilacton (s. o.) beim Stehen von Bromisoterebinsäure mit Alkalien, als Hauptproduct bei langem Kochen mit Wasser. Die Lösung wird 50—60 Mal mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt (FITTING, PETKOW, A. 304, 233). — Wasserhelle, monosymmetrische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin und Chloroform. Beim Kochen mit starken Basen entstehen Salze einer zweibasischen Dioxyisoterebinsäure  $C_7H_{12}O_6$ . —  $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_9O_5)_2 + H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Amorph. —  $Ag \cdot C_7H_9O_5$ . Prismatische Krystalle aus Wasser.

## 6. \* Säuren $C_8H_{14}O_6$ (S. 806).

1) **\* Suberowsäure, 2,7-Dioxykorksäure, Oktandiol(2,7)-Disäure**  $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (S. 806). B. Der Diäthylester entsteht neben viel Diäthoxykorksäureäthylester aus Dibromkorksäure und Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, B. 28, 665). Durch Kochen von Dibromkorksäure mit Barytwasser (BAEYER, H. v. LIEBIG, B. 31, 2106). — Undeutliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Liefert bei der Einwirkung von  $PbO_2$  den Doppelaldehyd der Adipinsäure bezw. dessen Anhydroproduct, den  $\Delta^1$ -Cyclopentenaldehyd(1). —  $Ag_2 \cdot C_8H_{12}O_6$ .

**\* Diäthyläthersäure**  $C_{12}H_{22}O_8 = (C_2H_5O)_2C_6H_{10}(CO_2H)_2$  (S. 806). { B. Beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, B. 18, 819; } vgl. WILLSTÄTTER, B. 28, 665).

2) **Dimethyldioxyadipinsäuren, 2,5-Dimethyl-Hexandiol(2,5)-Disäure**  $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch allmähliches Eintröpfeln bei 0° von 52,3 g Salzsäure (D: 1,18) in das Gemisch aus 30 g Acetylaceton und 34,2 g KCN entsteht Dimethyldioxyadipinsäurenitril. Man lässt 3 Tage stehen, setzt das gleiche Volumen conc. Salzsäure hinzu und lässt wieder einige Tage lang kalt stehen. Man erhält drei isomere Säuren, die durch fractionirte Krystallisation aus Wasser getrennt werden (ZELINSKY, ISAJEW, B. 29, 819).

*α-Derivat.* Monokline Prismen. Schmelzp.: 212°. 100 g Wasser lösen bei 17° 2,2 g (ZELINSKY, ISAJEW). Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0317. Sehr wenig löslich in siedendem Aether und Alkohol. — Saures Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser.

*β-Derivat.* Kugeln. Schmelzp.: 200—207° (ZELINSKY, ISAJEW).

*γ-Derivat* (?). Entsteht nur in geringer Menge. Schmelzp.: 191—192° (ZELINSKY, ISAJEW). Bedeutend löslicher in Wasser als das *α*-Derivat.

3) *α-Methyl-α-Aethyl-α'β-Dioxyglutarsäure, 3-Methyl-3-Methylsäure-Hexandiol(4,5)-Säure(6)*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Anhydrid, Lactonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Schmelzp.:



165° (LAWRENCE, Soc. 75, 422).

4) *s-Trimethyldioxyglutarsäure, 2,3,4-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure*  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3, \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben dem Anhydrid bei mehrtägigem Stehen des Nitrils (s. Spl. zu S. 1481) mit rauchender Salzsäure (ZELINSKY, Tschugajew, B. 28, 2941). — Nadeln (aus Essigäther + Ligroin). Schmelzp.: 83—84°. Spaltet schon bei längerem Stehen in Vacuum über Schwefelsäure  $1\text{H}_2\text{O}$  und beim Destillieren  $2\text{H}_2\text{O}$  ab.

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . B. Siehe die Trimethyldioxyglutarsäure (ZELINSKY, Tschugajew). Das Calciumsalz entsteht beim Eindampfen der wässrigen Lösung von trimethyldioxyglutarsäurem Calcium (Z., T.). Bei längerem Stehen von Trimethyldioxyglutarsäure über Schwefelsäure im Vacuum (Z., T.). — Warzen (aus Essigäther + Ligroin). Schmelzpunkt: 119—120°. Wird sehr leicht in Trimethyldioxyglutarsäure zurückverwandelt. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$ .

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . B. Bei der Destillation von Trimethyldioxyglutarsäure (ZELINSKY, Tschugajew, B. 28, 2942). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

5) *2,3,3-Trimethylpentandiol(2,4)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Anhydrid, Glycidsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. Albiano's



Säure, S. 379 Nr. 8.

6) *Oxydiaterpensäure*  $\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  oder  $\begin{array}{l} \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{C}(\text{OH})$ .

$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right. ?$ . B. Beim Kochen der Anhydride  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  oder  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (s. u.) mit Kalilauge (Best, B. 27, 1220). Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Oxyterpensäure und Wasser. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Niederschlag.

Anhydrid, Oxyterpensäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 = \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} =$

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \cdot \text{CO} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Entsteht neben  $\beta$ -Propenylglutarsäure (S. 336) beim

Schütteln von Carvon (30 g) (s. Hptw. Bd. II, S. 768: Carvon) mit  $2\frac{1}{2}$  L.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 4% (Best, B. 27, 1218; vgl. WALLACH, A. 275, 156; B. 27, 1495; TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2148). Man säuert das Filtrat vom  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{HCl}$  an und dampft wiederholt bis zur völligen Entfernung von Essigsäure ein. Die mit Aether extrahirte wässrige Lösung dampft man bis zur beginnenden Abscheidung von  $\text{KCl}$  ein. — Bei der Oxydation von Limonen (Hptw. Bd. III, S. 523) durch  $\text{KMnO}_4$  (GODLEWSKY, Z. 28, 140; 31, 211; C. 1899 I, 1241). — Monokline (LAGORIS, Z. 28, 143) Tafeln und Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 192,5° (nicht unzersetzt) (W.); 174,5° (G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und  $\text{CS}_2$ . Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Oxydiaterpensäure (s. o.). Beim Erhitzen mit  $\text{HJ}$  entsteht Terpensäure (S. 366). Zerfällt bei 195—200° in das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (s. u.) und Wasser. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$ . Niederschlag.

Oxyterpensäuremethylester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3$ . B. Man übergießt oxyterpensäures Silber mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und dunstet nach einem Tage im Vacuum ein (Best, B. 27, 1221). — Dickes Oel.

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{O} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 ?$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen auf 195—200°

von Oxyterpensäure (BEST; TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2149). Entsteht auch aus dem

Silbersalz der Oxyterpenylsäure und  $CH_3J$  bei  $100^\circ$  (B.). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $129^\circ$ .  $K_{p10}$ :  $310^\circ$ . Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ . Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Kali entsteht zum Theil Oxydiaterpensäure.

### 7. \* Säuren $C_9H_{16}O_6$ (S. 806).

2)  $\alpha\alpha$ -Dithyl- $\alpha'$ - $\beta$ -Dioxyglutarsäure, 3-Aethyl-3-Methylsäure-Hexandiol(4,5)-Säure(6)  $CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ .

Anhydrid, Lactonsäure  $C_9H_{14}O_5 = CO_2H.CH.CH(OH).C(C_2H_5)_2$ . Schmelzp.:  $159^\circ$



(LAWRENCE, Soc. 75, 423).

3) Dioxyisomyl-Bernsteinsäure, 2-Methyl-5-Methylsäure-Heptandiol(3,4)-Säure(7)  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .



Anhydrid, Isononodilacton  $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH.CH.CH.CH.CH_2$ . B. Durch



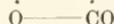
Kochen von Bromisobutylisoparaconsäure (S. 369) mit Wasser (FITTI, EULENBACH, A. 304, 322). — Weisse, fadenförmige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.:  $133^\circ$ . Schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform. Gibt mit Barytlösung beim Kochen ein Salz  $Ba_2C_9H_{14}O_6$ .

8. \* 2,9-Dioxysebacinsäure, Dekandiol(2,9)-Disäure  $C_{10}H_{18}O_6 = CO_2H.CH(OH).C_6H_{12}.CH(OH).CO_2H$  (S. 806). B. { Beim Kochen von 2,9-Dibromsebacinsäure mit Wasser und Silberoxyd (CLAUS, STEINKAULER, B. 20, 2888) oder von dibromsebacinsäurem Natrium mit Wasser (WEGER, B. 27, 1215). Beim 3-stdg. Kochen von Dibromsebacinsäure mit überschüssigem Barytwasser (BAEYER, B. 30, 1962). — Schmelzp.:  $124^\circ$  (W.). Unlöslich in Ligroin.  $HNO_3$  oxydirt zu Adipinsäure und Oxalsäure. Wird von  $PbO_2$  zum Doppelaldehyd der Korksäure oxydirt.

9. Dioxyheptyl-Bernsteinsäure, 3-Methylsäure-Dekandiol(4,5)-Säure(I)  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .



Anhydrid, Undekodilacton  $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3.(CH_2)_4.CH.CH.CH.CH_2$ . B. Man er-



hitzt Bromhexylisoparaconsäure (S. 371) 10 Stunden mit Wasser (FITTI, STUBER, A. 305, 16). — Weisse, warzenähnliche Aggregate aus Aether-Ligroin. Schmelzp.:  $66\text{--}67^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser.

### C. \* Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (S. 807—815).

#### I. \* Säuren $C_4H_4O_6$ (S. 807).

1) \* Methantricarbonsäure, Methylsäure-Propandisäure  $CH(CO_2H)_3$  (S. 807).

\* Triäthylester  $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_9O_3(C_2H_5)_3$  (S. 807). B. Bei der Zersetzung von Carboxyethyloxallessigester  $(C_2H_5)_2O.CO.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$  durch Destillation (BOUVEAULT, Bl. [3] 19, 79). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht Aethanhexacarbonensäureester. Mit o-Nitrobenzylchlorid entsteht Bis-o-Nitrobenzylmalonsäureester (REISSERT, B. 29, 638).

2) \* Oxaloxysäure, Butanolondisäure  $CO_2H.CO.CH(OH).CO_2H$  (S. 807).

\* Aethoxyloxalessigäureäthylester  $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5O_2C.CO.CH(CO_2H_5).CO_2C_2H_5$  (S. 807). Geht bei  $180\text{--}200^\circ$  unter Abspaltung von CO in Aethoxymalonester über (WISLICENUS, MUENZESHEIMER, B. 31, 552).

3) Butendiolsäure  $CO_2H.C(OH):C(OH).CO_2H$ . a)  $\alpha$ -Säure, Dioxymaleinsäure  $C_4H_4O_6 + 2H_2O$ . B. Man kocht eine heiss gesättigte, wässrige Lösung von 250 g Weinsäure mit 1 g Eisenpulver (ferrum reductum), bis Lösung erfolgt, kühlt die filtrirte Lösung auf  $0^\circ$  ab und fügt allmählich 20 Vol. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis die Lösung 2—3 Minuten lang dunkelgrün bleibt. Man bringt dieselbe dann in ein Kältegemisch und fügt durch einen feinen Trichter allmählich  $\frac{1}{10}$  Vol. rauchende Schwefelsäure hinzu. Man lässt 1 Tag bei  $0^\circ$  stehen und saugt dann die gefällten Krystalle ab (FENTON, Soc. 65, 901). — Perlmutterglänzende, orthorhombische Tafelchen. Die

im Vacuum entwässerte Substanz zersetzt sich gegen 155°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Essigsäure, leicht in Alkohol. K: 7,2 bei 25° (SKINNER, *Soc.* 73, 482). — Wird von Brom und Eisessig zu Dioxyweinsäure oxydirt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glykolaldehyd und CO<sub>2</sub>. Reducirt Kupferlösung. FeCl<sub>3</sub> erzeugt eine schwärzliche Färbung, die auf Zusatz von Kali violett wird. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure zu Traubensäure und dann zu Bernsteinsäure reducirt. Verbindet sich direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid des Diacetylderivates. Wird von HBr in die β-Säure umgewandelt. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (bei 90°). Tafeln. — (NH<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Prismen (*Soc.* 69, 549). Schmelzp.: 115—117° (explosionsartig). — Na<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (im Vacuum getrocknet). Lange Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.A + 2H<sub>2</sub>O (im Vacuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: gegen 151° (FENTON). Sehr wenig löslich in kaltem Aether und Essigsäure.

Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl. Beim Einleiten von HBr in ein Gemisch der Säure und absoluten Aether (FENTON, *Soc.* 69, 555). — Lange Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetyldioxyaleinsäure-Dimethylester C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>O.CO.C(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O):C(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Bei 3/4-stdg. Kochen von Dioxyaleinsäure-Dimethylester mit viel Acetylchlorid (FENTON). — Lange, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Diacetyldioxyaleinsäureanhydrid C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> = O <math display="block">\begin{array}{c} \text{CO.C.O.C}\_2\text{H}\_5\text{O} \\ \text{CO.C.O.C}\_2\text{H}\_5\text{O} \end{array}. B. Beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (FENTON, *Soc.* 69, 550). — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 98°.

b) β-Säure, Dioxyfumarsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Ein Gemisch aus 1 Thl. α-Säure und 30 Thln. Eisessig wird unter Kühlung mit HBr gesättigt, bleibt 1—2 Tage stehen, wird dann einige Stunden auf 75° erhitzt, nach einigen Tagen wieder mit HBr gesättigt u. s. w. und schliesslich im Vacuum eingeeengt (FENTON, *Soc.* 69, 555). Aus dem Rückstande scheidet sich eine Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> aus, die aus Aether in sehr zerfliesslichen Prismen krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser und Aether löst. Beim Erhitzen verliert sie 2 Mol.-Gew. Essigsäure und hinterlässt das Anhydrid C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dieses ist sehr zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser und Aether und verhält sich wie eine einbasische Säure. Beim Umkrystallisiren der Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> oder des Anhydrids C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht die β-Säure. — Durch Reduction von Dioxyweinsäure mit Zn und verdünnter Schwefelsäure oder mit H<sub>2</sub>S oder SnCl<sub>2</sub> (FENTON, *Soc.* 73, 77). — Prismen oder Nadeln. Löst sich bei 15° in etwa 200 Thln. Wasser. K: 8,2 bei 25° (SKINNER, *Soc.* 73, 488). — Das Anilinsalz ist beständiger als jenes der α-Säure.

2. \* Aethenyltricarbonsäure, 2-Methylsäure-Butandisäure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (*S.* 807). Na<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Exsiccator trocken). Hygroskopisch (WISLICENUS, NASSAUER, *B.* 27, 798). — Ba<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (bei 104°). Niederschlag.

Trimethylester C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Dicke, 6-seitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 34,5° (BISCHOFF, *B.* 29, 967).

\* Triäthylester C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (*S.* 807). B. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 170° von Oxalbernsteinsäuretriäthylester (WISLICENUS, NASSAUER, *B.* 27, 797). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311.

3. \* Säuren C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (*S.* 808—809).

1) \* Carboxylglutarsäure, 2-Methylsäure-Pentandisäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (*S.* 808). \* Triäthylester C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (*S.* 808). B. { . . . β-Brompropionsäureäthylester } (oder besser β-Jodpropionsäureäthylester; vgl. БЕСКН, *B.* 31, 50) { versetzt . . . } — Darst. aus Isaconitsäureester (*S.* 415) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bei 100° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 430). — Kp<sub>18</sub>: 171°. Durch alkoholisches Ammoniak bei 110—120° entsteht nur das Triamid (kein Spaltungs- oder Ring-schlussproduct).

2) \* Tricarballoylsäure, 3-Methylsäure-Pentandisäure CO<sub>2</sub>H.CH(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (*S.* 808). B. Beim Verseifen von 2,3,3,4-Tetramethylsäure-Pentandisäure-Hexamethylester oder von 2,3,3-Trimethylsäure-Pentandisäure-Pentamethylester durch HCl (BISCHOFF, *B.* 29, 1279, 1742). — Schmelzp.: 165° (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 129). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck 516,3 Cal. (St.). Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 212. Reagirt mit Säureanhydriden unter Bildung von

Ketodilactonen:  $(R.CO)_2O + CH(CO_2H)(CH_2.CO_2H) - R.CO.OH = R.CO.C(CO_2H)(CH_2.CO_2H)_2 = R.C.CH \begin{matrix} \uparrow \\ \text{CH}_2.CO_2O \downarrow \\ \text{CH}_2.CO_2O \uparrow \end{matrix} + CO_2 + H_2O$  (FRIEDRICH, B. 30, 2145). — \*  $K.C_6H_7O_6$ . Hält 2  $H_2O$  (Mässol).

Tri-*l*-Amylester.  $K_{p_{25}}$ : 240°.  $D^{20}$ : 0,9973.  $[\alpha]_D$ : +4,00° (WALDEN, Ph. Ch. 20, 578).

Dibromtricarbonsäure, 2,3-Dibrom-3-Methylsäurepentandisäure  $C_6H_6O_6Br_2 = CO_2H.CH_2.CBr(CO_2H).CHBr.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_4Br_2O_6(C_2H_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen an der Sonne von 6,7 g Brom in eine Lösung von 10 g Aconitsäureester (S. 415) in 20 g  $CCl_4$  (RUHEMANN, ALLHUSEN, Soc. 65, 9). — Flüssig.  $D^{21}$ : 1,5354. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen HBr, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Anilonaconitsäureesteranhydrid  $(CO_2.C_2H_5).C(CO_2.C_2H_5)$ :

$C \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$  und Phenylpyrrolidincarbonsäureester (s. Hptw. Bd. IV, S. 96).

Triäthylester  $C_{12}H_{18}O_6Br_2 = C_6H_8Br_2O_6(C_2H_5)_3$ . B. Beim Aussetzen an die Sonne von 1 Thl. Aconitsäureester, gelöst in 2 Thln.  $CCl_4$ , mit 1 Mol.-Gew. Brom (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 52, 342). — Flüssig. Destillirt, selbst im Vacuum, nicht unzersetzt.

6) *Parabrenztraubensäure*, 2-Methyl-Pentanol(2)-ou(4)-Disäure  $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO.CO_2H$ . B. Die Salze entstehen langsam durch spontane Umwandlung der brenztraubensäuren Salze in kalter, wässriger Lösung, rascher bei Gegenwart kleiner Mengen von Condensationsmitteln, wie KCN, KOH u. s. w. (WOLFF, A. 305, 154; vgl. MULDER, R. 12, 87; 13, 394; 14, 297, 401). — Ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht theilweise in die entsprechende Lactonsäure  $CH_3.C(CO_2H).CH_2.CO$  (Keto-

valerolactoncarbonsäure) über und bildet dann einen farblosen, zähen Syrup, der zu einer gelblichen, amorphen, in Wasser nur noch theilweise löslichen Masse eintrocknet. Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 70° und verkohlt zum grössten Theile bei der trockenen Destillation. Beim Erwärmen mit concentrirter Natroulauge entsteht neben Oxalsäure Methyl-dihydrotrimesinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2007). Alkalische Lösungen wandeln zum Theil in Brenztraubensäure um. —  $C_6H_6O_6.Ca + 4H_2O$ . Verhält sich wie das Ba-Salz, ist aber in Wasser leichter löslich, als dieses. Enthält bisweilen nur  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . —  $C_6H_6O_6.Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Weisse, feinkörnige Masse. Wasserfrei sehr hygroskopisch. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Natriumacetatlösung, sehr leicht in Salzsäure. Geht beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure in ein gleich zusammengesetztes, aber  $4\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  enthaltendes Salz über. —  $C_6H_6O_6.Zn$ . Täfelchen oder körniges Pulver, aus Brenztraubensäure und Zinkacetat entstehend. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_6H_6O_6.Pb$ . Fällt aus Brenztraubensäurelösung durch Zusatz von Bleiacetatlösung aus. Kleine Tafeln (aus verdünnten Lösungen). —  $C_6H_6O_6.Cu + H_2O$ .

7) *Carboxytrinsäure*  $C_6H_6O_6 = Lactonsäure einer Oxyacetbernsteinsäure$  s. Hptw. Bd. I, S. 774 u. Spl. dazu.

#### 4. \* Säuren $C_7H_{10}O_6$ (S. 809—811).

1) \*  $\alpha\beta\delta$ -Butenyltricarbonsäure, 3-Methylsäure-Herandisäure,  $\beta$ -Carboxyadipinsäure  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 809). B. Beim Erhitzen des Anhydrids  $C_7H_8O_6$  der 3-Methylsäure-Hexanol(2)-Disäure (Hptw. Bd. I, S. 842, Z. 1 v. o.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 180° (PERLMUTTER, M. 13, 846). — Körner. Schmelzpunkt: 109—111°. Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$  und Adipinsäure. —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 10H_2O$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung mit Acetylacetat  $3C_7H_{10}O_6 + C_3H_8O_2.C_2H_5$ . B. Nadelchen, erhalten durch Krystallisiren der Säure aus Essigäther. — Schmelzpt.: 101° (nach dem Trocknen im Vacuum). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol.

2) \* *Aethyläthenyltricarbonsäure*, 2,3-Dimethylsäure-Pentansäure(1)  $C_7H_8.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$  (S. 809). \* Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$  (S. 810).  $K_p$ : 278° (corr.).  $D^{20}$ : 1,0583. n: 1,4321. Liefert durch Verseifung Aethylbernsteinsäure (BISCHOFF, KÜHLBERG, B. 23, 636).

6) \*  $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure, 2-Methyläure-2,3-Dimethylbutandisäure  $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)(CO_2H)_2$  (S. 810). \* Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$  (S. 811). {Siedep. 278° (corr.) . . . bis . . . zwei isomere Bromäthylbernsteinsäuren} ist zu streichen. B. Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und  $CH_3J$

(BISCHOFF, VOIT, B. 23, 639). — Kp: 279° (corr.). D<sub>20</sub>: 1,0661. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., V. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure s-Para- und Antidimethylbernsteinsäure (S. 294).

8) Die an dieser Stelle aufgeführte \*Säure ist mit der unter Nr. 6 beschriebenen 2-Methylsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure identisch und daher hier zu streichen.

10) *α*-Carboxyadipinsäure, 2-Methylsäure-Hexandisäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester (25 g Diäthylmalonat und 3,6 g Natrium, gelöst in 60 ccm absolutem Alkohol) und 23,54 g *γ*-Chlorbuttersäureester (MONTEMARTINI, G. 26 II, 261). Derselbe Ester entsteht aus Oxaladipinsäureester durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSE, A. 297, 111), beim Erhitzen von Butantetracarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat (LEAN, LEES, Soc. 71, 1062), sowie bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Äthylenchlorid (als Nebenproduct) (L., L.). Aus dem Ester entsteht die Säure durch Verseifung mittels alkoholischen Natrons. — Nadeln (aus Benzol + Essigäther). Schmelzp.: 139—140° unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung und Uebergang in Adipinsäure. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Essigäther. — Ca<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. In kaltem Wasser löslicher, als in heissem. — Ag<sub>2</sub>Ä. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Flüssig. Kp<sub>18</sub>: 175—176° (MONTEMARTINI). Kp<sub>26</sub>: 192—193° (W., SCH.). Kp<sub>40</sub>: 200—205° (L., L.). D<sub>15</sub>: 1,0726 (M.).

11) *α*-Methylcarboxylglutarsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Pentandisäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäureester und *β*-Jodpropionsäureester (+ Alkohol) (AUWERS, A. 292, 209).

Triäthylester C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Oel. Kp<sub>15</sub>: 164,5—165°. D<sub>15</sub>: 1,074 (AUWERS).

12) *Ketoorypinelinsäure* HO<sub>2</sub>C.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H oder HO<sub>2</sub>C.CO.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Diäthylester C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Reduction von in Alkohol gelöstem Oxallävulinisäureester (S. 416) mit Al-Amalgam und Wasser (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜENZESHEIMER, B. 31, 626). — Schwach gelbliches Oel. Kp<sub>16</sub>: ca. 210°. Wird von HJ + P bei 200° zu *n*-Pinelinsäure reducirt.

13) *Acetonylpfelsäure* CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(OH)(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H oder CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(OH).CO<sub>2</sub>H. B. Bei 2-stdg. Kochen von Acetoacitisäuretriäthylester C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit alkoholischem Kali (RUHEMANN, TYLER, Soc. 69, 533; vgl. Soc. 71, 324). — Monokline (HUTCHINSON, S. 71, 324 Anm.) Rhomboëder. Schmelzp.: 145—146°. Außerst löslich in Wasser, die Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> roth gefärbt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin direct ohne Wasseraustritt. — Ba<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O (bei 110°). Pulver. Außerst löslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>Ä. Krystallinisch. Leicht löslich in siedendem Wasser.

##### 5. \* Säuren C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (S. 811—812).

1) \*1, 3, 5 - Pentatricarbonsäure, 4-Methylsäure-Heptandisäure CO<sub>2</sub>H.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (S. 811). B. Beim Erhitzen von 1,3,3,5-Pentantetracarbonsäure auf 200° (HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1510). — Prismen (aus kalter Salzsäure). Schmelzp.: 114—115°.

7) \**α*-Carboxy-*α'*-Isopropylbernsteinsäure, 2,3-Dimethylsäure-4-Methylpentansäure (1) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (S. 812). \*Triäthylester C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (S. 812). Kp<sub>7</sub>: 180—182° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 273).

10) *α*-Methyl-*α*-Carboxyadipinsäure, 2-Methyl-2-Methylsäure-Hexandisäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäureester und *γ*-Chlorbuttersäureester (MONTEMARTINI, G. 26 II, 265). — Syrup. Die wohl nicht einheitliche Säure (s. u.) zerfällt beim Erhitzen in *α*-Methyladipinsäure und *αβ*-Dimethylglutarsäure (S. 302).

Triäthylester C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Flüssig. Kp<sub>12</sub>: 181—183° (M.).

Durch Behandeln von 2-Methylsäure-Hexandisäure-Triäthylester mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.ONa und CH<sub>3</sub>J entsteht derselbe (?) Triäthylester (M.). Die aus diesem Ester abgeschiedene Säure ist aber fest und liefert bei der Destillation im Vacuum nur *α*-Methyladipinsäure.

11) *α*-Äthyl-*α*-Carboxylglutarsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexansäure (6) CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Der Triäthylester entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und *β*-Jodpropionsäureester + Alkohol (AUWERS, A. 292, 213).

Triäthylester C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Oel. Kp<sub>25</sub>: 180°. Kp<sub>35</sub>: 192°. D<sub>15</sub>: 1,059 (AUWERS).

12)  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -Carboxyglutarsäure, 2-Methylsäure-3,3-Dimethyl-Pentandisäure  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Siehe den Triäthylester (PERKIN, *Soc.* 69, 1472). Man verseift den Ester (1 Thl.) durch 2-stödg. Kochen mit 1 Thl. KOH und Holzgeist. — Bei der Einwirkung alkoholischen Kalis auf  $\beta\beta$ -Dimethylpropantetracarbonsäuretriäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 205). — Körner. Erweicht bei 163° und zersetzt sich bei 173° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch HCl-Gas gefällt. —  $Ag_3.A$ . Niederschlag.

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_6H_9O_6(C_2H_5)_3$ . B. Man giesst 160 g Malonsäureester in die noch warme Lösung von 23 g Na in 250 g absolutem Alkohol, fügt 80 g  $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäureester hinzu und erhitzt 8 Stunden lang auf 60° und dann 8 Stunden lang auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* 69, 1472). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 203°. Beim Behandeln der Na-Verbindung mit  $\beta$ -Bromäthylphenyläther entsteht Bis-Phenoxyäthylmalonsäureester.

13)  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Cyantricarballylsäure, 3-Methylsäure-2,2-Dimethylpentandisäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht neben Isocamphoronsäure (S. 410) und Oxtrimethylbernsteinsäure (? S. 365) bei längerem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Pinonsäure (S. 262), gelöst in Soda, mit 6–8 Mol.-Gew.  $KMnO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 1349). Man engt die filtrirte und mit  $CO_2$  gesättigte Lösung ein, säuert mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand in  $CHCl_3$  aufgenommen. Bei allmählichem Verdunsten der Lösung scheidet sich die Dimethyltricarballylsäure aus. Durch Oxydation der Dihydroxyacemphoceansäure (S. 309) mittels verdünnter Salpetersäure (JAGIELKI, *B.* 32, 1509). — Entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Ketoisocamphoronsäure  $C_9H_{12}O_7$  (S. 432), gelöst in Wasser, mit  $PbO_2$  und etwas Essigsäure (BAEYER, *B.* 29, 2792). — Bei 6-tägigem Kochen von Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 506) mit conc. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* 73, 708). — Durch Verseifen des  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Cyantricarballylsäureäthylesters mit verdünnter Salzsäure (BARTHE, *Bl.* [3] 21, 179). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 147° (T., S.); 156° bis 157° (B.); 157–158° (J.); 143–144° (BARTHE). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydridimethyltricarballylsäure (s. u.). Beim Eintragen des durch Erwärmen mit Brom und  $PBr_3$  erhaltenen  $\alpha$ -Bromderivates in siedendes Wasser entsteht  $\alpha$ -Oxydimethyltricarballylsäurelacton (S. 429). —  $Ba_3(C_8H_9O_6)_2 + H_2O$ . Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (BARTHE). —  $Pb_3(C_8H_9O_6)_2$ . Unlösliches Pulver.

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_6H_9O_6(C_2H_5)_3$ .  $Kp_{15}$ : 172–174°.

Anhydrid, Anhydridimethyltricarballylsäure  $C_8H_{10}O_5$ . B. Siehe die Säure. — Grosse, glänzende Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 142,5° (TIEMANN, SEMMLER); 145° bis 146° (BAEYER); 139–141° (G., C.).  $Kp_{16}$ : gegen 225°.

14)  $\alpha\alpha'$ -Dimethyltricarballylsäuren, 3-Methylsäure-2,4-Dimethylpentandisäuren  $CH_3.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_3$ .

a) *a-Säure*. B. Entsteht neben zwei isomeren (wahrscheinlich stereoisomeren) Säuren  $C_8H_{12}O_6$  bei mehrstöd. Kochen von Dimethylecyantricarballylsäureester mit verdünnter Schwefelsäure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* 29, 334). Man trennt die 3 Säuren durch wiederholte, fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser. Die b- und c-Dimethyltricarballylsäuren gehen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 195° in die a-Säure über (Z., T.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 203–204° (unter Wasser-Verlust). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,73 Thle. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,042 (ZELINSKY, *B.* 29, 617). Schwer löslich in kochendem Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin und  $CHCl_3$ . Bei 210° entsteht das Anhydrid der c-Säure.

Anhydrid  $C_8H_{10}O_5$ . B. Beim Erwärmen bis zur Lösung von a-Dimethyltricarballylsäure mit wenig überschüssigem Acetylchlorid (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* 29, 334). — Kleine Krystalle (aus  $CHCl_3 +$  Ligroin). Schmelzp.: 111–113°.

b) *b-Säure*. B. Siehe die a-Säure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* 29, 336). — Krusten (aus Wasser). Nadeln (aus Aceton + Toluol). Schmelzp.: 175–176°, dabei in Wasser und das Anhydrid  $C_8H_{10}O_5$  zerfallend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 19,56 Thle. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,054 (Z., *B.* 29, 617). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die a-Säure über.

Anhydrid  $C_8H_{10}O_5$ . B. Beim Erhitzen von b-Dimethyltricarballylsäure für sich auf 200° oder mit wenig überschüssigem Acetylchlorid auf 100° (Z., T.). — Rhombische Prismen (aus  $CHCl_3 +$  Ligroin). Schmelzp.: 129–130°. Löslich in  $CHCl_3$  und Benzol.

c) *c-Säure*. B. Siehe die a-Säure (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* 29, 336). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 148–149°. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,051 (ZELINSKY, *B.* 29, 617). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, sehr wenig in heissem Benzol und  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die a-Säure über.

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Säure mit Acetylchlorid (Z., T.). — Nadelchen (aus  $CHCl_3 + \text{Ligroin}$ ). Schmelzpt.: 117—119°. Leicht löslich in  $CHCl_3$ . Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die  $\alpha$ -Säure über.

15) **Tetrachlor-Tetramethylen-1,3-Diglykolsäure**  $C_8H_8O_6Cl_4 = CO_2H.CCl(OH)$ .  $CCl \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CCl.CCl(OH).CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor, unter Kühlung, bis zur Lösung in mit 150 cem Essigäther übergossene Tetramethylen-1,3-Dioxyalsäure (S. 422) (15 g) (KALTWASSER, *B.* 29, 2277). Man lässt einige Tage stehen. — Nadeln (aus Aceton). Schmelzpt.: 182,5—183,5°, langsam erhitzt, unter HCl-Abspaltung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether.

16) **Dioxyhexahydroisoptalsäure, Cyclohexandiol(1,3)-Dicarbonsäure(1,3)**  $CH_2 \left\langle \begin{array}{c} C(OH,CO_2H).CH_2 \\ C(OH,CO_2H).CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$  siehe *Hptw. Bd. II, S. 1990 und Spl. dazu*.

## 6. \* Säuren $C_6H_{14}O_6$ (S. 812—815).

5) \***Aethylisobutenyltricarbonsäure** (S. 813). *Statt:* „3-Aethylpentansäure-2,3-Dimethylsäure“ lies: „2,2-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(I)“.

6) \***Isohexenyltricarbonsäure** (S. 813). *Statt:* „2,2-Dimethylpentansäure-3,3-Dimethylsäure“ lies: „2,3-Dimethylsäure-3-Aethylpentansäure(I)“.

8) \***Camphoronsäure, 2,2,3-Trimethyl-3-Methylsäure-Pentandisäure**  $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)(CO_2H).C(CH_3)_2.CO_2H$  (BREDT, *B.* 26, 3050; PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1169).

a) \* **$\alpha$ -Säure** (S. 813). *B.* Bei der Oxydation von d-Camphersäure (S. 341) mit Chromsäuregemisch oder  $HNO_3$  (MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2154). Bei der Oxydation von l-Camphersäure (S. 381) mit Chromsäuregemisch (M., T.). — *Darst.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird auf dem Wasserbade möglichst von  $HNO_3$  befreit, dann mit heissem Wasser verdünnt und durch  $BaCO_3$  die Camphersäure als saures Baryumsalz gefällt. Das Filtrat davon wird in der Wärme mit Aetzbaryt neutralisirt. Das gefällte camphoronsäure Baryum wird mit Salpetersäure (D: 1,4) zum dünnen Brei angerührt und längere Zeit erwärmt, wobei  $Ba(NO_3)_2$  ausfällt und Camphoronsäure gelöst bleibt (BREDT, *A.* 292, 75; {vgl. *A.* 226, 251; KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 175}). — Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln oder in grossen, wasserklaren Krystallen. Schmelzpt.: 158° (bei raschem Erhitzen der feingepulverten Substanz) (ASCHAN, *A.* 302, 52); 148—150° (rasch erhitzt) (HESS, *B.* 28, 2687). Fast unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol. 100 Thele. der Lösung in Wasser halten bei 20° 16,9 Thele. Bei 16° lösen je 100 Thele.: Wasser 12,50 Thele., absoluter Alkohol 75,84 Thele., absoluter Aether 7,37 Thele., reines Aceton 30,68 Thele.,  $CHCl_3$  0,25 Thele., Toluol 0,24 Thele. Für die Lösung in Wasser ist bei  $c = 10$  und bei 19°  $[\alpha]_D$ : —26,9° (*A.*, *B.* 28, 16).  $[\alpha]_D^{17}$ : —27,2° (für wässrige Lösung von  $D^{16}$ : 1,0163). Behält ihr Drehungsvermögen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° bei (*A.*). Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193. Liefert bei langsamer Destillation Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure,  $CO_2$  u. s. w. (BREDT, *A.* 292, 105). Zerfällt bei 10-stdg. Erhitzen auf 105° in Wasser und Anhydrocamphoronsäure (S. 409). Liefert beim Bromiren Camphoronsäure (S. 430) und deren Anhydrid. Beim Erhitzen mit  $NH_3$  und Benzol auf 140° entsteht camphorimidisaures Ammoniak (Spl. zu Bd. I, S. 1405).

Monomethylester  $C_{10}H_{16}O_6 = C_9H_{15}O_6.CH_3$ . *B.* Beim Stehen des  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylesters (S. 409) mit Wasser (BREDT, *A.* 292, 98). Durch Einwirkung von Na-Methylat auf Anhydrocamphoronsäure (ASCHAN, *A.* 302, 61). — Prismen oder Nadeln (aus wenig Wasser). Schmelzpt.: 141—142°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Dimethylester  $C_{11}H_{18}O_6 = C_9H_{12}O_6.(CH_3)_2$ . *a)* *B.* Entsteht neben dem Trimethylester aus camphoronsaurem Baryum mit Holzgeist + HCl (BREDT, *A.* 292, 93). Man trennt beide Ester durch Soda. — Aus  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäurechlorid und Holzgeist (*B.*). — Syrup. Bei der Destillation entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester.

*b)* *B.* 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester wird in eine Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (ASCHAN, *A.* 302, 71). — Dickes, farbloses Oel. Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester.

*c)* *B.* 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester wird in eine Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (*A.*, *A.* 302, 72). — Dickes, farbloses Oel. Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester.

Trimethylester  $C_{12}H_{20}O_6 = C_9H_{11}O_6.(CH_3)_3$ . Dickflüssig.  $Kp_{12}$ : 155° (BREDT).

**Monoäthylester**  $C_{11}H_{15}O_6 = C_9H_{13}O_6 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Stehen von Anhydrocamphoronsäureäthylester mit Wasser (BREDT, A. 292, 104). — Monokline (Fock, A. 292, 105) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°.

\* **Diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_6 = C_9H_{12}O_6(C_2H_5)_2$  (*S. SIA*). *B.* Entsteht neben dem Triäthylester beim Sättigen der Lösung von Camphoronsäure in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (Hess). Man verjagt den Alkohol und entzieht dem Rückstand durch Soda den Diäthylester. — Oel. Mit  $NH_3$  entsteht in der Kälte das Ammoniumsalz des Camphoronamidsäure-Monoäthylesters, beim Erhitzen auf 125° camphoronimidsaures Ammoniak. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Anhydrocamphoronsäureäthylester.

\* **Triäthylester**  $C_{15}H_{29}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$  (*S. SIA*). *B.* Siehe den Diäthylester (Hess). Beim Einleiten von HCl-Gas in die Lösung des Diäthylesters in absolutem Alkohol (H.). — Kp.: 302°. Kp<sub>13</sub>: 172° (BREDT, A. 292, 101). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Camphoronsäureamidimid  $C_9H_{14}N_2O_3$  (Spl. zu Bd. I, S. 1405).

\* **Anhydrid, Anhydrocamphoronsäure**  $C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix} (CH_3)_2C & \text{---} & CO \\ & & \diagup \quad \diagdown \\ & & CH_3.C(CH_2.CO_2H).CO \end{matrix} O$  (*S. SIA*). *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure, suspendirt in absolutem Aether, mit Acetylchlorid (BREDT, A. 292, 87). Durch Erhitzen von Camphoronsäure auf 200° oder durch Behandeln dieser Säure mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (ASCHAN, A. 302, 56). — Trimetrische (Fock, A. 292, 87) Krystalle. Schmelzp.: 139° (B.); 136° bis 137° (A.). *Kann aus Wasser umkrystallisiert werden.* Wird nach dem Auflösen in Sodalösung durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt.

**$\alpha$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester**  $C_{10}H_{14}O_5 = \begin{matrix} (CH_3)_2C & \text{---} & CO \\ & & \diagup \quad \diagdown \\ & & CH_3.C(CH_3.CO_2CH_3).CO \end{matrix} O$ .

*B.* Beim Erhitzen des Na- oder Ag-Salzes der Anhydrocamphoronsäure mit  $CH_3J$  auf 135—140° (neben dem  $\beta$ -Ester) (ASCHAN, A. 302, 65). Entsteht neben dem  $\beta$ -Ester auch bei der Destillation von Camphoronsäuredimethylester (BREDT, A. 292, 95). Man trennt die beiden Ester durch Aether. — Trimetrische (Fock, A. 292, 95) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 138°. Kp<sub>12</sub>: 166—167°. Schwer löslich in Aether. Optisch activ. Lässt sich durch Erhitzen nicht in den  $\beta$ -Ester umlagern (A., A. 302, 65).

**$\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester**  $C_{10}H_{14}O_5$ . *B.* Siehe das  $\alpha$ -Derivat. Entsteht auch aus dem  $\beta$ -Chlorid und Holzgeist. Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf den Camphoronsäuremethylester (A., A. 302, 63). — Trimetrische (Fock, A. 292, 96) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 45°. Kp<sub>10</sub>: 156°. Leicht löslich in Aether. Geht mit Wasser in Camphoronsäuremethylester über. Lässt sich durch Erhitzen nicht in den  $\alpha$ -Ester umlagern.

**$\alpha$ -Anhydrocamphoronsäureäthylester**  $C_{11}H_{16}O_5 = C_9H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht neben dem  $\beta$ -Modification bei der Destillation von Camphoronsäureäthylester (BREDT, A. 226, 257; HJELT, B. 13, 797; HESS, B. 28, 2689). Bei längerem Stehen des öligen Gemenges scheidet sich das  $\alpha$ -Derivat aus. Das Gemenge der Ester siedet bei 289—300°, unter 11 mm bei 166—167° (BR., A. 292, 104). Entsteht auch aus Camphoronsäuremonoäthylester und Acetylchlorid (BR.). — Tafeln. Schmelzp.: 67°.

**$\beta$ -Anhydrocamphoronsäureäthylester**  $C_{11}H_{16}O_5$ . *B.* Siehe die  $\alpha$ -Modification (Hess, B. 28, 2689; HJELT, B. 13, 797). — Oelig.

\*  **$\alpha$ -Anhydrocamphoronsäurechlorid**  $C_9H_{11}O_4Cl$  (*S. SIA, Z. 16 v. u.*). *B.* Entsteht neben dem  $\beta$ -Derivat beim Kochen von Camphoronsäure oder besser von deren Anhydrid  $C_9H_{12}O_5$  mit  $PCl_5$  (KACHLER, SPITZER, M. 6, 193; BREDT, A. 292, 89). — Siedet unter 13 mm Druck bei 164—165°, dabei in das  $\beta$ -Derivat übergehend. Mit Holzgeist oder Natriummethylat entsteht Camphoronsäuredimethylester. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromanhydrocamphoronsäurechlorid.

**$\beta$ -Anhydrocamphoronsäurechlorid**  $C_9H_{11}O_4Cl$ . *B.* Siehe das  $\alpha$ -Derivat (BREDT). Bei der Destillation des  $\alpha$ -Derivates im Vacuum (B.). — Trimetrische (Fock, A. 292, 90) Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Kp<sub>10</sub>: 151°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromanhydrocamphoronsäurechlorid. Mit Methylalkohol entsteht  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremonomethylester (s. o.).

**Bromanhydrocamphoronsäure**  $C_9H_{11}O_5Br = C_9H_{10}Br[(CO)_2O]CO_2H(?)$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von rohem Camphoronsäurechlorid (dargestellt aus 1 Mol.-Gew. Camphoronsäure und 3 Mol.-Gew.  $PCl_5$ ) mit 1 Mol.-Gew. Brom (ASCHAN, B. 28, 20). Man schüttelt mit kaltem Wasser und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ameisensäure auf 100° erhitzt. — Rhomböeder (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 158°. Wird schon durch Sodalösung oder beim Kochen mit Wasser in eine bromfreie Säure verwandelt.

**Bromanhydrocamphoronsäure**  $C_9H_{11}O_5Br = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen des Bromanhydrocamphoronsäurechlorids mit Eisessig (BREDT, *B.* 28, 319; *A.* 299, 145). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 154°. Wird von kalter Sodalösung unverändert aufgelöst und liefert mit Wasser nur Camphoronsäure (S. 430).

**Methylester**  $C_{10}H_{13}O_5Br = C_6H_{10}BrO_5.CH_3$ , *α-Derivat*. *B.* Aus *α*-Bromanhydrocamphoronsäurechlorid bei kurzem Kochen mit  $CH_3.OH$  neben etwas Camphoronsäuredimethylester (BREDT). — Grosse, kurzprismatische, rhombische (FOCK) Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 100°.  $Kp_{15}$ : 177°. Ziemlich löslich in Aether. Geht durch  $CH_3.OH$  und  $HCl$  in den *β*-Ester über.

*β-Derivat*. *B.* Beim Stehen des *α*-Derivates mit Holzgeist +  $HCl$  (BREDT). — Rhombische (FOCK) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 142°. Ziemlich schwer löslich in Aether. Ist mit dem *α*-Ester wahrscheinlich stereoisomer. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vacuum zu Camphoronsäureanhydrid und  $CH_3Br$ :  $C_{10}H_{13}BrO_5 = C_9H_{10}O_5 + CH_3Br$ .

**Krystallinisches Bromanhydrocamphoronsäurechlorid**  $C_9H_{10}O_4ClBr = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO.Cl$ . *B.* Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) aus *α*- oder *β*-Anhydrocamphoronsäurechlorid durch Brom bei 120°. Trennung durch Aether (BREDT). — Trübe, monosymmetrische (FOCK) Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 168°. Im Vacuum unzersetzt sublimierbar. Sehr wenig löslich in Aether. Bildet mit kochendem Wasser Camphoronsäure, mit heissem Eisessig Bromanhydrocamphoronsäure. Bleibt mit kaltem Wasser unverändert.

**Flüssiges Bromanhydrocamphoronsäurechlorid**  $C_9H_{10}O_4ClBr = C_6H_{10}Br[(CO)_2O].CO.Cl$ . *B.* Siehe oben das krystallinische Isomere (BREDT). — Öl, das immer noch krystallinisches Chlorid enthält. Leicht löslich in Aether. Verwandelt sich bei Destillation im Vacuum zum Theil in das krystallinische Chlorid. Liefert durch kochendes Wasser *β*-Oxycamphoronsäure neben Camphoronsäure (S. 430).

*b) d-Camphoronsäure*. *Darst.* Aus den Rückständen der Darstellung von *l*-Camphersäure aus *l*-Borneol (Hptw. Bd. III, S. 471) (ASCHAN, *B.* 28, 17). Man verjagt die Salpetersäure, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt die *d*-Camphoronsäure durch  $Ba(OH)_2$ . Man zersetzt das Baryumsalz durch conc. Salzsäure, extrahirt mit Aether und reinigt die in den Aether übergegangene *d*-Camphoronsäure durch Darstelluag des Calciumsalzes. — Nadelchen (aus Wasser). — Schmelzp.: 158—159° (unter Gasentwicklung). 100 Thle. der Lösung in Wasser halten bei 20° 16,74 Thle. Für die Lösung in Wasser bei  $c = 10$  und 19,5° ist  $[\alpha]_D$ : + 27,05°. Leicht löslich in wasserhaltigem Aether. —  $C_9(C_9H_{11}O_5)_2 + 12H_2O$ . Gleichet vollständig dem entsprechenden Salz der *l*-Camphoronsäure. — Ebenso das Baryumsalz.

*c) Inactive Camphoronsäure*. *B.* Beim Zusammengliessen der auf 60° erwärmten Lösung von je 1,5 g der *l*- und der *d*-Camphoronsäure in 6 cem Wasser (ASCHAN, *B.* 28, 19). Man lässt 24 Stunden stehen. — Durch Hydrolyse des *ααβ*-Trimethyl-*β*-Cyanoglutar-säureesters mit  $HCl$  (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1120). — Stark glänzende Tafeln. Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung) (A.); 168° (P., Th.). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,72 Thle. — Calciumsalz ist glasartig. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Pulveriger Niederschlag (A., *B.* 28, 224).

**Inactive Anhydrocamphoronsäure**  $C_9H_{12}O_5$ . *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Acetylchlorid (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1191). — Schmelzp.: 136—137°.

9) \* } **Hydroxycamphoronsäure** (S. 814), **Isocamphoronsäure**, **2, 2-Dimethyl-3-Aethylsäure-Pentandisäure**  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$ ? (vgl. PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 897). *B.* Durch Oxydation von Isooxycamphersäure (S. 382) oder Campholensäure (S. 212) (THIEL, *B.* 26, 925; TIEMANN, *B.* 28, 2173; 30, 259). Bei der Oxydation von Campheroxim mit Salpetersäure (1 Vol. Säure von D: 1,38; 1 Vol. Wasser) (KÖNIGS, *B.* 26, 2340). Aus Pinoylameisensäure (S. 387) mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  (T., *B.* 29, 2615). Bei 4-stdg. Erhitzen auf 170° von 1 Thl. *α*-Oxyisocamphoronsäureanhydrid mit 20 Thln. destillirter Jodwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* 29, 2793). Entsteht neben Isooxycamphersäure, Terpenylsäure und Terebinsäure bei der Oxydation von *α*-Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit Chromsäuregemisch (T., *B.* 29, 3018). Entsteht neben Essigsäure, Isooxycamphersäure und Terebinsäure beim Erhitzen von 50 g Pinonsäure (S. 262) mit 150 g  $K_2Cr_2O_7$ , 750 g Wasser und 125 g Schwefelsäure (T., SEMMLER, *B.* 28, 1347). Entsteht in geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 506) mit conc. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* 73, 708). — *Darst.* Aus Isooxycamphersäure mit Brom und Natronlauge (T., S.). — Blätter (aus Essigester +  $CHCl_3$ ). Prismen (aus Salpetersäure, D: 1,2). Unlöslich in  $CHCl_3$ , leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt fast unzerst. Schmelzp.: 166—167° (T., S.). Mit Acetylchlorid entsteht eine unbeständige Anhydroisocamphoronsäure

$CO_2H.C(CH_3)_2.CH.CH_2.CO$   
 $(CH_3)_2C \text{---} CO > O$ , die in  $CHCl_3$  leicht löslich ist und

sich an feuchter Luft schnell in Isocamphoronsäure zurückverwandelt (T., B. 29, 2613). Isocamphoronsäure, wie auch Anhydroisocamphoronsäure zerfällt mit Vitriolöl bei 100° in CO und Terpenylsäure (S. 366). —  $C_{15}H_{26}O_6$  (bei 140°). Blaugrüner, kristallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit alkoholischer Salzsäure von 3% (HEIMANN, B. 29, 3020). — Syrup.  $K_{p_{25}}$ : 195—200°.

10)  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -Carboxyadipinsäure, 3,3-Dimethyl-4-Methylsäure-Hexandisäure  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Triäthylesters der 3,3-Dimethyl-4-Cyan-4-Methylsäure-Hexandisäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1227) mit kochender, 40%iger Schwefelsäure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 903). — Harzige, nicht kristallisierende Masse. — Calciumsalz: in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ag_3.C_9H_{11}O_6$ . Amorpher Niederschlag.

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . Oel.  $K_p$ : 303—305°.  $K_{p_{22}}$ : 182—183° (P., TH).

Anhydrosäure  $C_9H_{12}O_5 = \frac{CH_2-CH-C(CH_3)_2}{CO.O.CO \quad CH_2.CO_2H}$ . B. Durch Erhitzen der Säure unter 16 mm Druck bis zur Destillation (250°) (P., TH). — Dickes Oel.  $K_{p_{16}}$ : 240—242°. Schwer löslich in Wasser unter Rückbildung der Tricarbonsäure.

11)  $\alpha$ -Aethyl- $\alpha$ -Carboxyadipinsäure, 3,3-Dimethylsäure-Heptansäure (7)  $C_2H_5.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester (MONTMARTINI, G. 26 II, 284), sowie durch Erwärmung der Na-Verbindung des  $\alpha$ -Carboxyadipinsäureesters mit Jodäthyl (LEAN, LEES, Soc. 71, 1065). Der Ester wird mit Salzsäure verseift. — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 155—158° unter Entwicklung von  $CO_2$  (L., L.). Das durch Eingieessen der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz scheint ein Gemisch des dreibasischen Salzes  $C_9H_{11}O_6Ag_3$  mit dem zweibasischen  $C_9H_{12}O_6Ag_2$  zu enthalten. Gegen Phenolphthalein ist das dreibasische Baryumsalz neutral (L., L.).

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig.  $K_{p_{35}}$ : 205—208° (M.).  $K_{p_{32}}$ : 200—202° (L., L.).

12)  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -Carboxylglutarsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure (6)  $(CO_2H)_2C[CH(CH_3)_2].CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus 55 g Isopropylmalonsäureester, 50 g  $\beta$ -Jodpropionsäureester und Natriumäthylat (6 g Na und 75 g Alkohol) (AUWERS, A. 292, 217; HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1506). — Syrup. Wird aus der wässrigeren Lösung durch HCl nicht gefällt.

Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = (CO_2.C_2H_5)_2C(C_3H_7).C_2H_4.CO_2H$ . B. Bei 18-stdg. Kochen des Triäthylesters mit Salzsäure (AUWERS). — Platten (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 68—69°.  $K_p$ : gegen 300°, fast unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . —  $Ag.C_{13}H_{21}O_6$ . Niederschlag.

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . Dickflüssig.  $K_{p_{100}}$ : 228—230° (HEINKE, PERKIN).  $K_{p_{33}}$ : 197°.  $D^{20}$ : 1,0567 (AUWERS).

13)  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -Carboxylglutarsäure, 2,4-Dimethylsäure-5-Methyl-Hexansäure (1)  $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Isopropylacrylsäureester (PERKIN, Soc. 69, 1491). Man verseift den Ester (4 Theile) durch Kochen mit 5 Thln. KOH und Holzgeist, verjagt durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser allen Holzgeist, säuert dann an und schüttelt 10 Mal mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im doppelten Volumen Wasser gelöst und durch HCl-Gas gefällt. — Der Aethylester entsteht auch aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Bromtrimethylpropionsäureester (P., Soc. 69, 1493). — Krusten. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 165° unter Verlust von  $CO_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser, mässig in Aether. —  $Ag_3.A$ . Amorpher Niederschlag.

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . Dickflüssig.  $K_{p_{45}}$ : 208—210° (PERKIN).

14) Isobutyläthantricarbonsäure, 2-Methyl-4,4-Dimethylsäure-Hexansäure (6)  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . Darst. Isobutylmalonester wird in alkoholischer Lösung mit 1 At.-Gew. Natrium versetzt, 1 Mol.-Gew. Monochloressigsäure zugesetzt, erwärmt und der bei Zusatz von Wasser sich ausscheidende Ester mit alkoholischem Kali verseift (FITTIG, THRON, A. 304, 282; BENTLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 63). — Feine, weisse, seidglänzende Nadeln aus Aether-Ligroin. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Schmelzp.: 156° unter Zersetzung. Spaltet leicht  $CO_2$  ab. —  $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 7H_2O$ . Leicht löslich in Wasser,

unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_11\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Weisses Pulver. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ . Krystallinisch.

Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Farbloses Oel.  $\text{Kp}_{25}$ : 170—180° (B., P.).

15) *Methylpropyläthantricarbonsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(I)*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3$ . Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 280—285°.

16) *Methylisopropyläthantricarbonsäure, 2,4-Dimethyl-2,3-Dimethylsäure-Pentansäure(I)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus 160 g Isopropyläthantricarbonsäureester, Natriumäthylat (13,3 g Na und 133 g absoluter Alkohol) und 95 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 274). Aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester in Gegenwart von Xylol (B., P., TH.); (bei Gegenwart von Alkohol anstatt von Xylol verläuft die Reaction etwas anders(?)). — Flüssig.  $\text{Kp}_{30}$ : 200—210°.

17) *Methylisopropyläthantricarbonsäure, 2,4-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(I)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285—290°.

18) *Terpinolsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ . B. Entsteht, neben Terebinsäure (S. 362) und Terpenylsäure (S. 366), bei der Oxydation von Terpinöl durch Chromsäuregemisch (SCHRYVER, Soc. 63, 1328). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. Das Bleisalz ist ein Niederschlag. —  $\text{Ag}_3\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$ .

## 7. \*Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (S. 815).

3)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Propyl- $\alpha'$ -Carboxybernsteinsäure, 3,4,4-Trimethylsäure-Heptan*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_2\text{H}_5$ . Triäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285—290°.

4)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha'$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Hexan*  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Triäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285—290°.

5)  *$\alpha$ -Aethyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha'$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,3,4-Trimethylsäure-Hexan*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Triäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 280—285°.

6)  *$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Isobutyl- $\alpha'$ -Carboxybernsteinsäure, 2,5-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(I)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . Triäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 290—295°.

7)  *$\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha'$ -Carboxybernsteinsäure, 2,2,4-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure-Pentansäure(I)*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . Triäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 290—295°.

8) *w-Oxy-cis- $\pi$ -Camphansäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}?$

B. Beim Eintragen, innerhalb 9 Stunden, der Lösung von 5 Thln.  $\text{KMnO}_4$  in eine, auf 100° gehaltene Lösung von 1 Thl. cis- $\pi$ -Camphansäure (S. 383) in Soda (KIPPING, Soc. 69, 948). Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit HCl, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstand die Säure durch verdünnten Alkohol. — Durch Kochen von  $\pi$ w-Dibromcamphersäureanhydrid (S. 344) mit alkoholischem KOH oder durch Schmelzen bei niedriger Temperatur mit KOH (K., Soc. 75, 143). — Durch Erhitzen von  $\pi$ -Bromcamphansäure (S. 381) mit wässriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (K.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 264—265°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, heissem Aether und siedendem Wasser. Sehr beständig. Wird durch Kochen mit conc. Salpetersäure nicht verändert.

w-Acetyoxycamphansäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}$ . B. Bei 2-stgd. Kochen von entwässert w-Oxy-cis- $\pi$ -Camphansäure mit Acetylchlorid (KIPPING, Soc. 69,

949). — Nadeln oder monokline (POPE, *Soc.* 69, 950; *Z. Kr.* 31, 121) Tafeln (aus verdünntem Holzgeist). Scheidet sich aus Lösungsmitteln meist ölig aus. Schmelzp.: 123° bis 124°. Sehr wenig löslich in kochendem Ligroin, sehr leicht in Aether,  $CHCl_3$  und in Benzol.

9) **Homocamphoronsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C.CO_2H$   
 $CH_3.C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$  oder

$(CH_3)_2C.CH_2.CO_2H$

? B. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf

$CH_3.C(CO_2H).CH_2.CO_2H$

$\alpha$ -Dibromcampher (Hptw. Bd. III, S. 490) in Gegenwart von  $AgNO_3$  (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 995). Bei allmählichem Eintragen (zu je 100 ccm) von eiskalter (1,5 L.)  $KMnO_4$ -Lösung von 2 $\frac{1}{2}$ % in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Bromcamphoronsäure (S. 215) in 200 ccm Wasser und Soda (FORSTER, *Soc.* 69, 49). Man engt die Lösung auf 200 ccm ein, übersättigt mit  $HCl$  und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird aus einem Gemisch aus Aether und Essigäther umkrystallisirt. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 184° (unter Gasentwicklung) (F.); 206—207° (unter Zersetzung), bei langsamem Erhitzen bedeutend niedriger (L., CH.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Essigäther, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.  $[\alpha]_D$  in 2 $\frac{1}{2}$ %iger wässriger Lösung: —10,28°. Geht beim Erhitzen in Anhydrohomocamphoronsäure (s. u.) über. Die Anilsäure schmilzt bei 98—100°, die p-Tolilsäure bei 163—164°. —  $Pb_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$ . Niederschlag. —  $Cu_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$ . Niederschlag. —  $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6$ . Niederschlag. —  $Ag_3.C_{10}H_{13}O_6$ . Niederschlag.

Anhydrohomocamphoronsäure  $C_{10}H_{14}O_5 = CO_2H.C_7H_{13}(CO_2)O$ . B. Beim Erhitzen von Homocamphoronsäure für sich oder mit Acetylchlorid (L., CH.). — Prismen. Schmelzp.: 86—87°. Geht beim Erhitzen auf 200—260° unter Abspaltung von  $CO_2$  in Camphononsäure (S. 259) über.

10) **Homoterpenoylameisensäure**  $C_{10}H_{14}O_5 = \begin{matrix} CO.O.C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CH.(CH_2)_2.CO.CO_2H \end{matrix}$  Anhydrid einer Säure  $C_{10}H_{16}O_6$  s. *Spl. zu Bd. I, S. 778*.

11) **4-Methoxyäthylsäure-Heptandisäure,  $\alpha$ -Santoronsäure**  $CO_2H.(CH_2)_2.CH[CH(CH_3).CO_2H].(CH_2)_2.CO_2H$  s. *Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> Hptw. Bd. II, S. 2068, Z. 3 v. o. u. Spl. dazu*.

## 8. Säuren $C_{11}H_{18}O_6$ .

1)  **$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethyl- $\alpha$ -Carboxypimelinsäure, 2,2,6-Trimethylsäure-Oktan**  $CH_3.C(CO_2H)_2.C_3H_6.CH(CO_2H).C_2H_5$ . Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus 17 g Methylmalonsäureärediäthylester, Natriumäthylat (2 g Natrium, 25 g Aethylalkohol) und 20 g Aethylester des 3-Methylsäure-6-Bromhexan  $CH_2Br.C_2H_4.CH(CO_2.C_2H_5).C_2H_5$  (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 65, 993). — Flüssig.  $Kp_{60}$ : 227—230°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Methyläthylpimelinsäure (S. 212).

2)  **$\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Heptan**  $C_3H_7.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$ . Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 290—295°.

3)  **$\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -Aethyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-4,4,5-Trimethylsäure-Heptan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).C_2H_5$ . Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 290—295°.

4)  **$\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2,2,5-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexansäure(1)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 300—305°.

5)  **$\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -Methyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Heptansäure(1)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CH_3)_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = C_{11}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 295—300°.

## 9. Säuren $C_{12}H_{20}O_6$ .

1)  **$\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2,6-Dimethyl-3,4,4-Trimethylsäure-Heptan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$ . Tri-

äthylester  $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_5 \cdot (C_2H_5)_3$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285—290°.

2) *a*-Isoamyl- $\alpha'$ -Äthyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-5,5,6-Trimethylsäure - Oktan  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_2H_5$ . Triäthylester  $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_5 \cdot (C_2H_5)_3$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 300—305°.

3) *a*-Isoamyl- $\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2,2,6-Trimethyl-3,3-Dimethylsäure - Heptansäure(1)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Triäthylester  $C_{18}H_{32}O_6 = C_{12}H_{17}O_5 \cdot (C_2H_5)_3$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 977). — Kp: 305—310°.

10. *a*-Isoamyl- $\alpha'$ -Isopropyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2,7-Dimethyl-3,4,4-Tri-methylsäure - Oktan  $C_{19}H_{34}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Triäthylester  $C_{19}H_{34}O_6 = C_{13}H_{19}O_5 \cdot (C_2H_5)_3$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, B. 29, 977). — Kp: 290—295°.

### D. \* Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ (S. 815—822).

In die Gruppe dieser Säuren gehören die Alkylidenbisacetessigsäuren, deren Diäthylester durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen (am besten Diäthylamin oder Piperidin) entstehen (KNOEVENAGEL, A. 281, 28; D.R.P. 74 885; *Frdl.* III, 894), z. B.  $CH_3 \cdot CHO + 2 CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = H_2O + CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{CH}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ .

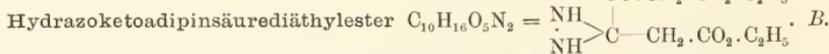
In Gegenwart von Piperidin dargestellt, erhält man diese Ester in der Ketoform (vgl. SCHEFF, B. 31, 1388). Trägt man die Na-Salze der Ester oder das Umsetzungsproduct von 1 Mol.-Gew. Alkylidenbisacetessigester mit 2 Mol.-Gew. Na-Aethylat unter gutem Kühlen und fleissigem Umrühren in überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein, so erhält man die Enolformen (RABE, B. 32, 87).

1. \*Dioxobernsteinsäure, Butandiondisäure  $C_4H_2O_6 = CO_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  (S. 815). \*Diäthylester  $C_8H_{10}O_6 = C_4O_6 \cdot (C_2H_5)_2$  (S. 815). Bei der Destillation im Vacuum entstehen Propanondisäure-Diäthylester, Oxaläther und CO (ANSCHÜTZ, PAULY, B. 27, 1304). {Verbinder sich mit (2 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin zu} Diphenylzindioxyweinsäureester  $C_{20}H_{22}N_4O_4$  (Hptw. Bd. IV, S. 728).

2. \*Aethylentricarbonsäure, Methylsäure-Butendisäure  $C_5H_4O_6 = CO_2H \cdot CH \cdot C(CO_2H)_2$  (S. 815). \*Triäthylester  $C_{11}H_{16}O_6 = C_5HO_6 \cdot (C_2H_5)_3$  (S. 815). — Kp<sub>12</sub>: 158°. D<sub>27</sub>: 1,0888 (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1012).

3. \* Säuren  $C_6H_6O_6$  (S. 815—819).

1) \*Ketpinsäure, Diacetylcarbonsäure, Hexandion(3,4)-Disäure  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 815). \*Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_4O_6 \cdot (C_2H_5)_2$  (S. 816). Schmelzp.: 82—83°. Kp<sub>90</sub>: 220—230° (v. ROTHENBURG, B. 26, 870). Beim Behandeln mit wässrigem Hydrazin entsteht Hydrazoketoadipinsäurediäthylester  $C_{10}H_{16}N_2O_5$  (s. u.).



Aus 1 Mol.-Gew. Ketpinsäurediäthylester und 1 oder 2 Mol.-Gew. wässrigem Hydrazin (v. ROTHENBURG, B. 26, 869). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsulfat abgespalten.

2) \*Aconitsäure, 3-Methylsäure-Penten(2)-Disäure (S. 816)  $CO_2H \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (RUHEMANN, ORTON, B. 27, 3456). B. Aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester entsteht der Ester einer Tetracarbonsäure, die in freiem Zustande sofort in  $CO_2$  und Aconitsäure zerfällt (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 21). Beim Erhitzen von Citrazinamid (Hptw. Bd. I, S. 1406) mit Kalilauge auf 150° (R., B. 27, 1271). Beim Erwärmen von Dibromacetobernsteinsäureester mit  $BaCO_3$  und  $Ba(OH)_2$  (CONRAD, B. 32,

1007). — *Darst.* Man tröpfelt 10 g rohes Acetylcytronensäureanhydrid, gelöst in wenig Alkohol von 96% in eine kochende Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Alkohol und kocht noch einige Minuten lang (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1007). — Schwer löslich in Aether (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 342). — Erhitzt man Aconitsäureester mit Natriummalonsäureester und verseift das Product durch verdünnte Salzsäure, so entstehen Butantetracarbonsäure (Spl. zu Bd. I, S. 860) und Ketopentamethylendicarbonsäure (S. 885).

\* **Trimethylester**  $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$  (S. 817). Diazoessigsäuremethylester erzeugt bei 60° zwei isomere Pyrazolintriacarbonsäure-Tetramethylester (Hptw. Bd. IV, S. 495).

\* **Triäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$  (S. 817). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311; LOEWE, *W.* 66, 398. Elektrische Absorption: DRUDE. Mit Natriummalonsäureester und Alkohol entstehen die Ester der Ketopentamethylendicarbonsäure und zweier isomerer Butantetracarbonsäuren; mit Natriummalonsäureester und Benzol entstehen nur die Ester der beiden Butantetracarbonsäuren. Liefert mit wässrigem  $NH_3$  in der Kälte Citrazinamid (Hptw. Bd. I, S. 1406) und eine kleine Menge eines Körpers  $C_{19}H_{24}O_{10}$  (Schmelzp.: 136°, der aus Alkohol in Nadeln krystallisiert und in  $NH_3$  unlöslich ist (RUHEMANN, *Soc.* 69, 530).

S. 817, Z. 5 v. u. streiche das *Fragexichen*; vgl. HANNA, SMITH, *Am. Soc.* 21, 383.

**Tri-1-Amylester**  $C_{31}H_{50}O_6 = C_6H_3O_6(C_5H_{11})_3$ .  $Kp_{26}$ : 241—243°.  $D^{20}$ : 1,0029.  $[a]_D$ : +6,16° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 578).

**Anhydrid**  $C_6H_4O_5 = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CO_2H.CH:C.CO.O \end{matrix}$  (?). B. Durch Kochen von Aconitsäure

mit überschüssigem Acetylchlorid (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1009). — Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$ -Gas in die Lösung in absolutem Aether fällt ein amorpher Niederschlag  $C_6H_7N_3O_4 \cdot NH_4$  (?) aus, der beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf 120° Citrazinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1406) liefert.

**Chlorid**  $C_6H_5O_3.Cl_3$ . *Darst.* Man trägt 72 g  $PCl_5$  in ein inniges Gemisch aus 20 g Aconitsäure und 100 g  $POCl_3$  ein, lässt 15 Stunden stehen und destilliert dann im Vacuum (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 343). — Flüssig.  $Kp_{96}$ : 155—157°.

3) \* **Isoaconitsäure, Carboxylglutaconsäure**  $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$  (?) (S. 818). \* **Triäthylester**  $C_{13}H_{18}O_6$  (S. 818) =  $C_6H_5.CO_2.CH(CO_2C_2H_5).CH:CH.CO_2.C_2H_5$  oder  $C_2H_5.CO_2.C[:C(OH).O.C_2H_5].CH:CH.CO_2.C_2H_5$ . *Darst.*: s. GUTHEIT, *J. pr.* [2] 58, 404. — Ist ein Gemisch der Keton- und Enolform (s. u.).  $Kp_{17}$ : 176—178°. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311; B. 30, 960. — Die Verseifung mit Salzsäure oder Kalilauge liefert  $CO_2$ , Glutaconsäure (50%), Oxyglutaconsäure und Butyrolactoncarbonsäure; durch Baryt in der Hitze entsteht daneben Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Durch Anilin tritt bei 150° Spaltung unter Bildung von Malonanilid und  $\beta$ -Anilinoacrylsäure (?) ein, analog wirkt Aethylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur; in der Kälte wird Anilin addirt zu  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -Carboxylglutarsäuretriäthylester  $CH(CO_2.C_2H_5).CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Durch Ammoniak erfolgt Ringschließung unter Bildung des Dihydro-2-Oxy-6-Keto- $\Delta^{3,4}$ -Pyridin-3-Carbonsäureesters  $C_8H_9NO_4$  (s. Spl. zu Bd. IV, S. 159) (GUTHEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 404). — Natrium-Verbindung  $Na.C_{12}H_{17}O_6$ , schleimiger Niederschlag aus der conc. alkoholisch-ätherischen Lösung durch Petroleumäther. Leicht löslich in Alkohol, in wenig Wasser klar löslich, durch viel Wasser erfolgt Trübung. Die gelbe Lösung giebt Niederschläge mit Metallsalzen. —  $Ba(C_{12}H_{17}O_6)_2$ .

**Enolform**.  $C_2H_5O_2C.CH:CH.C[:C(OH).O.C_2H_5].CO_2C_2H_5$ . *Darst.* Man löst Aethoxyl-umalindicarbonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 864 u. Spl. dazu) in ganz verdünntem Alkali, säuert die gelbe Lösung an und äthert aus (GUTHEIT, B. 31, 2753). Durch Zufügen von Natriumäthylat zur alkoholischen Lösung der Ketoform (G.). — Dünflüssiges, farbloses Liquidum  $Kp_{20}$ : 178—180°.  $D^{20}$ : 1,1291.  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung tiefblau; Kupferacetat fällt eine grüne Emulsion bezw. einen schleimigen gelbbraunen Niederschlag; Alkalien färben die Lösung des Esters gelb. Zeigt sehr starke Absorption der elektrischen Wellen; wandelt sich bei mehrjährigem Aufbewahren, sowie beim Zufügen von etwas Piperidin in die Ketoform um.

Echte Ester- (Keto-) Form  $C_2H_5O_2C.CH:CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Beim mehrjährigen Aufbewahren der Enolform (G.). — *Darst.* Durch 16-stdg. Stehenlassen der mit einigen Tropfen Piperidin versetzten Enolform (G.). — Gelbrothes, äusserst zähflüssiges Öl; nicht unzersetzt destillierbar.  $D^{20}$ : 1,1432. Wird von Kupferacetat nicht gefällt; giebt mit  $FeCl_3$  keine Blaufärbung, mit Soda nur langsam, mit Alkalilauge sofort zunehmende Gelbfärbung. Geht beim Zufügen von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung in die Enolform über.

## 5) \*Trimethylentricarbonsäure(1,1,2), Cyclopropantricarbonsäure(1,1,2)

$(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array}$  (S. 818). \*Trimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{CH}_3)_3$  (S. 818).  
 $\text{Kp}_{10}$ : 160° (BUCHNER, PAPENDIECK, A. 284, 217).

7) \**Cis-trans-s-1,2,3-Trimethylentricarbonsäure, Trans-Cyclopropantricar-*

*bonsäure(1,2,3), Pseudoconitsäure*

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 (S. 818). Löslich in 0,94

Thln. Wasser von 9° (BUCHNER, WITTER, A. 284, 219). —  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle.

— \* $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 150°). Schwer löslich. —  $\text{Cu}_3\text{A}_2$ . Blaugrüner Niederschlag.

— \* $\text{Ag}_3\text{A}$  (bei 120°). Niederschlag.  
 \*Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$  (S. 819). B. Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. der Säure mit 6 Thln. Acetylchlorid (BUCHNER, WITTER, A. 284, 222). Beim Erhitzen des Silbersalzes.

9) \*Aeconitsäure (S. 819)  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}}{\underset{\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}}$  ? (RUHEMANN, ORTON, B. 27, 3456).

11) *Acetyloxalessigsäure,  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Oxyfumarsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Findet sich in der alkalischen Lösung von der Darstellung des Oxyfumarsäure-Diäthylesteracetats (s. u.) (NEF, A. 276, 220). Beigemengten Oxalessigsäure-Diäthylester entfernt man durch fractionirte Destillation im Vacuum. — Entsteht auch bei 6-stdg. Kochen von 20 g Oxalessigsäure-Diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (NEF). — Oel.  $\text{Kp}_{10}$ : 134—136°. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  tiefroth gefärbt. Kräftige Säure.

Oxyfumarsäure-Diäthylesteracetat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 = (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Entsteht neben Acetyloxalessigsäure-Diäthylester (s. o.) bei 14-stdg. Stehen eines allmählich mit 17,2 g Acetylchlorid versetzten Gemisches aus 41,3 g Natriumoxalessigsäure-diäthylester und 160 g absolutem Aether (NEF, A. 276, 218). Man versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt die ätherische Lösung mit verdünnter, kalter Natronlauge, wodurch ihr Oxalessigester und  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Oxyfumarsäurediäthylester (s. o.) entzogen wird. — Flüssig.  $\text{Kp}_{15}$ : 150°. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Natriumoxalessigsäurediäthylester. Brom erzeugt bei  $-15^\circ$   $\alpha$ -Bromoxalessigsäurediäthylester. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  nicht gefärbt.

4. \* Säuren  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$  (S. 819).

2) \**Diacetylmalonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Pentandion(2,4)*  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 819). \*Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 819). Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 142). Mit Phenylhydrazin und Eisessig + absolutem Alkohol entstehen  $\beta$ -Acetylphenylhydrazid und 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)-Carbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 540).

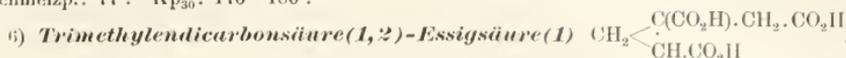
3) \**Oxallävulinsäure ( $\alpha\gamma$ -Diketopimelinsäure), Heptandion(2,4)-Disäure*  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 819). B. Durch Erwärmen ihres Diäthylesters (s. u.) mit Schwefelsäure (W. WISLICIENUS, GOLDSTEIN, MUENZESHEIMER, B. 31, 625). — Schmelz.: 100—125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. Beim Erhitzen mit KOH wird Oxalsäure abgespalten. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$ , CO und Lävulinsäure. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$ . Nadelchen, die sich bald dunkel färben.

\*Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 819). Schmelz.: 19° (W., G., M.). Liefert bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck, unter Abspaltung von CO und Hinterlassung von Kohle, eine lävulinesterähnlich riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei etwa 105° siedet, keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaction giebt und sich mit Phenylhydrazin zu leicht veränderlichen Blättchen vom Schmelz.: 112° vereinigt. Geht bei der Reduktion mit Al-Amalgam und dann mit HJ + P in normale Pimelinsäure über.

5) *Methyl-Trimethylentricarbonsäure(1,2,3)*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . B. Beim Kochen des Trimethylesters (s. u.) mit Natron (BUCHNER, DESSAUER, B. 27, 878). — Warzen (aus Aether + Ligroin). Schmelz.: 191°. Beständig gegen  $\text{KMnO}_4$  (+ Soda).

Trimethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6(\text{CH}_3)_3$ . B. Man erhitzt Methylpyrazolin-3,4,5-Tri-carbonsäuretrimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) bei 25 mm Druck 1 Stunde lang auf

170—190° und fractionirt dann im Vacuum (BUCHNER, DESSAUER). — Flache Nadeln. Schmelzpz.: 77°.  $K_{p30}$ : 170—180°.



B. Der Trimethylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von Pyrazolindicarbonsäure-Trimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 494) bei 35 mm auf 160—180° (BUCHNER, DESSAUER, B. 27, 880). Man fractionirt das Product im Vacuum und verseift den bei 190—200° übergehenden Antheil. — Krystallkruste (aus Aether). Schmelzpz.: 212° (unter Zersetzung).

### 5. \* Säuren $C_8H_{10}O_6$ (S. 819—820).

1) \* *Diacetbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandion(2,5)*  $CO_2H \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (bezw. entsprechende Enolformen). Existirt in drei isomeren Formen (KNORR, A. 293, 101).

a) \*  $\gamma$ -Säure (S. 820, Z. 5—9 v. o.). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure. —  $Ag_2 \cdot C_8H_8O_6$ . Amorpher Niederschlag. Aethylestersäure  $C_8H_{10}O_6 = C_8H_9O_6 \cdot C_2H_5$ . B. Entstand einmal beim Verseifen von  $\beta$ -Diacetbernsteinsäurediäthylester (KNORR, A. 293, 103). — Glänzende Blättchen (aus 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol). Schmelzpz.: 150—152° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser.

b)  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure. B. Bei raschem Erhitzen von 5 g  $\gamma$ -Diacetbernsteinsäure mit 15 ccm Vitriolöl auf 170° (KNORR, A. 293, 106). Man gießt das Product in 50 ccm Eiswasser. — Würfel (aus Wasser). Schmelzpz.: 185—186° (unter Zersetzung). Schwerer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, als die  $\gamma$ -Säure.

c)  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure (Enolform). Nur in Form ihres Lactons (Isocarboxypyrrolitonsäure, Hptw. Bd. III, S. 716) und ihrer Salze bekannt. Die Salze entstehen durch 1 Minute langes Kochen von Isocarboxypyrrolitonsäure mit starker Kalilauge (KNORR, HABER, B. 27, 1159). Beim Kochen der Salze mit Wasser entsteht Acetonylaceton. —  $Na_2 \cdot C_8H_8O_6$ . Glänzende Schuppen. —  $K_2 \cdot C_8H_8O_6$ . Nadeln.

\*Diacetbernsteinsäurediäthylester  $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$ . Es wurden isolirt fünf isomere (desmorphe) Formen (drei Enolformen:  $\alpha_1$ : flüssig;  $\alpha_2$ : Schmelzpz.: 21—22°;  $\alpha_3$ : Schmelzpz.: 31—32°; zwei Ketoformen:  $\beta$ : Schmelzpz.: 90°;  $\gamma$ : Schmelzpz.: 68°), die in Lösungen und im Schmelzfluss sämtlich identische „allelotrope“ Gemische liefern. In den Lösungen wurden die drei  $\alpha$ -Formen und die  $\beta$ -Form nachgewiesen; im Schmelzfluss:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\beta$ ;  $\gamma$  hat zu grosse Umwandlungsgeschwindigkeit, um unter diesen Umständen nachweisbar zu sein. Die Stabilitätsgrenzen scheinen mit den Schmelzpunkten zusammenzufallen; daher ist der flüssige  $\alpha$ -Ester überhaupt nicht haltbar. In den  $\beta$ -Ester gehen alle anderen Formen beim Erhitzen über, so lange die Temperatur unter dem Schmelzpunkt vom  $\beta$ -Ester bleibt. Trotzdem ist  $\beta$  nicht die relativ beständige Form, weil es in dem über 90° hergestellten Schmelzfluss nur zu zwei Fünftel vorhanden ist, während die Enolformen drei Fünftel ausmachen. Die Ketsirung der Enolformen (zum  $\gamma$ -Ester) findet schnell durch Schütteln mit etwas verdünnter Sodalösung statt. Ueberschüssiges Alkali führt die Ketoester in Salze der Enolformen über (KNORR, A. 306, 332; vgl. A. 293, 86). — Darstellung und Umsetzungen s. beim  $\beta$ -Ester.

$\alpha_1$ -Ester. Darst. Aus dem flüssigen Enolgemisch, welches man aus dem  $\beta$ -Ester durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Erhitzen in Lösungsmitteln oder durch Eintragen des Natriumsalzes in überschüssige, eiskalte, verdünnte Schwefelsäure erhält, durch Ausfrierenlassen der festen  $\alpha_2$ - und  $\alpha_3$ -Ester (K., A. 306, 370). — Oel.  $n_D^{20}$ : 1,45 bis 1,46. In Wasser sehr wenig löslich, in den meisten organischen Mitteln sehr leicht; löslich in 10 Thln. Ligroin. Ist vielleicht noch ein Gemisch flüssiger Isomeren. Zeigt, frisch bereitet, braune  $FeCl_3$ -Reaction. Geht durch wenig Sodalösung (von 10%) rasch in den  $\gamma$ -Ester über. Beim Stehen in der Kälte entsteht langsam, in der Hitze schneller der  $\beta$ -Ester. Intermediär entsteht der  $\alpha_2$ -Ester, da die braune Eisenreaction intermediär in eine violette übergeht. —  $Na_2 \cdot C_{12}H_{18}O_6$  (im Vacuum). Krystalle.

$\alpha_2$ -Ester. Darst. Aus dem flüssigen Enolgemisch (so beim  $\alpha_1$ -Ester) erhält man durch Ausfrierenlassen im Kältegemisch als Krystallkuchen ein Gemisch von  $\alpha_2$ - und  $\alpha_3$ -Ester, welches bei Zimmertemperatur wieder theilweise flüssig wird; der feste Theil ist nun vorwiegend  $\alpha_3$ -Ester, der flüssige vorwiegend  $\alpha_2$ -Ester. Reinigung durch vorsichtige Krystallisation aus Ligroin (K., A. 306, 373). — Krystalle. Schmelzpz.: 20—22°.  $n_D^{20}$ : 1,4545. In organischen Mitteln (auch Ligroin) sehr leicht löslich. Giebt eine tiefviolette  $FeCl_3$ -Reaction. Ist der labilste der Enolester. Geht beim Stehen, sowie durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in den  $\beta$ -Ester über. Beim Schütteln mit Sodalösung wird der  $\gamma$ -Ester gebildet. — Das Natriumsalz, durch conc. Na-Alkoholatlösung abgeschieden, ist nicht mit dem  $\alpha_1$ -Salz identisch; es liefert mit Säuren  $\alpha_2$ -Ester zurück.

$\alpha_3$ -Ester. *Darst.* S. den  $\alpha_2$ -Ester. Derbe Prismen aus Ligroin. Schmelzpz.: 31—32°.  $n_D^{20}$ : 1,4392. In Wasser fast unlöslich, löslich in 2,9 Thln. Ligroin, sehr leicht in organischen Mitteln. Zeigt keine Eisenchloridreaction. Ist bei Zimmertemperatur unveränderlich. Wird bei höherer Temperatur und durch Sodalösung bei 35° sehr leicht ketsirt; secundär entstehen dann die anderen  $\alpha$ -Ester (K., A. 306, 375).

\*  $\beta$ -Ester (= *der im Hptw. Bd. I, S. 820, Z. 10 v. o. aufgeführten Verbindung*). *B.* Aus allen anderen desmotropen Formen beim Aufbewahren, in Lösungen und im Schmelzfluss unter 90° (K., A. 306, 359). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch aus 23 Thln. Natriumdraht und 2 L. absolutem Aether mit 130 g Acetessigsäureäthylester, indem man den abdestillirenden Aether von Zeit zu Zeit wieder zum Gemisch zurückgiebt. Sobald alles Natrium verschwunden ist, fügt man unter gutem Schütteln allmählich eine Lösung von 110 g Jod in absolutem Aether hinzu und schüttelt dann mit Wasser, das etwas  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthält. Man dampft die abgehobene Aetherschicht ein und saugt die aus dem öligen Rückstand sich ausscheidenden Krystalle ab ([HARROW, A. 201, 144]; KNORR, HABER, B. 27, 1155). — Schmelzpz.: 89—90°. Zersetzung über 150°. Schwerer löslich als die isomeren Formen. Lagert sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade, schneller bei 150° zu drei Fünftel in Enolformen ( $\alpha_1$  und  $\alpha_3$ ) um, die durch Abpressen entfernt werden können. Auch in Lösungen findet Enolisierung statt. Die Enolisierung lässt sich durch  $\text{FeCl}_3$  oder durch die Zunahme des Brechungsindex nachweisen. Zerfällt beim Erhitzen in Isocarbopyrotritisäureäthylester und Alkohol. Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht Isocarbopyrotritisäureäthylester (K., H., B. 27, 1158). Das Natriumsalz liefert mit  $\text{NH}_3$  Dimethylpyrroldicarbonsäureester. Rauchende Salpetersäure erzeugt einen Körper  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$  (s. u.). Die Na-Verbindung des Diacetbernsteinsäureesters wird durch Benzoylchlorid in Bis-Benzoyloxycarbonsäureester übergeführt (PAAL, HÄRTEL, B. 30, 1994).

$\gamma$ -Ester. *Darst.* Durch plötzliche Ketsirung der Enolester mittels verdünnter Alkalien, am besten Sodalösung von 10% (K., A. 306, 379). — Nadelchen aus Ligroin bei sehr niedriger Temperatur. Schmelzpz.: 74°; frisch abgepresst, zeigt er den Schmelzpz.: 68°. Ist bei 20° löslich in 3,81 Thln. Alkohol und in 15,3 Thln. Ligroin. Zeigt keine Eisenchloridreaction. Wird beim Aufbewahren in den  $\beta$ -Ester verwandelt.

Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . *B.* Beim Behandeln von Diacetbernsteinsäureäthylester mit Salpetersäure (D: 1,54) (KNORR, HABER, B. 27, 1162). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 55°. Unlöslich in Natron.

Anhydrid der Diacetbernsteinsäure, Isocarbopyrotritisäure s. *Hptw. Bd. III, S. 716*.

S. 820, Z. 23 v. u. statt: „A. 211, 650“ lies: „A. 211, 325“.

5) *Aethylisoaconitsäure, 3,3-Dimethylsäure-Hexen(4)-Säure(6)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$ . Triäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus Isoaconitsäureester durch Na und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (GÜTHZEIT, LASKA, J. pr. [2] 58, 406). — Oel.  $\text{Kp}_{18}$ : 176—177°. Reagirt nicht mit  $\text{FeCl}_3$ .

6) *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$  aus Hämatin. *B.* Siehe das Anhydrid. Geht leicht in das Anhydrid über. —  $\text{Ag}_3\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ . *B.* Bei der Oxydation von Hämatin, Hämatoporphyrin oder Biliverdin in Eisessig mit Natriumbichromat, neben der zweibasischen Hämatinsäure (Biliverdinsäure, s. Spl. zu III, 663) (KÜSTER, B. 29, 823; 30, 106; 32, 677; H. 28, 1). Beim Kochen der Biliverdinsäure mit verdünnter Natronlauge (K., B. 32, 679). — Krystalle. Schmelzpz.: 97—98°.

7) *Tetrahydrodioxyterephthalsäure, Cyclohexendiol(3,6)-Dicarbon-säure(1,4)*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. *Bd. II, S. 1990*.

6. \* *Säuren*  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$  (S. 820—821).

1) \*  $\alpha\beta$ -*Diactylglutarische, 4-Aethanoyl-3-Methylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 820). \* Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 820). Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpz.: 92°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 100° entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , beim Kochen mit Salzsäure die Säure (bezw. Anhydrid)  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$  (Schmelzpz.: 93°) (EMERY, J. pr. [2] 53, 557).

3) \* *Allylpropyltricarbonsäure, 2-Methyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 821). *B.* Der Aethylester entsteht aus Allylmalonsäureester,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 977).

4) \* *Isooxycamphoronsäure, Isocamphorensäure* (S. 821). Constitution:  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (?) (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1350, 1352).

5) *Methylendiacetessigsäure,  $\alpha\alpha'$ -Diacetylglutarsäure, 3,5-Dimethylsäure-Heptadion(2,6)*  $CH_2[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{13}H_{20}O_6 = C_6H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Man trägt unter Kühlung 0,25 g Diäthylamin (oder Piperidin) + 5 g Alkohol in ein Gemisch aus 100 g Acetessigester und 30,5 g Formaldehydlösung von 40% ein, kühlt noch 6 Stunden und lässt 2 Tage stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, A. 281, 94; D.R.P. 74 885, *Frdl.* III, 894). — Oel. Kp<sub>20</sub>: 190–210° (unter Zersetzung).  $NH_3$  erzeugt Dihydrulutidindicarbonsäurediäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 93). Wird durch Wasserdampf oder HCl-Gas in den Ester der 1-Methylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonensäure(4,6) (Hptw. Bd. II, S. 1930) übergeführt.

## 7. \* Säuren $C_{10}H_{14}O_6$ (S. 821).

2) \* { *Camphensäure* }, *Camphosäure*  $C_5H_9 \begin{cases} C(CO_2H)_2 \\ CH.CO_2H \end{cases}$  (S. 821). B. Beim Er-

wärmen von Camphen mit Salpetersäure (D: 1,3) auf dem Wasserbade (MARSH, GARDNER, *Soe.* 69, 74). Durch Oxydation von Ketopinsäure (S. 266) mittels  $KMnO_4$  oder Salpetersäure (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* Nr. 182). — Schmelzp.: 199–200°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol und Ligroin. —  $(NH_4)_2.C_{10}H_{11}O_6$ . Zerfließliche Krystalle. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisiert das Salz  $NH_4.C_{10}H_{13}O_6$  (Schmelzp.: 208–210°). —  $Pb_3(C_{10}H_{11}O_6)_2$  (bei 100°). Niederschlag.

Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_5$ . B. Beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid (M., G.). — Grosse, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und Camphopyrsäureanhydrid (S. 339). Schwer löslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Einbasische Säure.

4) *Dekandion(4,7)-Disäure,  $\gamma\gamma'$ -Diketosebacinsäure, Dilävulinsäure*  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.ClH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Bei 2–3-stdg. Erhitzen von 10 g  $\delta$ -Furalävulinsäure (Hptw. Bd. III, S. 714) mit 20 g Alkohol und conc. reiner Salzsäure (KEHRER, HOFFACKER, A. 294, 167). Man verdunstet das Product mit Salzsäure fast bis zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser. — Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 156–157°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Aether,  $CS_2$ ,  $CCl_4$  und  $CHCl_3$ . Reducirt FENLING'sche Lösung. Giebt mit Jod und Alkali Jodoform. Färbt sich in alkalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium gelbroth. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  reichlich Bernsteinsäure, wenig Oxalsäure und HCN. —  $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_6$ . —  $Ca.C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_{10}H_{13}O_6)_2$ . Pulver. —  $Ba.C_{10}H_{12}O_6 + H_2O$ . Pulver. —  $Zn.C_{10}H_{12}O_6$ . Silberweisse Blättchen. —  $Ag_2.C_{10}H_{12}O_6$ . Käsiges Niederschlag.

Dimethylester  $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (KEHRER, HOFFACKER, A. 294, 171). Schmeckt bitter. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, heissem Aceton u. s. w., unlöslich in kaltem Ligroin.

Dioxim  $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CO_2H.C_2H_4.C(N.OH).C_2H_4.C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$ . B. Man neutralisirt Dekandion(4,7)-Disäure mit Natronlauge, giebt 2 Mol.-Gew.  $NH_3.O.HCl$  hinzu und lässt 12–24 Stunden stehen (KEHRER, HOFFACKER, A. 294, 174). — Prismen. Schmelzp.: 164–165° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, heissem Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether. —  $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6N_2$ . Amorpher Niederschlag.

Dimethylester des Dioxims  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_6(CH_3)_2$ . B. Man erwärmt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade Dekandiondisäuredimethylester mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NH_3.O.HCl$  und 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol von 96% (KEHRER, HOFFACKER, A. 294, 176). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 108–109°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin.

Diäthylester des Dioxims  $C_{14}H_{24}O_6N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_6(C_2H_5)_2$ . Nadelchen. Schmelzp.: 129–130°. Schwer löslich in Ligroin (KEHRER, HOFFACKER, A. 294, 176).

5)  *$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -Carboxy- $\alpha\alpha'$ -Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethyl-3,3-Dimethylsäure-Hexen(5)-Säure(1)*  $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{16}H_{26}O_6 = C_{10}H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natriumallylsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 977). — Kp: 295–300°.

6) *Aethylidendiacetessigsäure, 3,5-Dimethylsäure-4-Methyl-Heptadion(2,6)*  $CH_3.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{17}H_{26}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$ . a) *Ketoform*. B. Man trägt 5 g Diäthylamin (oder Piperidin) + 10 g Alkohol in ein abgekühltes Gemisch von 3,4 g Acetaldehyd und 200 g Acetessigester ein und lässt 6 Stunden bei 0° stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, A. 281, 104; D.R.P. 74 885; *Frdl.* III, 894; vgl. auch SCHIFF, B. 31, 1388). — Glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79–80°. Leicht löslich in Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Die so erhaltene,  $FeCl_3$  nicht

färbende Ketoform enolisirt sich theilweise beim Kochen mit Alkohol, wie aus dem Aufreten der Fähigkeit,  $\text{FeCl}_3$  zu färben, geschlossen werden darf (Sch.). Zerfällt beim Destilliren in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Dimethylcyclohexenon-Di- (bezw. Mono-carbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1930 bezw. Spl. I, S. 265). Beim Verseifen entsteht Dimethylcyclohexenon. Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1,3-Dimethylcyclohexenon(5) über (KNOEVENAGEL, REINECKE, B. 32, 423). Mit  $\text{NH}_3$  bildet sich Dihydrocollidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 94). Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ .

b) **Enolform**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}:\text{C}(\text{OH},\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (?). B. Durch Einwirkung von Natriethylat auf die Ketoform (SCHIFF, B. 31, 1388). Durch Eintragen des Umsetzungsproductes aus 1 Mol.-Gew. der Ketoform mit 2 Mol.-Gew.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure (RABE, B. 32, 89). — Rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 60—61° unter Ketsirung.  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoholische Lösung tief violett. Wandelt sich beim Liegen an der Luft in die Ketoform um.

7) **Camphotricarbonsäure.** a) *trans-Derivat*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$

$\left| \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} ? \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  B. Bei 1-stdg. Erwärmen von 6 Thln. activer *trans-*

*trans-*Camphansäure (S. 383) mit 23 g Salpetersäure (D: 1,4) und 15 Thln. Wasser (KIPPING, Soc. 69, 932). Man verdunstet die Lösung bis zur Krystallisation. — Bei der Oxydation von *trans*-Oxycamphersäure (S. 382) durch  $\text{HNO}_3$  (K.). — Durchsichtige, sechsseitige, orthorhombische (POPE, Soc. 69, 978) Tafeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 195—196° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Für die Lösung von 1,024 g in 25 ccm absolutem Alkohol bei 20° ist  $[\alpha]_D$ : 37,2°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Geht beim Schmelzen mit Kali in die *cis*-Säure über. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 155° entsteht das Anhydrid der *cis*-Säure. Beim Behandeln mit Brom und Phosphor und dann mit Wasser entstehen zwei Anhydride der Oxycamphotricarbonsäure (S. 432). — Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes wird durch  $\text{CaCl}_2$  ein amorpher Niederschlag gefällt. Beim Verdunsten der Lösung dieses Niederschlages in Essigsäure krystallisirt das in Wasser unlösliche Salz  $\text{Ca}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (bei 100%) in Prismen. —  $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6$  (bei 100%) Niederschlag.

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der entwässerten Säure mit Acetylchlorid (K., Soc. 69, 957). — Durchsichtige, monokline (POPE, Soc. 69, 958; K., P., Z. Kr. 30, 456) Tafeln (aus Aether +  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 253—254°.  $D_{16}^{18}$ : 1,3894 (K., P., Soc. 71, 988). Sublimirbar. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in kochendem  $\text{CHCl}_3$  und Aether. Destillirt grösstentheils unzersetzt, nur ein kleiner Theil wird in das isomere *cis*-Anhydrid umgewandelt.

b) *cis-Derivat*. B. Das Anhydrid entsteht bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 155° von 1 Thl. *trans*-Camphotricarbonsäure mit 2,5 Thln. Vitriolöl (KIPPING, Soc. 69, 966). Man giesst vorsichtig in Wasser und trocknet den Niederschlag auf Thon. Kochendes Benzol entzieht demselben zunächst das Anhydrid und Aether hierauf *cis*-Camphotricarbonsäure. Eine weitere Menge ist in der sauren, wässrigen Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Abdampfen mit  $\text{BaCl}_2$  (um Schwefelsäure zu entfernen) erhalten. — Die Säure entsteht auch beim Schmelzen der *trans*-Säure mit Kali (K.). — Krystallisirt aus Salzsäure in kleinen, orthorhombischen (POPE, Soc. 69, 969; Z. Kr. 31, 122), wasserhaltigen Prismen. Schmilzt bei 145—150° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Die wasserfreie Säure schmilzt gegen 167° (unter Zersetzung). Unlöslich in kochendem Benzol und  $\text{CHCl}_3$ . Aeusserst löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salzsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. —  $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6$  (bei 100%) Körniger Niederschlag.

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . B. Beim Erhitzen der *trans*-Säure mit Vitriolöl auf 155° (K., Soc. 69, 970). Beim Erhitzen der *cis*-Säure für sich auf 180° oder mit Acetylchlorid (K.). — Krystallisirt (aus Aether) in ätherhaltigen, sechsseitigen Tafeln. Schmelzp.: 220—221°. Destillirbar. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in heissem Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton. Nimmt begierig Wasser auf, dabei in die *cis*-Säure übergehend.

c) **Inactives *trans*- $\pi$ -Camphotricarbonsäure.** B. Durch Erhitzen einer Lösung der inactiven *trans*- $\pi$ -Camphansäure in wenig conc. Salpetersäure (KIPPING, POPE, Soc. 71, 985). — Durchsichtige, wasserfreie, monokline (K., P., Z. Kr. 30, 455) Prismen. Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform.

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . B. Aus einer warmen Lösung der inactiven *trans*-Säure in Acetylchlorid (KIPPING, POPE, Soc. 71, 987). — Monoklin aus einer Mischung von Chloro-

form und Aether. Schmelzp.: 253—254° (K., P., Z. Kr. 30, 457).  $D_{16}^{15}$ : 1,3890. Schwer löslich in kaltem Wasser.

8) *Isodiketocamphersäure, 3,3-Dimethyl-4-Aethylsäure-Hexandion(2,5)-Säure(6)*  $CO_2H.CH_2.CH \begin{matrix} \diagup CO.CO_2H \\ | \\ C(CH_3)_2.CO.CH_3 \end{matrix} \diagdown$ . B. Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure (S. 311) mit  $HNO_3$  (TIEMANN, B. 28, 2174). — Schmelzp.: 197°.

9) *Säure*  $C_{10}H_{14}O_6$ . B. Neben anderen Producten bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dibromcampher (Hptw. Bd. III, S. 490) mit  $HNO_3$  in Gegenwart von  $AgNO_3$  (LAPWORTH, CHAPMAN, Soc. 75, 993). — Schmelzp.: 190°. Zweibasisch.

8. \* Säuren  $C_{11}H_{16}O_6$  (S. 822).

2)  *$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -Carboxybernsteinsäure, 2-Methyl-3,4,4-Trimethylsäure-Hepten(6)*  $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$ . Triäthylester  $C_{17}H_{28}O_6 = C_{11}H_{18}O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natrium-Allylmaleinsäureester und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester (BISCHOFF, B. 29, 977). — Kp.: 290—295°.

8a. *Isobutylidendiacetessigsäure, 4-Methoäthyl-3,5-Dimethylsäure-Heptandion(2,6)*  $C_{12}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$ .

Diäthylester  $C_{16}H_{26}O_6 = C_{12}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen während 48 Stunden von 5 g (je 1 g alle 10—12 Stunden) Diäthylamin in das auf unterhalb  $-10^\circ$  abgekühlte Gemisch aus 100 g reinem Acetessigester und 28 g reinem Isobutylaldehyd (KNOEVENAGEL, A. 288, 323). Man lässt 48 Stunden bei  $0^\circ$  stehen. — Glänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  violettroth gefärbt. — Liefert beim Stehen mit Säuren oder Alkalien 1-Methyl-5-Isopropyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexen(1)-on(3), das leicht weiter in 1-Methyl-5-Isopropyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester (S. 267) zerfällt.

9. \* Säuren  $C_{13}H_{20}O_6$  (S. 822).

3) *Isovalerylidendiacetessigsäure, 4<sup>2</sup>-Metho-4-Propyl-3,5-Dimethylsäure-Heptandion(2,6)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH \begin{matrix} \diagup CH(CO.CH_3).CO_2H \\ | \\ CH(CO.CH_3).CO_2H \end{matrix} \diagdown$ . Diäthylester  $C_{17}H_{28}O_6 = C_{13}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen, während 16 Stunden, unterhalb  $-10^\circ$  von (je 10 Tropfen die Stunde) Diäthylamin oder Piperidin in das Gemisch aus 100 g Acetessigester und 33 g Valeraldehyd (KNOEVENAGEL, A. 288, 331). Man lässt 24 Stunden bei  $-10^\circ$  stehen. — Derbe Krystalle (aus siedendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und 1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 389). Bei längerem Kochen mit Kalilauge entsteht das Keton  $C_{11}H_{18}O$ .

10. \* Säuren  $C_{15}H_{24}O_6$  (S. 822).

2) *Oenanthyldiendiacetessigsäure*  $CH_3.(CH_2)_5.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{19}H_{32}O_6 = C_{15}H_{22}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus 43,8 g Oenanthol und 100 g Acetessigester, analog dem Isovalerylidendiacetessigester (s. o.) (KNOEVENAGEL, A. 288, 340). — Atlasglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^\circ$  entsteht 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester (S. 268). Bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht das Keton  $C_{13}H_{22}O$ . Zerfällt beim Destillieren in Wasser und 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 390). Mit Hydroxylamin entsteht sofort das Oxim dieser Verbindung.

E. \* Säuren  $C_nH_{2n-8}O_6$  (S. 822—825).

(Vor I.) *Allentricarbonsäure, Methylsäure-Pentadiendisäure*  $C_6H_4O_6 = (CO_2H)_2.C:C.CH.CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{12}H_{16}O_6 = C_6HO_6(C_2H_5)_3$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 At.-Gew. Natrium, gelöst in 12 Thln. absolutem Alkohol, in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew.  $\beta\beta$ -Dibromacrylsäure und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Malonsäure

(GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* 17, 508). Man lässt mehrere Stunden bei 0° und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. — Monokline (BECKE, *M.* 17, 512) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Ligroin und Benzol, leicht in Eisessig.

### I. \* Säuren C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (S. 822).

1) \* *Tannoxylsäure* C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (S. 822), *Erythrogallussäure*, vgl. HARNACK, *Ar.* 234, 537.

2) *Cyclopentandion(2,3)-Dicarbonsäure(1,4)*, *Diketopentamethylendicarbonsäure* CH<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO} \end{matrix}$  >. Dimethylester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Die

Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus Oxalsäurediäthylester und Glutarsäurediäthylester mit Natriumäthylat auf 120° (DIECKMANN, *B.* 27, 966). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, CS<sub>2</sub> und Benzol, leicht in Aether und CHCl<sub>3</sub>.

Diäthylester C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Geht durch Verseifen mit Schwefelsäure in 1,2-Diketopentamethylen über (DIECKMANN, *B.* 30, 1470).

### 2. \* Säuren C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (S. 822-824).

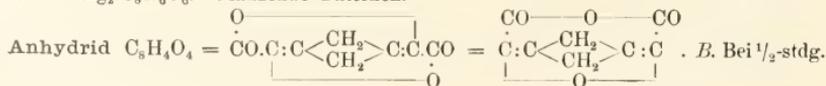
1) \* *Succinylbernsteinsäure*, *Cyclohexandion(2,5)-Dicarbonsäure(1,4)* CO<sub>2</sub>H·CH <  $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{matrix}$  > CH·CO<sub>2</sub>H (S. 822). B. {Bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf  $\gamma$ -Bromacetessigester (WEDEL, *A.* 219, 94;} CONRAD, SCHMIDT, *B.* 29, 1045).

\*Diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 823). B. Bei 3-4-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Bernsteinsäureäthylenester mit 1 Thl. Natriumäthylat (VORLÄNDER, *A.* 230, 186). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311. Absorption elektrischer Schwingungen: DR., *B.* 30, 956. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat entsteht Hexahydrobenzo-3,4-Dipyrazolon C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (HPTW. Bd. IV, S. 1270).

2) \* *Diacetylfumarsäure* CH<sub>3</sub>·CO·C(CO<sub>2</sub>H) (S. 824). \*Diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (PAAL, HAERTEL, *B.* 30, 1994). Die Verseifung zu Diacetfumarsäure gelang nicht.

4) *1-Methylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)* CH<sub>3</sub>·CH <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO} \end{matrix}$  > Diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus  $\beta$ -Methylglutarsäurediäthylester und Oxalester mittels Natriumäthylat (DIECKMANN, *B.* 32, 1932). — Prismatische Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Aether und kaltem Alkohol, leichter in Benzol, leicht in CHCl<sub>3</sub>. FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoholische Lösung bräunlichroth bis violett.

5) *Tetramethylen-1,3-Dioxyalsäure* CO<sub>2</sub>H·C(OH)·C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  > C·C(OH)·CO<sub>2</sub>H. B. Durch allmähliches Eintragen bei nicht über 60° von 60 ccm Vitriolöl in die unter Erhitzen bereitete, abgekühlte Lösung von 30 g Paraformaldehyd in 40 g Brenztraubensäure (KALTWASSER, *B.* 29, 2273). Man erwärmt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und giesst in 100 ccm Wasser. Das nach mehrstdg. Stehen in der Kälte ausgeschiedene Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239,5-240,5° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol und CHCl<sub>3</sub>. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, unter Spiegelbildung. Die wässrige Lösung wird durch wenig FeCl<sub>3</sub> stark rothbraun gefärbt. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Acetylen und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht das Anhydrid C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Addirt 4 At. Chlor. Mit 4 At. Brom und Essigäther entsteht eine bei 165-170° unter HBr-Abspaltung schmelzende Säure C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>. — NH<sub>4</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Na.Ä. Kleine Nadeln. — K.Ä. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. Glänzende Bättchen.



Erhitzen auf  $145^\circ$  von 5 g Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure mit 50 cem Vitriolöl (KALTWASSER). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: über  $300^\circ$ . Unlöslich in Alkalien.

### 3. \* Säuren $C_9H_{10}O_6$ (S. 825).

2) *Methenylbisacetessigsäure, 3,5-Dimethylsäure-Hepten(3)-dion(2,6)*  $CO_2H.C(CO.CH_3).CH.CH(CO.CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus Acetessigester, Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid (2 : 1 : 3 Moleküle) durch  $\frac{1}{2}$ -tägiges Kochen; besser aus Aethoxymethylenacetessigester (S. 317) und alkoholischem Natracetessigester bei gewöhnlicher Temperatur (CLAISEN, A. 297, 35; D.R.P. 79 087, B. 28 Ref., 366). — Kurze Prismen aus heissem Ligroin und  $CS_2$ . Schmelzp.:  $96^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform. Nicht ohne Zersetzung aufzubewahren. Starke einbasische Säure, löslich in Alkalicarbonaten. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Spuren von  $FeCl_3$  blauviolett bis braunviolett. Giebt durch Erhitzen mit Ammoniumacetat und Eisessig Lutidindiacarbonylsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 168), durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat m-Oxyvitinsäuremonoäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1948).

3) *1,1-Dimethylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonylsäure(2,5)*  $(CH_3)_2C \begin{matrix} < \\ CH \\ > \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$  (CO<sub>2</sub>H).CO. Dimethylester  $C_{11}H_{14}O_6 = C_9H_8O_6(CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäuredimethylester und Oxalester mittels Na-Alkoholat (DIECKMANN, B. 32, 1934). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.:  $117^\circ$ .

Diäthylester  $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$ . B. Wie beim Dimethylester (DIECKMANN, B. 32, 1933). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.:  $96^\circ$ .

### 4a. Säuren $C_{12}H_{16}O_6$ .

1) *Diäthylsuccinylbernsteinsäure*  $C_2H_5.C(CO_2H) \begin{matrix} < \\ CO.CH_2 \\ CH_2.CO \\ > \end{matrix} C(C_2H_5).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und  $C_2H_5J$  (BAEYER, B. 26, 232).

a) *cis-Form.* Oel.  $K_{P_{15}}$ :  $215^\circ$ .

b) *trans-Form.* Schmelzp.:  $86-87^\circ$ .

2) *Methylpropylsuccinylbernsteinsäure*  $C_3H_7.C(CO_2H) \begin{matrix} < \\ CO.CH_2 \\ CH_2.CO \\ > \end{matrix} C(CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Bei 4–5-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von Propylsuccinylbernsteinsäurediäthylester, gelöst in Benzol, mit Natriumäthylat und  $CH_3J$  (BAEYER, B. 26, 233). — Oel.  $K_{P_{15}}$ :  $195-200^\circ$ .

3) *Methylisopropylsuccinylbernsteinsäure*  $C_3H_7.C(CO_2H) \begin{matrix} < \\ CO.CH_2 \\ CH_2.CO \\ > \end{matrix} C(CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Wie die entsprechende Normalpropylverbindung (BAEYER). — Oel.  $K_{P_{15}}$ :  $195-200^\circ$ .

### 4b. Säuren $C_{14}H_{20}O_6$ .

1) *Dipropylsuccinylbernsteinsäure*  $C_3H_7.C(CO_2H) \begin{matrix} < \\ CH_2.CO \\ CO.CH_2 \\ > \end{matrix} C(C_3H_7).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{18}H_{28}O_6 = C_{14}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und Normalpropyljodid (BAEYER, B. 26, 232).

a) *cis-Form.* Oel.  $K_{P_{15}}$ :  $217-218^\circ$ .

b) *trans-Form.* Schmelzp.:  $86-87^\circ$ .

2) *Diisopropylsuccinylbernsteinsäure*  $C_3H_7.C(CO_2H) \begin{matrix} < \\ CO.CH_2 \\ CH_2.CO \\ > \end{matrix} C(C_3H_7).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{18}H_{28}O_6 = C_{14}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$ .

a) *cis-Form.* Oel.  $K_{P_{15}}$ :  $215-220^\circ$  (BAEYER, B. 26, 232).

b) *trans-Form.* Schmelzp.:  $116-117^\circ$  (BAEYER).

## F. Säure $C_nH_{2n-12}O_6$ .

**5,5-Diacetyl-1-Methylcyclopenten(1)-dion(3,4)-Carbonsäure(2)**  $C_{11}H_{10}O_6 = CO.C(CO_2H):C.CH_3$   
 $CO \text{---} C(CO.CH_3)_2$

Aethylester des Diimids, Diimido-Diacetyl-Methylcyclopenten-Carbonsäure-  
 äthylester  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{c} \text{HN} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HN} : \text{C} \text{-----} \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Aus Cyanimidomethylace-  
 tylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von etwas  
 Natriumäthylat (W. TRAUPE, B. 31, 2945). — Krystalle aus Wasser. Schmelzpt.: 153—158°.

#### XIV. \*Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff (S. 825—848).

##### A. \*Säuren $C_nH_{2n}O_7$ (S. 825—831).

##### I. \*Hexanpentol(2,3,4,5,6)-Säuren $C_6H_{12}O_7$ (S. 825—830).

1) \**d*-Glykonsäure (*Dextronsäure*)  $CH_2(OH) \cdot \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$  (S. 825—827).

B. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf *d*-Glykose (BERTRAND, C. r. 127, 729). Durch  
 Oxydation von *d*-Glykose mit Kaliumferrieyanid (TARUGI, NISCIOTTI, G. 27 II, 131). —  
*Darst.* Bei der Oxydation von Glykose mit Brom ist nur wenig mehr als die theoretische  
 Menge des Halogens erforderlich (RUFF, B. 32, 2274). — Bei der Oxydation des Ca-Salzes  
 mit basischem Ferriacetat +  $H_2O_2$  im Sonnenlicht oder mittels Brom bei Gegenwart von  
 Bleicarbonat entsteht *d*-Arabinose, daneben im ersten Falle Oxyglykonsäure (S. 428),  
 Ameisensäure und Glykolsäure in geringer Menge (K., B. 31, 1574; B. 32, 2270). Mit  
 Formaldehyd + HCl entsteht Dimethylenätherglykonsäure  $C_6H_{12}O_7$ . —  $K_2C_6H_{11}O_7$ . Wasser-  
 helle Prismen, die sich bei 180° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

8) \**l*-Gulonsäure  $CH_2(OH) \cdot \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  (S. 825). B. Das Nitril entsteht

neben *l*-Idonsäurenitril bei 8-tägigem Stehen von Xylose mit Blausäure (E. FISCHER, FAY,  
 B. 28, 1975). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 2 g *l*-Idonsäure (S. 425) mit 1,5 g Pyridin  
 und 8 g Wasser (E. F., F.) — Wird beim Erhitzen mit Pyridin in *l*-Idonsäure zurück-  
 verwandelt.

10) \**Galactonsäure*. An Stelle der im Hauptwerk gemachten Angaben, welche sich  
 theils auf die *d*-Galactonsäure, theils auf die inactive Säure beziehen, ist der folgende  
 Artikel zu setzen.

a) \**d*-Galactonsäure, *d*-Lactonsäure  $CH_2(OH) \cdot \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ . B. Bei

der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, A. 122, 96) oder *d*-Galactose (KILJANI,  
 B. 13, 2307; 18, 1552) mit Brom. Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf *d*-Galac-  
 tose (BERTRAND, C. r. 127, 730). — *Darst.* Durch 12-stdg. Einwirkung von nur wenig  
 mehr als der theoretischen Menge Brom auf Milchzucker (RUFF, B. 32, 2274). — Krystalli-  
 sirt, beim Stehen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure, im Vacuum, in Nadelchen.  
 Zerliesslich. Geht bei 100° in das Anhydrid  $C_6H_{10}O_6$  (S. 425) über; dieses entsteht  
 schon zum Theil beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Säure. Löslich in Alkohol  
 und daraus durch Aether fällbar. In wässriger Lösung linksdrehend. Reducirt nicht  
 alkalische Kupferlösung (K., B. 14, 2529). Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure  
 (S. 437) oxydirt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Wird  
 von Jodwasserstoffsäure in das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxyeapronsäure umgewandelt. Beim Er-  
 hitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 150° entsteht Talonsäure (HPTW. Bd. I, S. 829). —  
 $NH_4C_6H_{11}O_7$ . Grosse, monokline Krystalle. —  $Na_2C_6H_{11}O_7 + 2H_2O$ . —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$   
 +  $5H_2O$ . Monokline Tafeln (K., B. 14, 651). Verliert bei 100°  $4H_2O$ . Eine lauwarne  
 wässrige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen,  
 so scheidet sich das Salz  $Ca_2C_6H_{10}O_7$  (?) fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus  
 $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$  und Barytwasser schon in der Kälte das Salz  $Ba_2C_6H_{10}O_7$  (?) (HLASIWETZ, A.  
 158, 259). —  $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ . Krystallisiert aus concentrirter heisser Lösung in kleinen  
 monoklinen Nadeln mit  $11H_2O$ . Bei freiwilligem Verdunsten schiessen monokline Krystall-  
 büschel mit  $4H_2O$  an. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $CaCd(C_6H_{11}O_7)_4 + 9H_2O$ . —  
 $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$  (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

**Aethylester.** *B.* Die  $CaCl_2$ -Verbindung entsteht beim Sättigen von 1 Thl. galactonsaurem Calcium, vertheilt in 3,5 Thln. absolutem Alkohol, mit  $HCl$ -Gas unter Kühlung (Kohn, *M.* 16, 334). —  $C_8H_{16}O_7 \cdot CaCl_2$ . Sehr hygroskopisch.

**Anhydridhydrat**  $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . *B.* Man verdunstet eine wässrige Lösung von d-Galactonsäure über Schwefelsäure zum Syrup, löst diesen in warmem, absolutem Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung bei  $40^\circ$  und stellt dann über Schwefelsäure (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* 271, 82). — Nadelchen. Schmelzp.:  $64-65^\circ$ . Verliert beim Erwärmen im Luftströme 1 Mol.-Gew.  $H_2O$ ; der Rückstand schmilzt bei  $90-92^\circ$ .

**Pentacetyl-d-Galactonsäureäthylester**  $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_3(O \cdot C_2H_5O) \cdot (CH \cdot O \cdot C_2H_5O)_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen der  $CaCl_2$ -Verbindung des Galactonsäure-Aethylesters mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und wenig  $ZnCl_2$  (Kohn, *M.* 16, 337). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $101-102^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und  $CHCl_3$ , schwerer in Alkohol. Liefert beim Verseifen mit Salzsäure, wie auch mit alkoholischer Kalilauge nur Galactonsäure.

OH H H OH  
| | | |  
b) *l*-Galactonsäure  $CH_2(OH) \cdot \dot{C} - \dot{C} - \dot{C} - \dot{C} \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eindampfen einer  
H OH OH H

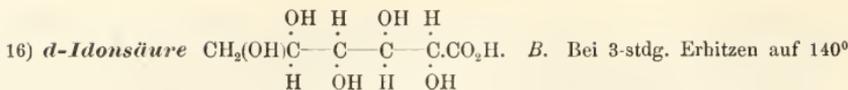
wässrigen Lösung von *l*-galactonsaurem Strychnin krystallisirt erst das Salz der d-Galactonsäure, gelöst bleibt jenes der *l*-Säure, das man durch Baryt zerlegt (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1258). Man entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, bindet die freie Säure an Kalk und verdunstet in der Kälte. Beim Auskochen des auskrystallisirten Salzes mit Wasser löst sich wesentlich das Salz der *l*-Säure. — Verhält sich ganz wie die *d*-Säure, ist nur optisch entgegengesetzt. —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ . Ist dem Salz der *d*-Säure sehr ähnlich.

c) **Inactive (*i*-)Galactonsäure.** *B.* Bei der Reduction von Schleimsäureanhydrid (Hptw. Bd. 1, S. 856) durch Natriumamalgam (FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1247). — *Darst.* Man dampft die Lösung von 150 g reiner Schleimsäure in ca. 9 L. Wasser auf  $1\frac{1}{2}$  L. ein, filtrirt und trägt in das durch Schwefelsäure stets schwach sauer gehaltene Filtrat bei  $0^\circ$  Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) in Portionen von je 100 g ein. Nach Verbrauch von 800 g setzt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung fort, bis 12 Vol. der Lösung 1 Vol. gebräuchlicher FEHLING'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren (F., H., *B.* 25, 1250). Das Filtrat vom Quecksilber neutralisirt man mit verdünnter Schwefelsäure, dampft es dann bis zur beginnenden Ausscheidung von  $Na_2SO_4$  ein, fügt 50 cem Vitriolöl und darauf die siebenfache Menge heissen 96%igen Alkohols hinzu. Nach dem Erkalten filtrirt man, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und kocht den Rückstand mit  $BaCO_3$ . Die Lösung des Baryumsalzes zerlegt man genau durch Schwefelsäure. — *i*-Galactonsäure ist ein Gemenge von *d*- und *l*-Galactonsäure, die man in Form ihrer Strychninsalze von einander trennen kann. —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Mikroskopische Prismen. Löslich in 40—50 Thln. siedendem Wasser, die Lösung krystallisirt erst wieder nach starkem Eindampfen. —  $Ba \cdot \dot{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Sehr feine Nadeln. —  $Cd \cdot \dot{A}_2 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Anhydrid**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure (F., H., *B.* 25, 1252). — Feine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.:  $122-125^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton. Wird von Natriumamalgam zu *i*-Galactose reducirt.

H OH H OH  
| | | |  
15) *l*-Idonsäure  $CH_2(OH) \cdot \dot{C} - \dot{C} - \dot{C} - \dot{C} \cdot CO_2H$ . *B.* Das Nitril entsteht neben  
OH H OH H

*l*-Gulonsäurenitril bei 8-tägigem Stehen von Xylose mit Blausäure (FISCHER, FAY, *B.* 28, 1975). Man verseift das Nitril durch Baryt u. s. w. und isolirt die Säure aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Gulonsäure (S. 424) durch Darstellung des Brucinsalzes. — Bei 3-stdg. Erhitzen auf  $140^\circ$  von 2 g *l*-Gulonsäure mit 1,5 g Pyridin und 8 g Wasser (F., F.). — Trennung von der Gulonsäure mit Hülfe der Benzalverbindung: v. EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 18, 305 (Idonsäure giebt leicht ein Dibenzalderivat, Gulonsäure vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd). — Syrup. Für die Lösung von 0,5 g in 3,5 g Wasser ist  $\alpha: -5,2^\circ$  bei  $l = 100$  mm. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark sauer. Wird beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf  $140^\circ$  in *l*-Gulonsäure zurückverwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht erst *l*-Idose und dann *l*-Idit. Wird von  $HNO_3$  zu *l*-Idozuckersäure oxydirt. —  $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot CdBr_2 + H_2O$ . Feine Nadeln (aus heissem Wasser + Alkohol). Schmelzp.:  $205^\circ$  (corr., rasch erhitzt) (unter Gasentwicklung). Löslich in etwa 1 Thl. Wasser. Für eine 10,5%ige Lösung ist  $[\alpha]_D^{20}: -3,25^\circ$ .



von 40 g d-Gulonsäurelacton mit 28 g Pyridin und 160 g Wasser (FISCHER, FAY, B. 28, 1981). Zur Reinigung wird das Baryumsalz und aus diesem das Brucinsalz dargestellt. — Für die 11%ige Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D: +3,41^\circ$ . —  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

17) *Chitonsäure*. Darst. Man versetzt eine Lösung von 50 g Glykosamin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. I, S. 1047) in 250 g Wasser unter Kühlung mit einem geringen Ueberschuss von  $\text{AgNO}_2$ , filtrirt, fällt überschüssiges Silber durch  $\text{HCl}$  und lässt das Filtrat vom  $\text{AgCl}$  stehen. Nach 6 Stunden erwärmt man auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser bis auf 400 ccm und fügt zur Lösung 110 g Brom. Nach 36 Stunden verjagt man das Brom, fügt 100 g Bleiweiss hinzu und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man den Rest des  $\text{HBr}$  durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  und überschüssiges Silber sowie Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  und kocht, bis aller  $\text{H}_2\text{S}$  verjagt ist. Dann stellt man das Calciumsalz dar (FISCHER, TIEMANN, B. 27, 139). —  $[\alpha]_D: +44,5^\circ$  in wässriger Lösung ( $p = 8,83$ ). — Geht beim Eindampfen ihrer Lösungen zum Theil in das Anhydrid über.  $\text{HNO}_3$  erzeugt Isozuckersäure (S. 436). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Vierseitige Plättchen. 1 Thl. löst sich bei  $20^\circ$  in 12 Thln. Wasser. Für eine 8,96%ige Lösung ist  $[\alpha]_D: +32,8^\circ$  bei  $19^\circ$ .

*Chitaminsäure*  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ . B. Man lässt eine Lösung von 50 g Glykosamin-Hydrobromid in 500 ccm Wasser 2–3 Wochen lang mit 100 g Brom stehen (FISCHER, TIEMANN, B. 27, 142). Man fügt von Zeit zu Zeit Brom hinzu. Man verjagt das Brom durch Erhitzen. Beim Erkalten scheidet sich unangegriffenes Glykosaminsalz aus. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 500 ccm und schüttelt die Lösung erst mit  $\text{PbCO}_3$ , dann mit feuchtem Silberoxyd. Man filtrirt und kocht den Rückstand mit Wasser aus, fällt aus den vereinigten Lösungen  $\text{Pb}$  und  $\text{Ag}$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  und dampft das Filtrat von den Schwefelmetallen ein. — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen. Für eine 6,6%ige Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D: +1,5^\circ$ . Die salzsaure Lösung hat ein bedeutend stärkeres Drehungsvermögen. Sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (s. u.).  $\text{HNO}_3$  erzeugt Chitarsäure (S. 400). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HBr}$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N})_2$ . Blaue Krystallmasse.

Säure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  im Rohr von 5 g Chitaminsäure mit 35 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 3 g rothem Phosphor (FISCHER, TIEMANN, B. 27, 145). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $220-230^\circ$  (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Holzgeist.

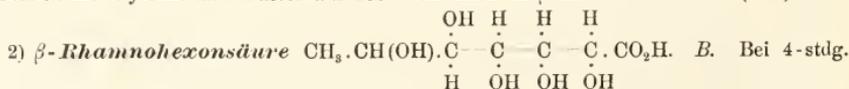
## 2. \* Säuren $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ (S. 830).



$\text{H} \quad \text{OH}$   
 $\text{C} & -\text{C} & -\text{CO}_2\text{H}$  (S. 830). Rhamnohexonsäure oder deren Lacton vereinigen sich nicht mit  $\text{OH} \quad \text{H}$

Formaldehyd (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2512; A. 299, 327). —  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2$  (bei  $105^\circ$ ). Glänzende Blättchen. Löst sich bei  $14^\circ$  in 271 Thln. und bei Siedehitze in ca. 20 Thln. Wasser (FISCHER, MORELL, B. 27, 386).

\* Anhydrid  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$  (S. 830).  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu Schleimsäure (S. 437). Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf  $150^\circ$  zum Theil in  $\beta$ -Rhamnohexonsäure (s. u.) über.



Erhitzen auf  $150-155^\circ$  von 100 g  $\alpha$ -Rhamnohexonsäureanhydrid mit 80 g Pyridin und 500 g Wasser (FISCHER, MORELL, B. 27, 387). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und kocht zur Verjagung des Pyridins mit 100 g Aetzbarium. Beim Eindampfen der mit  $\text{CO}_2$  behandelten Lösung scheidet sich zunächst das Baryumsalz der  $\alpha$ -Rhamnohexonsäure aus. Das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, kocht das Filtrat vom  $\text{BaSO}_4$  zunächst mit Thierkohle, dann mit überschüssigem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , leitet  $\frac{1}{2}$  Stunde lang  $\text{CO}_2$  ein und filtrirt heiss. Beim Stehen des Filtrats scheidet sich der grösste Theil der noch vorhandenen

$\alpha$ -Säure als Cadmiumsalz aus, der Rest krystallisiert beim Eindampfen. Die Mutterlauge davon wird durch  $H_2S$  zerlegt und die freie Säure mit Brucin + Wasser gekocht und dann eingedunstet. Den Rückstand rührt man mit kaltem, absolutem Alkohol an, giesst ab, löst das Salz in heissem Alkohol und fällt durch Aether. Es wird dann durch Baryt zerlegt. — Geht beim Eindampfen ihrer Lösungen in das Anhydrid über.

Anhydrid  $C_7H_{12}O_6$ . B. Siehe die Säure (FISCHER, MORELL). — Krystallkrusten (aus Aceton). Schmelzp.: 134—138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; für eine 9,9%ige Lösung ist  $[\alpha]_D$ : +43,34° bei 20°. Geht beim Erhitzen mit Pyridin auf 150° zum Theil in  $\alpha$ -Rhamnohexonsäure über. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Schwefelsäure entsteht Rhamnohexose. Salpetersäure (D: 1,2) oxydirt zu l-Talosehlein-säure (S. 438).

## B. \* Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ (S. 831—834).

### I. \* Säuren $C_6H_8O_7$ (S. 831—832).

3) *Trioxyglutarsäure, Pentantriol(2, 3, 4)-Disäure*  $CO_2H.(CH.OH)_3.CO_2H$ .

a) \*l-Trioxylglutarsäure (S. 831)  $CO_2H.\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}.CO_2H$ . Elektrische Leitfähig-

keit K: 0,132 (ROTH, B. 32, 560).

b) d-Trioxylglutarsäure  $CO_2H.\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}.CO_2H$ . B. Durch Oxydation von

d-Arabinose mit Salpetersäure in geringer Ausbeute (RUFF, B. 32, 558). Beim Aufbewahren concentrirter, schwach saurer Zuckerlösungen in heissen Räumen, neben anderen Producten (v. LIPPMANN, B. 26, 3060; 32, 1213). — Hexagonale(?) Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 128° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, heissem Aceton.  $[\alpha]_D^{20}$ : +22,88° (c = 5,127). —  $Ba.C_6H_8O_7$  (bei 100°).

c) *rac. Trioxylglutarsäure*. B. Aus gleichen Theilen d- und l-Säure in Aceton (RUFF, B. 32, 558). — Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 154,5° (corr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton. Elektrisches Leitungsvermögen K: 0,069 (ROTH, B. 32, 560). —  $C_6H_8O_7.K_2$ . Monokline(?) Prismen.

4) \*Inactives Trioxylglutarsäure, Xylotrioxylarsäure

$CO_2H.\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}.CO_2H$  (S. 831). B. Bei Oxydation von Oxyglykonsäure (S. 428) mit

$HNO_3$  (BOUTROUX, C. r. 127, 1225). Bei 48-stdg. Erwärmen auf 55° von 4 g Isorhamnosäurelacton (S. 393) mit 16 g Salpetersäure (D: 1,2) (FISCHER, HERBORN, B. 29, 1965). — Elektrische Leitfähigkeit K: 0,066 (ROTH, B. 32, 560). — \*K-Salz. Krystallisiert aus sehr conc. Lösung wasserfrei (RUFF, B. 32, 559). —  $Ca.C_6H_8O_7 + 3H_2O$ . —  $Ca.C_6H_8O_7 + 2H_2O$  (B.).

### 2. \* Säuren $C_6H_{10}O_7$ (S. 832—834).

3) \*Hydrourensäure (S. 832) konnte nach BÖTTINGER'S Angaben nicht wieder erhalten werden (WOLFF, A. 305, 154, 162).

4) \*Glykuronsäure, Hexanal(6)-Tetrol(2, 3, 4, 5)-Säure(1)

$CHO.\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}.CO_2H$  (S. 833). Darst. Man erhitzt Euxanthinsäure (Hptw. Bd. II, S. 2102) 2 Stunden lang mit Schwefelsäure von 10% auf 130—135° (MANN, TOLLENS, A. 290, 155). — Nachweis durch p-Bromphenylhydrazin: NEUBERG, B. 32, 2395.

\*Anhydrid  $C_6H_8O_6$  (S. 833).  $[\alpha]_D$ : 18,25° in wässriger Lösung (c = 10) (MANN, TOLLENS, A. 290, 156). Beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure entsteht viel Furfural.

Verbindung  $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$ . B. Aus Glykuronsäure und p-Bromphenylhydrazin in wässriger Lösung (NEUBERG, B. 32, 2396). — Hellgelbe Nadeln aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 236°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Die 2%ige alkoholische Lösung dreht stark rechts.

5) \**Oxyglykonsäure*, *Hexanon(5)-Tetrol(2, 3, 4, 6)-Säure(1)*  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .  
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (S. 833). B. Neben d-Arabinose, Ameisensäure und Glykolsäure, bei

der Oxydation von glykosaurem Calcium mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Gegenwart von Ferriacetat (RUFF, B. 32, 2270). — Giebt bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  Traubensäure, Trioxylglutarsäure, Glyoxylsäure und Dioxybuttersäure (BOUTROUX, C. r. 127, 1224). —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Verliert bei  $130^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Löst sich in ca. 600 Thln. Wasser von  $20^\circ$ .

### C. \* Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_7$ (S. 834—844).

1. \**Oxäthyltricarbonsäure*, *2-Methylsäure-Butanol(2)-Disäure*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 834). B. Aus Oxalessigester durch folgeweise Anlagerung von HCN und Verseifung (DURAND, C. r. 128, 1525). — Giebt mit Kalkwasser keine Fällung. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

2. \**Säuren*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (S. 835—841).

1) \**Citronensäure*, *3-Methylsäure-Pentanol(3)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (S. 835—839). *Synthese der Citronensäure*: Der Aethylester der Citronensäure entsteht durch Condensation von Bromessigester mit Oxalessigester in Gegenwart von Zink:  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{Br} + \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Zn} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OZnBr})(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OZnBr})(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{ZnO} + \text{HBr}$  (LAWRENCE, Soc. 71, 457). Die *Synthese aus  $\gamma$ -Cyanacetessigsäureäthylester von Haller und Held* (Z. 29—31 v. o.) ist zu streichen (vgl. HANTZSCH, EPRECHT, A. 278, 69). — B. Bei der Gärung von Glykose durch die Pilze *Citromycetes pfefferianus* und *C. glaber* (WEHMER, Bl. [3] 9, 728); D.R.P. 72 957, B. 27 Ref., 448). Auch die Pilze „*Penicillium luteum*“ und „*Mucor piriformis*“ erzeugen Citronensäure aus Zucker, wenn auch in wenig erheblichem Betrage (WEHMER, Ch. Z. 21, 1022; D.R.P. 91 891; C. 1897 II, 160).

Molekularrefraction im festen und gelösten Zustande: GLADSTONE, HILBERT, Soc. 71, 824. Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 214. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, C. 1897 II, 936. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193.

Beim Stehen an der Sonne einer mit 1%  $\text{U}_3\text{O}_8$  versetzten, 5%igen wässrigen Citronensäurelösung entsteht bald Aceton (SEEKAMP, A. 278, 374). — Verhalten im Thierkörper: SABBATANI, C. 1899 II, 23.

Reaktionen der Citronensäure: Nachweis durch Bildung von Aceton (vermittelt  $\text{KMnO}_4$ ), bezw. Bromaceton: STAHLER, Fr. 36, 195. Nachweis durch Ueberführung in Acetondicarbonsäure (mittels  $\text{KMnO}_4$ ) und Erkennung der letzteren mit Hilfe ihrer Quecksilbersulfat-Verbindung: DENIGÈS, A. ch. [7] 18, 413. Nachweis in vegetabilischen Säften, Wein und Milch: DENIGÈS, P. C. H. 39, 396; Nachweis im Wein: KUNZ, C. 1899 II, 733. Farbenreaction mit  $\beta$ -Naphthol in Schwefelsäure: blau, auch bei längerem Erhitzen nicht in Grün übergehend (Unterschied von Weinsäure) (PINERUA, Chem. N. 75, 61; C. r. 124, 291).

Trennung der Citronensäure von der Äpfelsäure: Man stellt eine kalte Lösung von 2,5% der Säuren in Holzgeist von 95% dar und trägt Chimin ein, wodurch saures citronensaures Chimin ausgefällt wird. Aus dem Filtrat davon kann durch Cinchonin saures äpfelsaures Cinchonin gefällt werden (SINDET, Bl. [3] 15, 1162).

Salze: \*  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert auch wasserfrei (SALZER). — \*  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert auch mit  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (S.). — \*  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert auch mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (S.). — \*  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert wasserfrei (S.).

\*  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hygroskopisch. Verliert 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100$ — $130^\circ$ , den Rest erst bei  $175$ — $185^\circ$  (SOLDANI, BERTÉ, C. 1899 II, 350; G. 29 I, 489).

$\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Titanhydroxyd wird in einer Lösung von primärem Kaliumcitrat gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, Soc. 75, 557). Kleine, weisse Krystalle. —  $\text{Zr}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_3 \cdot (\text{NH}_4)_3$  (HARRIS, Am. 20, 871). —  $\text{Th}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$  (HABER, J. 18, 695). —  $\text{SnO}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{NH}_4)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Zinnhydroxyd wird in Ammoniumcitratlösung gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, Soc. 75, 557). Weisse Krystalle aus Alkohol und Aether.

$\text{AsO}_3(\text{NH}_4)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr zerfließliche Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) (HENDERSON, PRENTICE, Soc. 67, 1034). —  $\text{AsO}_3\text{Na}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (H., PR.). —  $\text{AsO}_3\text{K}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (H., PR.). Wenig beständig. —  $\text{SbO}(\text{NH}_4)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus verdünntem Alkohol) (H., PR.).

—  $SbO \cdot Na_3 \cdot (C_6H_6O_7)_2 + H_2O$ . Nadelchen (H., Pr.). —  $SbO \cdot K_3 \cdot (C_6H_6O_7)_2 + 2H_2O$ . Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) (H., Pr.). Reagiert sauer, leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Sb \cdot Ba_3(C_6H_5O_7)_3 + 10H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Erwärmen von  $SbO \cdot K_3 \cdot (C_6H_6O_7)_2$  mit  $BaCl_2$  (H., Pr.). Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus die Säure  $OH \cdot Sb(C_6H_7O_7)_2$  ab. Dieselbe krystallisiert in Täfelchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, verbindet sich mit Basen, wird aber von verdünnten Mineralsäuren sofort zerlegt.

Molybdäncitronensäure  $(CO_2H \cdot CH_2)_2 \cdot C \cdot O \cdot MoO_2 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Die Salze

entstehen durch Zufügen von Molybdäntrioxyd zur siedenden Lösung der entsprechenden Citrate (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 546). —  $MoO_3(C_6H_6O_7 \cdot NH_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $MoO_3(C_6H_6O_7 \cdot Na)_2$ . —  $MoO_3(C_6H_6O_7 \cdot K)_2 + 2H_2O$ . Alle drei bilden farblose, prismatische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Leicht zersetzlich durch Licht oder Luft. —  $MoO_3(C_6H_6O_7)_2 \cdot Ba + 5H_2O$ . Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser.

Salze der Wolframcitronensäure  $(CO_2H \cdot CH_2)_2 \cdot C \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (HEN-

DERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 547). —  $WO_3(C_6H_6O_7 \cdot NH_4)_2 \cdot C_6H_7O_7 \cdot NH_4 + 2H_2O$ . Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $WO_3(C_6H_6O_7 \cdot Na)_2 \cdot C_6H_7O_7 \cdot Na + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $WO_3(C_6H_6O_7 \cdot K)_2 \cdot C_6H_7O_7 \cdot K + 3\frac{1}{2}H_2O$ . —  $2WO_3(C_6H_6O_7)_2 \cdot Ba \cdot (C_6H_7O_7)_2 \cdot Ba + 10H_2O$ . Farblose Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläthercitronensäure  $C_7H_{10}O_7 = CH_2(CO_2H \cdot C(OCH_3)) \cdot (CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$ . B. Aus dem Pentamethylester der Methyläther- $\alpha\alpha'$ -Dicarboxycitronensäure (S. 452) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (ANSCHÜTZ, CLARKE, A. 306, 34). — Sehr kleine Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 176—178° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Benzol unlöslich. —  $(C_7H_7O_7)_2 \cdot Ca_3$ . Krystallinisches Pulver. —  $(C_7H_7O_7)_2 \cdot Ba_3$ . Amorphes, unlösliches Pulver. —  $C_7H_7O_7 \cdot Ag_3$ . Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Methyläthercitronensäuretrimethylester  $C_{10}H_{16}O_7 = CH_2(CO_2CH_3) \cdot C(OCH_3)(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 163° (ANSCHÜTZ, CLARKE, A. 306, 36). S. 841, Z. 17 v. o. statt: „ $C_6H_5ClO_7$ “ lies: „ $C_6H_7ClO_7$ “.

2) \* *Isocitronensäure, 3-Methylsäure-Pentanol(2)-Disäure*  $OH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 841). B. Der Triäthylester entsteht bei der Reduktion von 10 g Oxalbernsteinsäureester (S. 431) mit 200 g Natriumamalgam von  $2\frac{1}{2}\%$  (WISLICENUS, NASSAUER, A. 285, 7). —  $Na_3 \cdot C_6H_5O_7$  (bei 105°). Ungemein leicht löslich in Wasser.

Triäthylester  $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$ . Oel. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 260°.  $Kp_{14}$ : 149—150° (WISLICENUS, NASSAUER). Schwer löslich in Wasser.

\* Anhydrid, Lactoisocitronensäure  $C_6H_6O_6$  (S. 841). Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzpunkt: 120—130° (WISLICENUS, NASSAUER, A. 285, 9). Leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol und Ligroin, sehr wenig in  $CHCl_3$ .

### 3. \* Säuren $C_7H_{10}O_7$ (S. 841—843).

S. 842, Z. 7 v. o. statt: „ $C_{11}H_{16}O_7 = C_7H_6O_7(C_2H_5)_2$ “ lies: „ $C_{11}H_{18}O_7 = C_{11}H_5O_7(C_2H_5)_2$ “.

2) \*  $\beta\gamma$ -Dicarboxy- $\gamma$ -Valerolactonsäure (S. 842). \* Anhydrid  $C_7H_8O_6 = CH_3 \cdot \overline{C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO}$  (S. 842). Darst.: MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 304).

5) Säure  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). Anhydrid  $C_7H_8O_6$ . B. Bei 30-stdg. Erhitzen auf 65° von Trimethyltricarbonsäure-Tetramethylester (S. 445) mit Sodälösung (BUCHNER, WITTER, B. 27, 876). Man extrahiert die neutralisirte Lösung mit Aether, dampft ein und säuert den Rückstand an. — Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 190°.

### 4. \* Säuren $C_8H_{12}O_7$ (S. 843).

2)  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -Dimethyltricarbaldehydsäure, 2,2-Dimethyl-3-Methylsäure-Pentanol(4)-Disäure  $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Anhydrid, Lactonsäure  $C_8H_{10}O_6 = CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ . a) *cis*-Lactonsäure. B. Man erhitzt

4,4 g Dimethyltricarbaldehydsäure mit 7,1 g  $PBr_3$  und 13,2 g Brom 6 Stunden lang auf dem Wasserbade und tröpfelt das durch einen  $CO_2$ -Strom von überschüssigen Brom befreite Product in siedendes Wasser ein (BAEYER, B. 29, 2794; B., VILLIGER, B. 30, 1960). Man kocht noch einige Minuten und schüttelt die nach dem Erkalten mit Ammonsulfat ge-



4) *Säure*  $C_9H_{14}O_7$ . *B.* Aus einer Säure, welche durch folgeweise Behandlung von Methacrylsäureester mit Natriummethylmalonester, Einwirkung von Jodessigester und Hydrolyse mit Salzsäure erhalten wurde, durch Oxydation mit Salpetersäure (SCHRYVER, *Soc.* 73, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 137°.

*S. 844, Z. 4 v. u. statt: „ $C_{15}H_{22}O_2$ “ lies: „ $C_{15}H_{22}O_3$ “.*

## D. \* Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$ (S. 845—846).

(Vor I.) **Carboxyoxalessigsäure, 2-Methylsäure-Butanondisäure, Oxalmalonsäure**  $C_5H_4O_7 = CO_2H.CO.CH(CO_2H)_2$ . Triäthylester  $C_{11}H_{16}O_7 = C_3HO_7(C_2H_5)_3$ . *Darst.* Durch Einwirkung von Acetylalylchlorid auf Natriummalonsäureäthylester (BOUVEAULT, *Bt.* [3] 19, 78). —  $K_{P_{10}}$ : 220°. Zersetzt sich bei der Destillation theilweise unter Abspaltung von CO und Bildung von Methantricarbonsäureester.

### I. \* Säuren $C_6H_6O_7$ (S. 845).

2) \***Oxalbernsteinsäure, 3-Methylsäure-Pentanon(2)-Disäure**  $CO_2H.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 845). \*Triäthylester  $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_2$  (S. 845). Siedet auch im Vacuum unter geringer Zersetzung.  $K_{P_{16}}$ : 152°.  $K_{P_{24}}$ : 164° (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* 285, 3). Zerfällt beim Erhitzen an der Luft in Aethenyltricarbonsäure-Triäthylester und CO, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in  $CO_2$ , Ameisensäure und Bernsteinsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Isocitronensäuretriäthylester (S. 429).

3) **Acetontricarbonsäure, 2-Methylsäure-Pentanon(3)-Disäure**  $(CO_2H)_2.CH.CO.CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_3$ . *B.* Durch Einwirkung von (1 Atom-Gew.) Na auf (2 Mol.-Gew.) Malonester bei 70—90°, neben Essigester, Alkohol und einem Ester  $C_{18}H_{18}O_{11}$  (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1273, 1277). — Oel.  $K_{P_{20}}$ : 182—183° (i. D.).  $D_{15}^{20}$ : 1,139. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Bicarbonaten. Miscbar mit organischen Solventien. Flüchtig mit Wasserdampf (unter Zersetzung). Die alkoholische Lösung röthet Lackmus.  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung kirschroth. Liefert bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien glatt Malonsäure; wird von Säuren unter Bildung von Aceton verseift. Durch Destillieren des primären Na-Salzes unter vermindertem Druck entsteht Acetontricarbonsäureester. Vereinigt sich mit Malonester in Gegenwart von Na-Aethylat bei 145° zu Phloroglucintricarbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 2089).

Salze:  $C_{12}H_{16}O_7.K_2.KHCO_3$  (?). Prismen aus Alkohol + Aether. —  $(C_{12}H_{17}O_7)_2Cu + 2H_2O$ . Sternförmig gruppirte, hellgrüne Nadeln, die wasserlöslich bei 83—85°, wasserfrei bei 58—60° schmelzen. Sehr leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, ziemlich leicht in Aether, leicht in  $CHCl_3$ , Benzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin. —  $C_{12}H_{15}O_7Ag_3$ . Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Ag.

### 2. \* Säuren $C_3H_{10}O_7$ (S. 845).

1) \* **$\alpha$ -Acettricarballsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)**  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$  (S. 845). \*Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_3$  (S. 845). *B.* Aus Aethylfumarat und Natriumacetessigester in ätherischer Lösung (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 727). —  $K_{P_{11}}$ : 187—188°. Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,11) entsteht Acetonylbernsteinsäure (S. 377).

2) \* **$\beta$ -Acettricarballsäure, 3-Methylsäure-3-Aethanoyl-Pentandisäure**  $CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$  (S. 845). \*Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_3$  (S. 845). Geht beim Kochen mit Salzsäure in das Ketodilacton der  $\beta$ -Acetylglutarsäure (s. S. 378) über (EMERY, *A.* 295, 104).

4) **Oxaladipinsäure, 3-Methylsäure-Heptanon(2)-Disäure**  $CO_2H.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Oxalester, Natriumäthylat und Adipinsäureester in ätherischer Lösung (WISLICENUS, SCHWANHÜSER, *A.* 297, 110). — Fast farbloses, dickflüssiges Oel; nicht rein dargestellt. Siedet oberhalb 220° im Vacuum unter CO-Abspaltung und Bildung von Adipin-carbonsäureester (S. 377). Mit  $FeCl_3$  intensiv rothe Reaction.

5) **Acetonylcarboxybernsteinsäure, 2,3-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(1)**  $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_9O_7(C_2H_5)_3$ . *B.* Man versetzt die warme Lösung von 10,5 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol

mit 75 g Malonsäureester und giebt 100 g  $\beta$ -Bromlävulinsäureester hinzu (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 310). Man erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Bei mehrstündigem gelinden Erwärmen von 64 g Natriummalonsäureester, suspendirt in absolutem Aether, mit 50 g Acetylrylsäureester (E.). — Oel.  $K_{p11}$ : 188°.  $D^{20}_4$ : 1,1322. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Acetylbernsteinsäure (S. 377).

### 3. \* Säuren $C_9H_{12}O_7$ (S. 845—846).

S. 846, Z. 9 v. o. statt: „4. Aeskuletinsäure  $C_9H_{12}O_7$ “ lies: 3. Aeskuletinsäure“.

4)  $\alpha$ -Ketoisocamphoronsäure, Dimethyltricarballoylameisensäure, 3,3-Dimethyl-4-Methylsäure-Hexanon(2)-Disäure  $CO_2H.CO.C(CH_3)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Eintragen von NaOCl-Lösung (entsprechend 5 At. O) (dargestellt durch Sättigen von Natronlauge von 10% mit Chlor bei 0°) in die Lösung von je 5—10 g Pinoylameisensäure (S. 387) in 20 Thln. Natronlauge (D: 1,23) (BAEVER, *B.* 29, 2790). Man erwärmt das Gemisch schnell auf 25° und lässt mehrere Stunden bei 35° stehen. Man schüttelt die vom NaOCl durch Bisulfit befreite, angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung mit Essigäther aus. — Tafeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzpt.: 186° bis 187° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Essigäther, fast unlöslich in Aether und  $CHCl_3$ . Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit  $PbO_2$  und Wasser (+ wenig Essigsäure) entsteht Dimethyltricarballoylsäure. Liefert ein syrupförmiges Anhydrid. Beständig gegen  $KMnO_4$  in der Kälte. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht oxydirt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht  $\alpha$ -Oxyisocamphoronsäureanhydrid (S. 430). —  $Ag_2.C_9H_{10}O_7$ . Mikroskopische Nadelchen.

5) Acetyltricarballoylsäure, 3,4-Dimethylsäure-Heptanon(6)-Säure(I)  $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Aceto-butautetracarbonsäureester(1,2,3,4) mit verdünnter Salzsäure (1:1) am Rückflusskühler (RUHMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 729). — Langsam erstarrendes Oel. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. —  $Ag_2.C_9H_{11}O_7$ . Etwas löslich in kaltem Wasser.

6) 2,2-Dimethyl-5-Methylsäure-Hexanon(3)-Disäure  $CO_2H.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . Trimethylester  $C_{12}H_{18}O_7 = C_9H_9O_2(CH_3)_3$ . B. Aus 4-Brom-2-Dimethylacetessigsäuremethylester und Na-Malonsäuremethylester (neben Athantetracarbonsäuremethylester) (CONRAD, *B.* 30, 864). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 300° bis 320°. Giebt beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure  $\delta$ -Dimethyl-lävulinsäure (S. 245).

### 4. Säuren $C_{10}H_{14}O_7$ .

1)  $\alpha$ -Aceto- $\alpha$ -Aethyltricarballoylsäure, 3-Aethyl-3,4-Dimethylsäure-Hexanon(2)-Säure(6)  $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{16}H_{26}O_7 = C_{10}H_{11}O_7(C_2H_5)_3$ . B. Aus Aethylfumarat und Natriumäthylacetessigester (RUHMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 728). — Farbloses Oel.  $K_{p9}$ : 194—196°.  $D^{19}_{10}$ : 1,0996.

2)  $w$ -Oxycamphotricarbonsäure  $C_{10}H_{14}O_7$ . Anhydride  $C_{10}H_{12}O_6$ . a)  $\beta$ -Derivat. B. Man tröpfelt allmählich 12 cm trockenes Brom in ein Gemisch aus 5 g wasserfreier trans-Camphotricarbonsäure (S. 420) und 2,5 g rothem Phosphor, verjagt dann das freie Brom, tröpfelt den Rückstand in wenig kaltes Wasser und erhitzt das gefällte Oel wiederholt mit Wasser. Das aus dem Wasser auskrystallisirende Anhydrid wird mit Benzol gewaschen und aus Aether + Holzgeist umkrystallisirt (KIPPING, *Soc.* 69, 963). — Durchsichtige Tafeln (aus Benzol + Aether). Schmelzpt.: gegen 220° (unter Zersetzung). Kaum löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aether und Aceton. Wird aus der wässrigen Lösung durch HCl nicht gefällt. Geht durch Kochen mit Wasser, langsam und unvollständig, in das  $\gamma$ -Anhydrid über. Diese Umwandlung erfolgt sofort durch Aufkochen mit Alkalien.

b)  $\gamma$ -Derivat. B. Nebenproduct bei der Dartellung des  $\beta$ -Anhydrids (s. d.). Beim Kochen des  $\beta$ -Anhydrids mit Kalilauge (K.). Man übersättigt mit HCl, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Holzgeist aus. — Nadeln (aus Aether + Benzol). Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol, leicht löslich in Aether und Aceton, sehr leicht in Wasser und daraus durch HCl fällbar. Zweibasische Säure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Verliert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Wasser.

### 5. 3-Methoäthyl-2,4-Dimethylsäure-Hexanon(5)-Säure(I) $C_{11}H_{16}O_7 = CH_3.CO.CH(CO_2H).CH[CH(CH_3)_2].CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{17}H_{28}O_7 = C_{11}H_{13}O_7(C_2H_5)_3$ . B. Bei der Condensation von Isobutyridenacetessigester und Malonsäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat (BARRIER, GRIGNARD, C. r. 126, 251) —  $K_{P_{10}}$ : 189—191°.

**E. \* Säuren  $C_{11}H_{2n-8}O_7$  (S. 846—848).**

**1. \* Acetondioxalsäure, Heptantrion(2,4,6)-Disäure**  $C_7H_6O_7 = CO(CH_2.CO.CO_2H)_2$  (S. 846).

\* Diäthylester  $C_{11}H_{14}O_7 = C_7H_4O_7(C_2H_5)_2$  (S. 846). B. { . . (CLAISEN, B. 24, 111) }, vgl. D.R.P. 57 648; *Frdl.* III, 12.

\* Anhydrid, Chelidonsäure  $C_7H_4O_6 + H_2O$  (S. 846). B. { . . (CLAISEN) }, vgl. D.R.P. 57 648; *Frdl.* III, 12.

**2. Säuren  $C_8H_8O_7$ .**

1) **Acetacnitsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexen(2)-on(5)-Säure(1)**  $CH_3.CO.ClH(CO_2H).C(CO_2H):CH.CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{20}O_7 = C_8H_8O_7(C_2H_5)_3$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 47,6 g Chlorformarsäureester oder Chlormaleinsäureester mit Natriumacetessigester (30 g Acetessigester und 5,4 g Na, gelöst in 150 ccm absolutem Alkohol) (RUHEMANN, TYLER, Soc. 69, 352; 71, 323). — Flüssig.  $K_{P_{15}}$ : 188—189°.  $D^{16}$ : 1,1580.  $n_D^{16}$ : 1,470. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in  $CO_2$ , Alkohol und Acetylnäpfelsäure (S. 406). Beim Schütteln mit  $NH_3$  entsteht die Verbindung  $C_{10}H_{14}O_5N_2$  (s. u.).

Verbindung  $C_{10}H_{14}O_5N_2$ . B. Beim Stehen des Triäthylesters der Acetacnitsäure mit conc. Ammoniak (R., T., Soc. 69, 533). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 195°.

2) **Acetyltrimethyltricarbonsäure**  $\begin{matrix} (CO_2H)CH \\ (CO_2H)CH \end{matrix} < C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO.CH_3 \end{matrix}$  ? Triäthylester

$C_{14}H_{20}O_7 = C_8H_8O_7(C_2H_5)_3$ . A. Aus Acetessigester und Acetylendicarbonsäureester mittels Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 75, 783). — Gelbes Oel.  $K_{P_{13}}$ : 186—187°.

**3. Säuren  $C_9H_{10}O_7$ .**

1) **Malonyl- $\beta$ -Butylendicarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hepten(2)-on(5)-Säure(7)**  $CH_3.CH : C(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{15}H_{22}O_7 = C_9H_7O_7(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natriumacetondicarbonsäureester und  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureester (RUHEMANN, Soc. 71, 327). — Farbloses Oel.  $K_{P_{10}}$ : 196—197°.  $D^{15}_{15}$ : 1,1445.  $n_D^{15}$ : 1,472. Röthet Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nur schwach. Gibt mit conc. wässrigem Ammoniak zwei Verbindungen  $C_{11}H_{16}O_5N_2$ , deren eine bei 199—200° schmilzt, und eine Verbindung  $C_9H_{12}O_5N_2$ .

2) **3,5-Dimethylsäure-Hepten(2)-ol(2)-dion(4,6)**  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.(CO_2H):C(OH).CH_3$ .

Anhydrid, Dehydracetcarbonsäure  $C_9H_8O_6 = \begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.C.CO_2H \\ CO.O.C.CH_3 \end{matrix}$ . B. Man übergießt bei 0° 40 g Acetondicarbonsäure mit 100—120 g Essigsäureanhydrid und erwärmt noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, NEGER, A. 273, 194). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 154°. Elektrische Leitfähigkeit: v. P., N. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in kaltem  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dehydracetsäure (Hptw. Bd. H, S. 1755), Aceton und  $CO_2$ . Beim Erhitzen mit Wasser oder Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Dimethylpyron (Hptw. Bd. I, S. 1025). Trocknes Brom erzeugt Pentabromacetylaceton und Bromdehydracetsäure. Bei wiederholtem Abdampfen des Kaliumsalzes mit Wasser hinterbleibt dehydracetsaures Kalium. —  $K_2C_9H_7O_6 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $K_2C_9H_8O_6$ . Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Methylester  $C_{10}H_{10}O_6 = C_9H_8O_6.CH_3$ . Blättchen (aus  $CHCl_3$  + Ligroin). Schmelzpt.: 65° (v. PECHMANN, NEGER, A. 273, 199).

**4. 4,6-Dimethylsäure-Nonen(3)-ol(3)-dion(5,7)**  $C_{11}H_{14}O_7 = CH_3.CH_2.CO.CH(CO_2H).CO.C(CO_2H):C(OH).CH_2.CH_3$ .

Anhydrid, Dehydropropionyllessigcarbonsäure  $C_{11}H_{12}O_6 =$

$C_2H_5.CO.CH < \begin{matrix} C(O) \\ C.CO_2H \end{matrix} < \begin{matrix} CO.O.C.CO_2H \\ CO.O.C.C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Aus Acetondicarbonsäure und 3—3 $\frac{1}{2}$  Thln. Propion-

säureanhydrid, wie bei Dehydraceticarbonsäure (s. o.) (v. PECHMANN, NEGER, A. 273, 201). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Geht bei der Destillation oder beim Abdampfen mit Kali in Dehydropropionyllessigsäure (S. 387) über.

**5. Cholesterinsäure** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> siehe Bd. II, S. 2040.

**6. Campherylmalonsäureester** C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> siehe Bd. II, S. 2041.

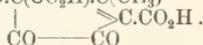
### F. \*Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-10</sub>O<sub>7</sub> (S. 848).

(Vor I.) **Triketopentamethylendicarbonsäure, Cyclopentantrion(2,4,5)-Dicarbonsäure(1,3)** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub> = CO<sub>2</sub>H·CH< $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}\cdot\text{CO} \end{matrix}$ .

Diäthylester C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch allmähliches Eintragen von 4 g Acetondicarbonsäureester und 2,5 g Diäthylloxalat in Natriumäthylat (15 g absol. Alkohol und 1 g Natrium) (RIMINI, G. 26 II, 375). Man lässt 2 Stunden stehen, wäscht dann das ausgeschiedene Salz mit Aether und zerlegt es durch die theoretische Menge verdünnter Schwefelsäure. — Nadeln (aus Essigäther). Fängt bei 140° an sich zu zersetzen. NH<sub>3</sub>O erzeugt eine Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>N, die unlöslich in Alkohol und Aether, aber sehr leicht löslich in Wasser ist.

### G. Säure C<sub>n</sub>H<sub>2n-12</sub>O<sub>7</sub>.

**I-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclopenten(5)-dion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub>·CO·C(CO<sub>2</sub>H)·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Diimido-Methyl-Acetyl-Cyclopenten-Dicarbonsäure-Monoäthylester C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

= HN:C $\begin{matrix} \diagup \text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ | \\ \text{HN:C} \quad \text{C} \end{matrix}$  <  $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Durch Lösen von αα-Diacetyl-ββ-Diimidoadipinsäurediäthylester (S. 447) in verdünnter Natronlauge (W. TRAUBE, B. 31, 2943). — Dunkelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

## XV. \*Säuren mit acht Atomen Sauerstoff (S. 848—856).

### A. \*Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>8</sub> (S. 848—851).

**2. \*Säuren** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (S. 849—850).

2) \*α-Glykoheptonsäure, **Heptanhexol(2,3,4,5,6,7)-Säure, Dextrosecar-**

**bonsäure** OH·CH<sub>2</sub>· $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | & | \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} \end{matrix}$ ·CO<sub>2</sub>H. (Die Raumformel im Hauptwerk ist unrichtig.)

\*Anhydrid, α-Glykoheptonsäurelacton C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (S. 849). Zeigt Mehrdrehung; nach dem Constantwerden ist [α]<sub>D</sub>: -49,5 bis 49,8° in ca. 7<sup>o</sup>/<sub>10</sub>iger wässriger Lösung (WEBER, TOLLENS, A. 299, 328). Giebt mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure zwei Dimethylenglykoheptonsäurelactone (W., T., B. 30, 2512).

4) \*Galactosecarbonsäure OH·CH<sub>2</sub>·(CH.OH)<sub>5</sub>·CO<sub>2</sub>H (S. 849). α-Galactosecarbonsäure ( = der \*Galactosecarbonsäure von KILJANI und MAQUENNE), B. Bei mehrstdg. Erhitzen von β-Galactosecarbonsäure mit 1 Thl. Pyridin und 5 Thln. Wasser auf 135—140° (FISCHER, A. 288, 154). — Darst. Man löst 100 g reine Galactose in 150 cem warmem Wasser und versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit 28 cem wasser-

freier Blausäure und 2—3 Tropfen Ammoniak. Das nach 3-tägigem Stehen ausgeschiedene  $\alpha$ -Galabeptonsäureamid wird von der, das  $\beta$ -Galabeptonsäureamid enthaltenden Mutterlauge abfiltrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und mit 10 Thln. heissem Wasser und  $1\frac{1}{2}$  Thl. krystallisirtem Barythydrat gekocht (F., A. 288, 141). Zerfällt beim Eindampfen theilweise in Wasser und  $\alpha$ -Galabeptonsäureanhydrid.

\*Anhydrid,  $\alpha$ -Galabeptonsäurelacton  $C_7H_{12}O_7$  (S. 850). B. Bei wiederholtem Eindampfen von  $\alpha$ -Galabeptonsäure mit starkem Alkohol (FISCHER, A. 288, 142). — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Erweicht gegen  $142^\circ$  und schmilzt bei  $147^\circ$ , langsam erhitzt. Für die wässrige Lösung ist bei  $c = 9,848$  und  $t = 20^\circ$   $[\alpha]_D = -52,2^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

S. 850, Z. 1 v. o. statt: „B. 21 [2] 1139<sup>u</sup> lies: „B. 21 [2] 139<sup>u</sup>“.

$\beta$ -Galabeptonsäure. B. Entsteht neben  $\alpha$ -Galabeptonsäure (s. d.) aus Galactose und Blausäure (FISCHER, A. 288, 152). Zur Trennung der beiden Säuren werden die Phenylhydrazinderivate dargestellt und wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sich das  $\alpha$ -Derivat zuerst abscheidet. Man krystallisirt schliesslich aus 25 Thln. heissem Alkohol von 50% um. — Wandelt sich beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser und Pyridin auf  $140^\circ$  theilweise in die  $\alpha$ -Säure um. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam  $\beta$ -Galabeptose.

S. 850, Z. 24 v. u. statt: „A. 2172<sup>u</sup> lies: „A. 272<sup>u</sup>“.

S. 850, Z. 17 v. u. statt: „228<sup>u</sup> lies: „228<sup>u</sup>“.

**3a. Säure  $C_{10}H_{20}O_8$ .**

**Anhydro-5,5,5,3,3-Pentamethylol-4-Hydroxyvaleriansäurelacton  $C_{10}H_{16}O_8 =$**   
 $[CH_2(OH)]_3C.CH.C \left[ \begin{array}{c} <CH_2 > \\ <CH_2 > O \end{array} \right].CH_2.CO$ . B. Man lässt 50 g Lävulinsäure mit 250 g

Formaldehydlösung von 40%, 5 L. Wasser und 200 g krystallisirtem Aetzbaryt 2—3 Wochen lang stehen (RAVE, TOLLENS, A. 276, 69). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $174-176^\circ$ .

Triacetat  $C_{16}H_{22}O_9 = C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O_2)_3$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $161^\circ$  (R., T.)

**B. \* Säuren  $C_nH_{2n-2}O_8$  (S. 851—856).**

**I. \* Dioxyweinsäure, Butantetroldisäure  $C_4H_6O_8 = CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$**  (S. 851). B. Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, in Dioxymaleinsäure (S. 403), vertheilt in Eisessig (FENTON, Soc. 67, 48). — Darst. Man löst rohe, auf Thon getrocknete Nitroweinsäure (Hptw. Bd. I, S. 796) in wenig kaltem Wasser, stumpft mit fester Soda den grössten Theil der anhängenden Mineralsäure ab, bis Malachitgrünpapier nicht mehr wesentlich verändert wird, und versetzt mit einer gesättigten Lösung von überschüssigem Natriumacetat. Nach 24 Stunden haben sich 100—140% vom Gewicht der verwendeten Weinsäure an dioxyweinsäurem Natrium abgeschieden (THEILE, DRALLE, A. 302, 291 Anm.). — Darst. der freien Säure. Man rührt 18,4 g kryst. Dioxymaleinsäure mit 80 cem Eisessig an und tropft Brom, in wenig Eisessig gelöst, allmählich hinzu, so lange Entfärbung eintritt; darauf fügt man einige Tropfen Wasser hinzu und fährt mit dem Bromzusatz so lange fort, bis auch nach Zugabe einiger Tropfen Wasser die Bromfärbung bestehen bleibt (im Ganzen ca. 5,5 cem Brom). Man lässt dann ca. 2 Stunden stehen, saugt die abgeschiedene Dioxyweinsäure ab und wäscht sie mit kleinen Mengen absoluten Aethers (FENTON, Soc. 73, 71). — Schmelzp.:  $114-115^\circ$  unter Zersetzung. K: 1,24 (SKINNER, Soc. 73, 488). Zerfällt, in wässriger Lösung erhitzt, in  $CO_2$  und Tartronsäure (S. 354). Dioxyweinsäure neutralisirt bei  $0^\circ$  zwei Aequivalente Alkali, bei gewöhnlicher und höherer Temperatur mehr, unter Uebergang in Carbonate und Tartronate. Die Säure wird durch Zink und verdünnte Säuren zunächst zu Dioxyfumarsäure (S. 400) reducirt. Auch Bromwasserstoff in Eisessig reducirt zu Dioxymaleinsäure bezw. Dioxyfumarsäure. Die Einwirkung von Anilin führt, schon in kalter wässriger Lösung, unter Entwicklung von  $CO_2$ , zur Anilidomalonanilsäure bezw. Anilidomalonsäure (REISSERT, B. 31, 382). — Benutzung zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis von Natrium: F., Soc. 73, 167.

Salze: FENTON, Soc. 73, 472. Die Lösungen der neutralen Salze zersetzen sich beim Stehen unter Bildung von  $CO_2$  und Tartronaten. —  $(NH_4)_2C_4H_4O_8 \cdot 2H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 2,83 Thle. —  $Li_2C_4H_4O_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 0,079 Thle. —  $Na_2C_4H_4O_8 \cdot 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 0,034 Thle.; verliert im Vacuum  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $K_2C_4H_4O_8 \cdot H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 2,70 Thle. —  $K_2C_4H_4O_8 \cdot H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen

2,66 Thle. —  $Rb_2C_4H_4O_8 \cdot 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 6,51 Thle. —  $Cs_2C_4H_4O_8 \cdot 2H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen 22,5 Thle. —  $Cs_2C_4H_5O_8$  ist weniger löslich als das neutrale Salz. — Das \*Baryumsalz ist leicht zersetzlich; in dem frisch gefüllten Salz ist das Verhältniss Ba: $C_4H_4O_8$  = 1:1. — Das Cadmiumsalz ist krystallinisch. — Silber-, Mercuri- und Kupfersalze werden leicht reducirt. — Stanno- und Ferrosalze reduciren die Säure zu Dioxymaleinsäure.

## 2. \*Säuren $C_6H_{10}O_8$ (S. 851—856).

- 1) \**d*-Zuckersäure (S. 851)  $CO_2H \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot CO_2H$  (E. FISCHER, B. 29, 1379).

B. Bei der Oxydation von Cellulose (neben Oxycellulose und sauerstofffreien Säuren mit 4 oder 5 C-Atomen) (v. FABER, TOLLENS, B. 32, 2594). — Ihre alkalische Lösung zeigt erst auf Zusatz von Uranylnitrat messbare Rotationsvermögen (HOLLEMAN, R. 17, 327). Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung Weinsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit Formaldehyd und HCl entsteht Methylenzuckerlactonsäure (S. 470). Bei der Gährung von zuckerreichem Ammonium durch Spaltpilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, B. 26, 3063).

S. 852, Z. 7 v. o. statt: „A. 245, 13“ lies: „A. 245, 3“.

- 2) \**l*-Zuckersäure (S. 853)  $CO_2H \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot CO_2H$ .

4) Dieser Artikel des Haupterkes ist durch das Folgende zu ersetzen: **Noriszuckersäure**  $CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Siehe unten das Anhydrid (Isozuckersäure) (TIEMANN, B. 27, 119). — Die Salze und Derivate der Noriszuckersäure gehen beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen in die Derivate der Isozuckersäure über.

Salze: TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1260; TIEMANN, B. 27, 130.  $(NH_4)_2 \cdot C_6H_8O_8$ . Nadeln. —  $K_2C_6H_8O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $Mg_2C_6H_8O_8 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $Ca_2C_6H_8O_8 + H_2O$ . Rhomboëder. —  $Sr_2C_6H_8O_8 + H_2O$ . Rhomboëder. — Ba.  $C_6H_8O_8 + H_2O$ . Nadeln. —  $Cu_2C_6H_8O_8 + 3H_2O$ . Lange, blaue Nadeln. —  $Zn_2C_6H_8O_8 + 3H_2O$ . Lange Nadeln. —  $Pb_2C_6H_8O_8 + H_2O(?)$ . Nadeln. —  $Ag_2 \cdot C_6H_8O_8$ . Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester  $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$ . Schmelzp.:  $51^\circ$  (TIEMANN, B. 27, 128).

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ . Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $73^\circ$  (T.). Geht bei eintägigem Stehen über Schwefelsäure in Isozuckersäureester (s. u.) über.

DiacetylNoriszuckersäure  $C_{10}H_{14}O_{10} = C_6H_8O_8(C_2H_3O)_2$ . Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.:  $174^\circ$  (T.). Geht rasch bei  $100^\circ$  in DiacetylIsozuckersäure (S. 437) über.

TetracetylNoriszuckersäure  $C_{14}H_{18}O_{12} = (C_2H_3O)_2 \cdot C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Aus Noriszuckersäure und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1270). — Krystalle. Wurde auch (aus Wasser) mit 1 Mol.-Gew.  $H_2O$  in Nadeln erhalten. Schmelzp.:  $101^\circ$ . Wird durch Erhitzen mit Wasser verseift.

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_{12} = C_{14}H_{18}O_{12}(C_2H_5)_2$ . B. Aus Noriszuckersäurediäthylester und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN). — Geht beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in DiacetylIsozuckersäurediäthylester (S. 437) über. — Nadeln. Schmelzp.:  $47^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform.

Noriszuckersäure-Anhydrid, Isozuckersäure  $C_6H_8O_7 = \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \\ \cdot \\ CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \cdot O$ .

B. Beim Verdunsten einer Lösung von salzsaurem Glykosamin (Hptw. Bd. I, S. 1047) in verdünnter Salpetersäure (TIEMANN, B. 17, 246). Durch Oxydation von Chitonsäure (S. 426) mit Salpetersäure (D: 1,2) (E. FISCHER, TIEMANN, B. 27, 142). — *Darst.* Man erhitzt 30 g Glykosamin-Hydrochlorid oder Chitin (Hptw. Bd. III, S. 576) mit 82 cem Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbade und dampft unter Zusatz von weiteren 40 cem Salpetersäure zum Syrup ein. Den Syrup löst man in 500 cem Wasser, sättigt die Lösung in der Kälte mit  $Ca(OH)_2$ , filtrirt und entfernt den überschüssigen Kalk durch  $CO_2$ . Das Filtrat vom  $CaCO_3$  kocht man mit Kohle, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedenen Calciumsalze der Noriszuckersäure und Isozuckersäure krystallisirt man aus Wasser um, löst sie in Wasser und kocht die Lösung 15 Minuten mit einer zur Zersetzung nicht völlig genügenden Menge Oxalsäure; man filtrirt und dampft das Filtrat zum Syrup ein. Zu der Lösung des Syrups in wenig Wasser fügt man das vierfache Volumen Alkohol

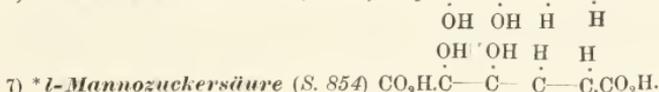
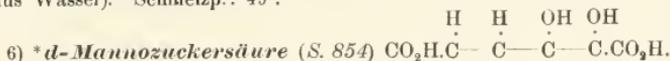
und einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu und erwärmt einige Zeit auf 60—70°. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser, verjagt den Alkohol und dampft die Lösung ein, zuletzt über Schwefelsäure (TIEMANN, B. 27, 119). — Rhombische Krystalle. Schmelzpt.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die wässrige Lösung zeigt Biotrotation. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser zum Theil in Norisozuckersäure (s. S. 436) über. Wird von HJ zu Adipinsäure reducirt. Zerfällt bei der Destillation im Kohlenäurestrom in CO<sub>2</sub>, Wasser und Brenzschleimsäure (Hptw. Bd. III, S. 697). Beim Erhitzen im Salzsäurestrom erfolgt Spaltung in Wasser und Dehydro-schleimsäure (Hptw. Bd. III, S. 714). Mit PCl<sub>5</sub> entsteht das Chlorid der Hydrochlorfur-furandicarbonensäure (Hptw. Bd. I, S. 773).

Salze: TIEMANN, B. 27, 130. Die Salze der Isozuckersäure entstehen aus den entsprechenden norisozuckersauren Salzen beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen. Sie gehen durch Wasseraufnahme in die Salze der Norisozuckersäure über. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 100°). — K.C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub> (bei 100°). — K<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 100°). — Ca.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 170°). — Sr.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 110°). — Ba.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 130°). — Zn.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 120°). — Pb.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. — Cu.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (bei 110°) tiefblaue Nadeln.

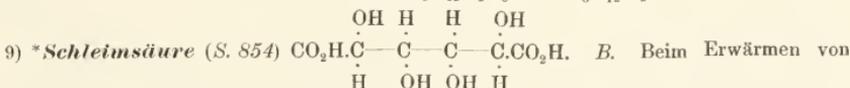
Diäthylester C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei eintägigem Stehen von Norisozuckersäure-Diäthylester über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vacuum (TIEMANN, B. 27, 127). — Krystallinisch. Schmelzpt.: 101°. Geht an feuchter Luft rasch in Norisozuckersäureester über.

Diacetylisozuckersäure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Erhitzen von Diacetylnorisozuckersäure auf 100° (T., B. 27, 129). — Schmelzpt.: 174°. Geht durch Wasser rasch in Diacetylnorisozuckersäure (S. 436) über.

Diäthylester C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Umkrystallisiren von Tetracetylnorisozuckersäure-Diäthylester (S. 436) aus siedendem Wasser (T., B. 27, 128). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 49°.



S. 854, Z. 22 v. u. statt: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> lies: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.



10 g α-Rhamnohexonsäureanhydrid (S. 426) mit 20 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 40—45° (E. FISCHER, MORELL, B. 27, 387). Beim Erhitzen von d- oder l-Taloschleimsäure (S. 438) mit Pyridin und Wasser auf 140° (F., M.). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Pectin aus dem Enzian (BOURQUELOT, HÉRISSEY, C. 1898 II, 537). — Schmelzpt.: 225° (SKRAUP, M. 14, 480). Liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkalischer Lösung Oxalsäure und Traubensäure. Bei der Gährung des schleimsauren Ammoniums durch Spalt-pilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, B. 26, 3063).

Salze: TiO.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>K + 3H<sub>2</sub>O. B. Titanhydrat wird in einer siedenden Lösung von schleimsaurem Kalium gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, Soc. 75, 557). Weisse Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — 2[NH<sub>4</sub>.SbO.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>] + NH<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 7H<sub>2</sub>O. Krystallpulver, erhalten durch mehrtägiges Kochen von saurem schleimsauren Ammonium mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HENDERSON, BARR, Soc. 69, 1453). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Na.SbO.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 3H<sub>2</sub>O. — 2[K.SbO.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>] + K.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (HENDERSON, (PRENTICE, Soc. 67, 1037).

Salze der Molybdänschleimsäure  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H}(\text{CH.OH})_2\text{CH} \\ | \\ \text{O.MoO}_2.\text{O} \end{array}$  entstehen,

wenn 1 Mol.-Gew. Molybdäntrioxyd zur siedenden Lösung der sauren schleimsauren Salze zugefügt wird. Löst man einen Ueberschuss von MoO<sub>3</sub> in den Salzlösungen, so entstehen

Salze der Säure  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{O.MoO}_2.\text{O} \end{array} \right] \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, Soc. 75, 552).

— 2[MoO<sub>2</sub>(OH).C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.NH<sub>4</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.NH<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O. Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser. Aus der Lösung fällt Alkohol das Salz MoO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.NH<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. — (MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.NH<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O. Weisses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. — 2[MoO<sub>2</sub>(OH).

$C_6H_8O_8.Na.C_6H_8O_8.Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ . —  $(MoO_2)_2.C_6H_8O_8.Na + 6\frac{1}{2}H_2O$ . —  $2[MoO_2(OH).C_6H_8O_8.K].C_6H_8O_8.K + 14H_2O$ . Krystallinisch. Gibt beim Lösen in Wasser das Salz  $MoO_2.C_6H_8O_8.K + 5H_2O$ . —  $(MoO_2)_2.C_6H_8O_8.K + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Weisses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser.

$WO_2.C_6H_8O_8.K + 3H_2O$ . Weiss, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und leicht in verdünntem Alkohol (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 553).

\*Dimethylester  $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$  (S. 855). Schmelzp.: 205° (unter Gasentwicklung) (HOLLEMAN, *R.* 17, 326).

\*Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$  (S. 856). Schmelzp.: 172° (SKRAUP, *M.* 14, 472). Löst sich in 12,5 Thln. siedenden Alkohols. — Acetylchlorid erzeugt Tetraacetylschleimsäurediäthylester und Triacetylschleimsäuremonoäthylester-Anhydrid. Propionylchlorid wirkt analog. Liefert mit Essigsäureanhydrid nur ein Tetraacetylderivat. —  $C_{10}H_{18}O_8 + CaCl_2$ . B. Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Thl. schleimsauren Calcium und 3—4 Thln. Alkohol. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Monoacetylschleimsäure  $C_8H_{12}O_9 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_9O_8.C_2H_3O + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Schmelzp.: 195° (SKRAUP, *M.* 14, 490).

Triacetylschleimsäure  $C_{12}H_{16}O_{11} = C_6H_7O_8(C_2H_3O)_3$ . — Anhydrid des Monoäthylesters  $C_{14}H_{18}O_{10} = C_3H_5.CO_2.[C_4H_4(O.CO.CH_3)_3.O].CO$ . B. Entsteht neben Tetra-

acetylschleimsäureester aus Schleimsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 4-stdg. Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° (SKRAUP, *M.* 14, 474; 15, 207). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Löst sich in 3 Thln. Aceton. Liefert mit Schwefelsäure Schleimsäure. Alkoholisches Natron erzeugt wenig Schleimsäure und zwei isomere Säuren  $C_6H_{10}O_8$ . Alkoholisches Ammoniak erzeugt Schleimsäureamid.

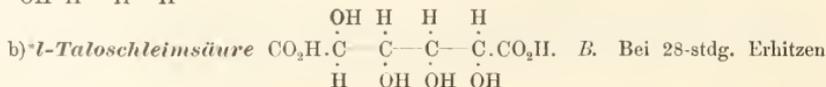
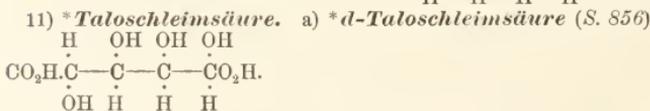
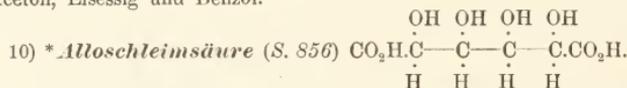
\*Tetraacetylschleimsäure  $C_{14}H_{18}O_{12} + 2H_2O = C_4H_4(OCOCH_3)_4(CO_2H)_2 + 2H_2O$  (S. 856). Schmelzp.: 242—243° (SKRAUP, *M.* 14, 488). Krystallisiert aus Alkohol mit  $2C_2H_6O$ .

\*Diäthylester  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O)_4O_4(C_2H_5)_2$  (S. 856). B. Aus Schleimsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid; entsteht neben Triacetylschleimsäuremonoäthylester-Anhydrid bei kurzem Kochen von 10 Thln. Schleimsäurediäthylester mit 16 Thln. Acetylchlorid (SKRAUP, *M.* 14, 474; vgl. {WERIGO, *A.* 129, 195}). Man trennt die beiden Verbindungen durch Behandeln mit Aceton, welcher nur das Triacetylderivat sehr leicht aufnimmt. — *Darst.* 200 g Schleimsäureester werden mit 600 g Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{20}$  ccm conc. Schwefelsäure vermischt. Die Temperatur steigt freiwillig auf 95°. Ausbeute 97% (SKRAUP, *M.* 19, 458). — Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Eisessig. Löst sich in 7 Thln. kaltem  $CHCl_3$ , in 30 Thln. siedendem Alkohol, in 50 Thln. kaltem Benzol. Alkoholisches Natron erzeugt wenig Schleimsäure und zwei isomere Säuren  $C_6H_{10}O_8$ . {Alkoholisches  $NH_3$  erzeugt Schleimsäureamid (RUEHMANN, *B.* 20, 3367)}.

Tripropionylschleimsäure  $C_{15}H_{22}O_{11} = OH.C_4H_4(O.C_3H_5O)_3(CO_2H)_2$ . — Anhydrid des Monoäthylesters  $C_{17}H_{24}O_{10} = C_2H_5.CO_2.[C_4H_4(O.CO.C_2H_5)_3.O].CO$ . B. Bei 4-stdg.

Erhitzen im Rohr auf 100° von 5 g Schleimsäurediäthylester mit 9 g Propionylchlorid (FORTNER, SKRAUP, *M.* 15, 203). Man destilliert nach 24 Stunden unangegriffenes Propionylchlorid im Vacuum ab und kocht den Rückstand wiederholt mit 300 ccm Ligroin aus. Beim Verdunsten der Ligroinlösungen krystallisiert zuerst Tetrapropionylschleimsäureester (s. u.) aus. — Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 59°.

Tetrapropionylschleimsäure  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(O.C_3H_5O)_4(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{22}H_{34}O_{12} = C_{18}H_{24}O_{12}(C_2H_5)_2$ . B. Bei 2-stdg. Kochen von 10 g Schleimsäurediäthylester mit 18 g Propionylchlorid (FORTNER, SKRAUP, *M.* 15, 201). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 118—120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Aceton, Eisessig und Benzol.



von 25 g  $\beta$ -Rhamnohexonsäure (S. 436) mit 50 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (FISCHER, MORELL, B. 27, 391). — Verhält sich ganz wie die d-Säure.  $[\alpha]_D^{20}$ : — 33,9° in wässriger Lösung (p = 1,84).

12) **d-Idozuckersäure**  $CO_2H.C \begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{---} \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} \\ | \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{---} \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} \\ | \\ OH \end{array} .CO_2H$ . B. Analog der l-Idozuckersäure (FISCHER, FAY, B. 28, 1983). — Syrup. Rechtsdrehend. —  $Cu.C_6H_5O_8 + 2H_2O$ .

13) **l-Idozuckersäure**  $CO_2H.C \begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{---} \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} \\ | \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{---} \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} \\ | \\ OH \end{array} .CO_2H$ . B. Bei 24-stdg. Erwärmen auf 50° von 1 Thl. l-Idonsäure (S. 425) mit 1½ Thl. Salpetersäure (D: 1,2) (FISCHER, FAY, B. 28, 1980). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Syrup. Linksdrehend. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu.C_6H_5O_8 + 2H_2O$ . Schwach blaue, mikroskopische Säulen und Würfel. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

### C. \* Säuren $C_{11}H_{2n-4}O_8$ (S. 857—858).

1. \* **Desoxalsäure, Methylsäure-Butandiol(2,3)-Disäure**  $C_6H_8O_8 = (CO_2H)_2C(OH).CH(OH).CO_2H$  (S. 857). B. Der Triäthylester entsteht bei 3—4 Minuten langem, kräftigem Schütteln von 3 Mol.-Gew. Oxaläther mit Natriumamalgam (enthaltend 5 At.-Gew. Natrium) bei 10—15° (STEYERER, SENO, M. 17, 617). Man lässt das Product 1—1½ Stde. bei 10° stehen und extrahirt 3 Mal mit feuchtem Aether.

\* **Triäthylester**  $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_8O_8(C_2H_5)_3$  (S. 857). Trikline Krystalle (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 78° (corr.).  $Kp_2$ : 156—157°. Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Wasser, rascher beim Erhitzen. Die wässrige Lösung färbt sich bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen mit  $NH_3$  erst gelb, dann tiefviolett. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht Glyoxylsäurephenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 699). Mit  $NH_3O$  entstehen Oxomalonsäureäthylester-Oxim (S. 282) und Glykolsäureester.

*Der ölige Triäthylester (S. 857, S. 27 v. o.) ist zu streichen.*

### D. \* Säuren $C_{11}H_{2n-6}O_8$ (S. 858—863).

1) \* **s-Aethantetracarbonsäure, Acetyltetracarbonsäure, 2,3-Dimethylsäure-Butandisäure**  $C_6H_8O_8 = \begin{array}{c} CH(CO_2H)_2 \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{array}$  (S. 858). B. Beim Erwärmen von Aethanhexacarbonsäureester (S. 452) mit alkoholischem Kali (WEEWS, Am. 16, 575). — Tüfelchen (aus Aether). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Essigsäure. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$  und Bernsteinsäure.

**Dimethylester**  $C_8H_{10}O_8 = (CO_2H)_2C_2H_2(CO_2CH_3)_2$ . B. Man lässt den Tetramethylester (30 g), gelöst in 2 l Holzgeist, mit 2 Mol.-Gew. KOH über Nacht stehen, verjagt den Holzgeist, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus (WALKER, APPELYARD, Soc. 67, 771). Zur Reinigung kocht man die freie Säure mit Wasser und  $Zn(OH)_2$ . — Schmelzp.: 158—160° (unter Zersetzung). Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht Fumarsäuredimethylester.

\* **Tetramethylester**  $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_4$  (S. 858). *Darst.* Man tröpfelt 80 g Brom in ein Gemisch aus Natriummethylat (23 g Natrium, 300 cem Methylalkohol) und 132 g Malonsäuredimethylester (WALKER, APPELYARD, Soc. 67, 770). — Schmelzp.: 135° (W., A.); 136° (BISCHOFF, B. 29, 1283). Unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen mit Brom auf 190° entsteht Diarbitetracarbonsäureester  $C_6H_4(CH_3)_4$  (S. 444).

\* **Tetraäthylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_4$  (S. 858). B. Aus Dibromtricarbaldehydsäureester und Natriummalonsäureester (RUHMANN, ALLHUSEN, Soc. 65, 14). Bei 20-stdg. Kochen von je 11,5 g Natrium, 120 g absolutem Alkohol, 10 g Malonsäureester und 19,5 g  $CCl_4$  (BISCHOFF, B. 28, 2830). Entsteht in kleiner Menge neben Methylvinacensäurediäthylester (S. 330) aus Malonsäureester, Propylenbromid und Natriumäthylat (MARBURG, A. 294, 115). Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Dibromiden  $R_2CBr.CH_2.CH_2Br$  auf Natriummalonsäureester, als Hauptproduct bei der Einwirkung von  $(CH_3)_2CBr.CH_2.Br$  oder  $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$  (IPATJEW, Z. 30, 391; C. 1898 II, 661; J. pr. [2] 59, 551). Bei der Destillation von Dioxalbernsteinsäure-Tetraäthylester (S. 449) (WISLIGENS, BÜCKLER, A. 285, 20). — Seideglänzende Nadelchen (aus Ligroin).  $Kp_8$ : 200—210°.

Dimethyldiäthylester  $C_{12}H_{18}O_8 = (CO_2.CH_3)_2C_2H_5(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Trimethylesters mit  $C_2H_5Br$  auf  $100^\circ$  (W., A.). — Dickflüssig.  $K_{P_{18}}$ :  $200-203^\circ$ .

Methyltriäthylester  $C_{13}H_{20}O_8 = (CO_2.CH_3)C_2H_5(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus Malonsäuredimethylester und Natriumäthylat (W., A., *Soc.* 67, 773). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $58^\circ$ .

## 2. \* Säuren $C_7H_8O_8$ (S. 858—859).

1) \* *Isoallyltetracarbonsäure, 3,3-Dimethylsäure-Pentandensäure*  $(CO_2H.CH_2)_2C(CO_2H)_2$  (S. 858). B. Der Tetramethylester entsteht neben Aethylnitracarbonsäureester aus Malonsäuredimethylester, Natriummethylat und Chloressigsäure-Methylester (BISCHOFF, B. 29, 967).

Tetramethylester  $C_{11}H_{16}O_8 = C_7H_4O_8(CH_3)_4$ . Flüssig.  $K_{P_{10}}$ :  $187^\circ$  (BISCHOFF).

\* Tetraäthylester  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$  (S. 859). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311.

2) \* *Dicarboxylglutarsäure, Methylendimalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Pentandensäure*  $CH_2[CH(CO_2H)]_2$  (S. 859). \* Tetraäthylester  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$  (S. 859). B. Durch Eintragen unter Kühlung von 0,5 g Diäthylamin in ein Gemisch aus 32 g Malonsäureester und 8 g Formaldehydlösung von 40% (KNOEVENAGEL, B. 27, 2346). Man lässt 12 Stunden stehen und erhitzt dann einige Stunden auf  $100^\circ$ . Das abgeschiedene Oel wird im Vacuum destillirt. — Durch Einwirkung von Malonester auf Methylen-Bispiperidin oder -Bisanilin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2585). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311; B. 30, 961.

3) \* *Propantetracarbonsäure, 2,3-Dimethylsäure-Pentandensäure*  $(CO_2H)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 859). \* Tetraäthylester  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$  (S. 859). B. Aus Natriummalonester und Maleinsäureester (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 56). Aus Malonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1007). —  $K_{P_{14}}$ :  $200^\circ$  (R., C.).

4) \* *Propantetracarbonsäure* (S. 859, Z. 14 v. u.) ist identisch mit 3), daher zu streichen.

## 3. \* Säuren $C_8H_{10}O_8$ (S. 859—860).

1) \* *Aethylendimalonsäure, 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure*  $(CO_2H)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$  (S. 859). B. {Der Tetraäthylester dieser Säure entsteht neben Aethylenmalonsäure beim Behandeln von Natriummalonensäurediäthylester mit} Aethylenchlorid {PERKIN, *Soc.* 51, 19; B. 26, 2243; *Soc.* 65, 578}. Der Tetraäthylester entsteht in kleiner Menge aus 1,1-Trimethyldicarbonsäureester (S. 327) mit Malonsäureester und Natriumäthylat (P., *Soc.* 67, 112). — Bei der Einwirkung von  $CH_2I_2$  auf das Dinatriumsalz des Tetraäthylesters entsteht Pentamethylen-Tetracarbonester(1,1,3,3) (POFSCHILL, B. 31, 1951).

Diäthylester  $C_{12}H_{18}O_8 = (CO_2H)_2C_4H_8(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl-Gas bei  $0^\circ$  (AUWERS, BREDT, B. 28, 887). — Ocl.

\* Tetraäthylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 860).  $K_{P_{20}}$ :  $240-245^\circ$  (P.).

2) \* *Aethylendimalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-3-Methyl-Pentandensäure*  $CH_3.CH[CH(CO_2H)]_2$  (S. 860). \* Tetraäthylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 860). *Darst.* Durch Condensation von 2 Mol.-Gew. Malonester mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2587). —  $K_{P_{17}}$ :  $208-209^\circ$ .

5) *Butantetracarbonsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandisäure*  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . An Stelle des im Hptl. enthaltenen Artikels sind die folgenden Angaben zu setzen. a) *α-Derivat*. B. Entsteht neben Ketopentamethyldicarbonsäure  $C_7H_8O_5$  (S. 385) aus Aconitsäuretriäthylester mit Natriummalonensäurediäthylester und Alkohol (AUWERS, B. 24, 312; 26, 370). Auch aus Fumarsäurediäthylester mit Natriumäthyltricarbonsäureester und Behandeln des Productes mit alkoholischem Kali (A.). Das Monoanhydrid entsteht beim Erhitzen der  $\beta$ -Säure auf  $180-190^\circ$  (A., JACOB, B. 27, 1121). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $236^\circ$  (langsam erhitzt). Elektrische Leitfähigkeit (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 569; H. WISLIGENUS, B. 27, 1122);  $K = 0,0414$ . 100 The. Wasser lösen bei  $19^\circ$  11,8 The. Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und  $CHCl_3$ , fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

Tetramethylester  $(C_12)H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(CH_3)_4$ . B. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl in der Kälte (AUWERS, JACOB). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $63-64^\circ$ .

Leicht löslich. Liefert mit alkoholischem Ammoniak kein Tetramid (Unterschied vom Ester der  $\beta$ -Säure) (AUWERS, BREDT, B. 28, 887).

**Monoanhydrid**  $C_8H_6O_7$ . B. Beim Erhitzen von 30 g  $\beta$ -Butantetracarbonsäure für sich oder besser mit 100 cem Nitrobenzol auf 180—190° (AUWERS, JACOB). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Aceton +  $CHCl_3$ ). — Schmelzpz.: 232° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol.

**Dianhydrid**  $C_8H_6O_6$ . B. Bei 5-tägigem Erhitzen von 5 g der Säure mit 50 g Acetylchlorid auf 100° (AUWERS, B. 26, 372; 27, 1125). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Nadeln oder Prismen (aus Essigäther). Schmelzpz.: 168° (langsam erhitzt). Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in heissem  $CHCl_3$ , ziemlich leicht in Aceton. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der  $\beta$ -Säure über.

b)  $\beta$ -**Derivat**. Darst. Man löst 1 At.-Gew. Natrium in 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (1 Vol.), verdünnt mit 5 Vol. Benzol, fügt 1 Mol.-Gew. Aconitsäuretriäthylester hinzu, erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang und destilliert das Benzol ab. Den Rückstand giesst man in viel Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht die ölige Schicht (1 Vol.) mit  $\frac{3}{4}$  Vol. conc. Salzsäure und  $\frac{3}{4}$  Vol. Wasser (AUWERS, JACOB, B. 27, 1121). Das beim Stehen sich ausscheidende Gemisch der beiden Butantetracarbonsäuren kocht man nach dem Trocknen längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, wobei sich das Anhydrid der  $\beta$ -Säure ausscheidet. — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 189°, unter Bildung des Monoanhydrids der  $\alpha$ -Säure. Elektrische Leitfähigkeit K: 0,0400 (H. WISLICHENUS, B. 27, 1123). 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 27,4 Thle. Säure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid  $C_8H_6O_6$  (s. u.). — Ag.  $C_8H_6O_6$ . Amorpher Niederschlag.

**Tetramethylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(CH_3)_4$ . B. Aus  $\beta$ -Butantetracarbonsäure, Holzgeist und HCl (AUWERS, JACOB). — Glänzende Prismen und Tafeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 75—76°. Sehr leicht löslich.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl in der Kälte (AUWERS, JACOB). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 168°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol, mässig in Aether, unlöslich in Ligroin.

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl in der Wärme (AUWERS, JACOB). — Oel. Kp: gegen 300°.

**Dipropylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_6O_8(C_3H_7)_2$ . B. Aus der Säure, Propylalkohol und HCl in der Kälte (AUWERS, JACOB). — Mikroskopische Prismen (aus  $CHCl_3$  + Ligroin). Schmelzpz.: 129°.

**Anhydrid**  $C_8H_6O_6$ . B. Beim Aufkochen von 1 Thl.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Butantetracarbonsäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (AUWERS, JACOB, B. 27, 1124). — Kleine, diamantglänzende Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). — Schmelzpz.: 248° (unter Zersetzung). Unlöslich.

6) \*  $\beta$ -**Methyl- $\alpha\beta$ -Dicarboxylglutarsäure, 3-Methyl-2,3-Dimethylsäure-Pentandisäure**  $(CO_2H)_2CH.C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 860). \* Tetraäthylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 860). B. Aus Citraconsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1010). — Kp<sub>12</sub>: 200—201°. D<sub>25</sub><sup>25</sup>: 1,1055.

S. 860, Z. 17, 12, 9 und 5 r. u. statt: „Michaëlis“ lies: „Michael“.

8)  $\alpha$ -**Methyl- $\alpha\beta$ -Dicarboxylglutarsäure, 2-Methyl-2,3-Dimethylsäure-Pentandisäure**  $(CO_2H)_2C(CH_3).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Tetraäthylester  $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus Methylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1009; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBERG, B. 24, 2890). — Kp<sub>12</sub>: 201°. D<sub>26</sub><sup>26</sup>: 1,1153.

#### 4. \* Säuren $C_9H_{12}O_8$ (S. 860—861).

2) \* **Pentan-Tetracarbonsäure(1,3,3,5), 4,4-Dimethylsäure-Heptandisäure**  $(CO_2H.CH_2.CH_2)_2C(CO_2H)_2$  (S. 861). B. Der Teträthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester (HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1509). — Wird aus der wässrigen Lösung durch HCl-Gas als ein Krystallpulver gefällt. Schmilzt gegen 185° bis 187° (unter  $CO_2$ -Verlust).

\* Teträthylester  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ . Kp<sub>30</sub>: 230—235° (H., P.).

3) \*  $\alpha\alpha'$ -**Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -Dicarboxylglutarsäure, 2,4-Dimethyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure**  $CH_2[C(CH_3)(CO_2H)]_2$  (S. 861). \* Tetraäthylester  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_{12}O_8(C_2H_5)_4$  (S. 861). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311.

4) \**α-Aethyl-αα'-Dicarboxylglutarsäure, 2,4,4-Trimethylsäure-Hexansäure* (I)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 861). \*Teträthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (S. 861). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311.

5) *α-Methyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 2-Methyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Teträthylester entsteht aus Trimethylen-dicarbon säureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat (BOSE, PERKIN, *Soc.* 67, 114). — Bei der Destillation der freien Säure im Vacuum entsteht *α-Methyladipinsäure*.

Teträthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{40}$ : 240° (B., P.).

6) *ββ'-Dimethyl-αα'-Dicarboxylglutarsäure, 3,3-Dimethyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2]_2$ . Tetraäthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Aus Aceton und Malonsäureester bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink in geringer Menge nehen viel Isopropylenmalonsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S. Nr.* 205). — *Darst.* Durch Einwirkung molekularer Mengen von Natriummalonsäureester auf Isopropylenmalonsäureester (L.). —  $\text{Kp}_{14}$ : 218°.

7) *α-Aethyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 3,3,4-Dimethylsäure-Hexansäure* (6)  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Tetraäthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Aus Aethylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat. —  $\text{Kp}_{11}$ : 203—204°.  $\text{D}_{23}^{23}$ : 1,1042 (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1009).

## 5. \* Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (S. 861).

4) *αα-Diglutarsäure, γγ'-Dicarboxylkorksäure, 4,5-Dimethylsäure-Oktandisäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von 2 g Tetrahydroxydioxy-ββ'-Dipyridyl (s. Spl. zu Bd. I, S. 1407) mit 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas weissem Phosphor (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 65, 830; SELL, JACKSON, *Soc.* 75, 515). — Prismen. Schmelzp.: 215—218° (rasch erhitzt, unter Anhydridbildung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. —  $\text{Ag}_4\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Amorpher Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8(\text{CH}_3)_2$ . Schmelzp.: 133° (SELL, JACKSON).

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf 200° (SELL, EASTERFIELD). — Pulver. Schmelzp.: 130—135°.

5) *Isobutylidenbismalonsäure, 3-Methoxyethyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2]_2$ . Tetraäthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2589). — Flüssig.  $\text{Kp}_{12}$ : 198°.

6) *αα'-Dimethyl-αα'-Dicarboxyladipinsäure, 2,5-Dimethyl-2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Teträthylester entsteht bei 55-stdg. Kochen von Natrium-Methylmalonsäureester mit Aethylenbromid, gelöst in Toluol (KITZING, *B.* 27, 1578; MARBURG, *A.* 294, 103); ferner aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und  $\text{CH}_3\text{J}$  (LEAN, *Soc.* 65, 1004). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: gegen 200° (rasch erhitzt); bald oberhalb 170° (langsam erhitzt). Unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 180° zwei Dimethyladipinsäuren (S. 305). —  $\text{Ag}_4\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Niederschlag (L.).

Teträthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Grosse Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Stark glänzende Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 53,5° (KITZING). Schmelzp.: 54°.  $\text{Kp}_5$ : 195—200° (MARBURG). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7) *α-Isopropyl-αβ-Dicarboxylglutarsäure, 2-Methyl-3,3,4-Trimethylsäure-Hexansäure* (6)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Tetraäthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1010). —  $\text{Kp}_{12}$ : 204—205°.  $\text{D}_{27}^{27}$ : 1,0964.

## 6. \* Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (S. 862).

3) \* *Dimethylpentantetracarbonsäure, αα'-Dimethyl-αα'-Dicarboxylpimelinsäure, 2,6-Dimethyl-2,6-Dimethylsäure-Heptandisäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 862). Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 210—211° (unter Zersetzung) (NOYES, *Am.* 20, 793).

\*Teträthylester  $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$  (S. 862). B. Aus Trimethylbromid und Methylmalonsäureester (BISCHOFF, B. 28, 2828). — Ocl.  $Kp_{20}$ : 220—230°.

4)  $\alpha\alpha'$ -Dicarboxylazelaänsäure, 2,8-Dimethylsäure-Nonandisäure  $(CO_2H)_2$   $CH_2C_6H_{10}CH(CO_2H)_2$ . Teträthylester  $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus 1,5-Dibrompentan und Natrium-Malonsäureester (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 104). — Dickes Ocl.  $Kp_{50}$ : 270—275°. Die freie Säure zerfällt bei 200° in  $CO_2$  und Azelaänsäure.

5)  $\beta\beta'$ -Dicarboxylazelaänsäure, 3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure  $CO_2H$ .  $CH_2CH(CO_2H)CH_2CH_2CH_2CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ . B. Durch Verseifen des 3,7-Dicyan-3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure-Aethylesters mit verdünnter Salzsäure (BARTHE, Bl. [3] 21, 176). — Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Essigsäure. —  $Ba_2C_{11}H_{12}O_8$ . Löslich in Wasser.

6)  $\alpha$ -Aethyl- $\alpha\alpha'$ -Dicarboxylpimelinsäure, 2,6,6-Trimethylsäure-Oktansäure(1)  $(CO_2H)_2C(C_2H_5)C_3H_6CH(CO_2H)_2$ . Teträthylester  $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus 1,3-Dibrompropan oder 1,3-Chlorbrompropan, Natriumäthylat und Aethylmalonsäureester und Behandeln des Productes mit Natriumäthylat und Malonsäureester (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 989). — Ocl.  $Kp_{75}$ : 275°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Aethylpimelinsäure.

7) Isoamylidendimalonsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(CO_2H)_2]_2$ . Teträthylester  $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus Isoamylidenmalonsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1012). Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 204° (K.).  $Kp_{12}$ : 208—209° (R., C.).  $D_{27}^{27}$ : 1,0645.

## 7. \* Säuren $C_{12}H_{18}O_8$ (S. 862).

2)  $\alpha\alpha'$ -Dicarboxylsebacinsäure, 2,9-Dimethylsäure-Dekandisäure  $(CO_2H)_2$   $CH(C_2H_5)_2CH(CO_2H)_2$ . B. Der Teträthylester entsteht neben etwas Heptamethylencarbon säureester bei kurzem Kochen einer Lösung von 3,9 g Natrium in 50 cem absol. Alkohol mit 26 g Malonsäureester und 1,6 g 1,6-Dibromhexan (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 599). — Zerfällt bei 200° in  $CO_2$  und Sebaccinsäure.

Teträthylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$ . Flüssig.  $Kp_{40}$ : 277—280° (HAWORTH, PERKIN). Beim Behandeln der Natriumverbindung des Esters mit Jod entsteht Sebaccinsäureester.

3)  $\alpha\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha\alpha'$ -Dicarboxyladipinsäure, 3,3,6,6-Tetramethylsäure-Oktan  $(CO_2H)_2C(C_2H_5)CH_2CH_2C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Der Teträthylester entsteht aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  (LEAN, Soc. 65, 1007). Man verseift den Ester durch die theoretische Menge Baryt. — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 207—209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und zwei isomere Diäthyladipinsäuren (S. 312). —  $Ca_2C_{12}H_{14}O_8 + 5(?)H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Ag_4\bar{A}$ .

Teträthylester  $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$ . Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93—94° (LEAN). Leicht löslich in Benzol.

## 8. \* Säuren $C_{13}H_{20}O_8$ (S. 862).

3) Oenanthyidendimalonsäure  $C_6H_{13}CH[CH(CO_2H)_2]_2$ . Teträthylester  $C_{21}H_{36}O_8 = C_{13}H_{16}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Oenanthol bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590). — Flüssig.  $Kp_{16}$ : 195°. Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure eine bei 215° schmelzende, krystallisirte Verbindung, die in Wasser mit saurer Reaction löslich ist.

## II. $\alpha\alpha'$ -Dicetyl- $\alpha\alpha'$ -Dicarboxyladipinsäure, 17,17,20,20-Tetramethylsäure-Hexatriakontan $C_{40}H_{74}O_8 = (CO_2H)_2C(C_{16}H_{33})C_2H_4C(C_{16}H_{33})(CO_2H)_2$ . B. Siehe den Teträthylester (LEAN, Soc. 65, 1014). — Amorph. Seifenartig. Schmelzp.: 80—90°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin. 100 g Methylalkohol lösen bei 19° 1,9 g und bei 23° 4,2 g. Zerfällt in der Hitze in $CO_2$ und zwei isomere Cetyladipinsäuren (S. 316). — $Ca_2C_{40}H_{72}O_8$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. — $Ag_2C_{40}H_{72}O_8$ . Niederschlag.

Teträthylester  $C_{44}H_{76}O_8 = C_{40}H_{70}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus 2,5-Dimethylsäure-Hexandisäure-Teträthylester, Natriumäthylat und Cetyljodid (LEAN, Soc. 65, 1014). — Täfelchen aus Ligroin. Schmelzp.: 69,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

E. \* Säuren  $C_nH_{2n-8}O_8$  (S. 863—867).

I. \* **Dicarbintetracarbonsäure, Dimethylsäure-Butendisäure**  $C_6H_4O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O = (CO_2H)_2C:(CO_2H)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (S. 863). B.: s. u. die Ester. — Prismen (aus Wasser). Krystallisiert aus absolutem Aether in wasserfreien, kleinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und in heissem Aether. Zerfällt langsam erhitzt in  $CO_2$  und Fumarsäure; bei raschem Erhitzen wird Pyrocinchonsäure (S. 328) gebildet (BISCHOFF, SIEMASZKO, B. 29, 1290). —  $K_4C_6O_8 + 2H_2O$ . Sechsseitige Tafeln. —  $Zn_2C_6O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$ .

**Tetramethylester**  $C_{10}H_{12}O_8 = C_6O_8(CH_3)_4$ . B. Beim Erhitzen von 26 g Acetylen-tetracarbonsäuretetramethylester (S. 439) mit 16 g Brom auf  $190^\circ$  (BISCHOFF, B. 29, 1283). Aus Natrium-Acetylen-tetracarbonsäuremethylester und Jod (B.). Entsteht in kleiner Menge aus Malonsäuredimethylester, 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und Jod (B.). Aus Natrium-acetylen-tetracarbonsäuretetramethylester und Brommalonsäuredimethylester (B., B. 29, 1747). — Lange, dicke Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $121^\circ$ . Giebt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der Acetylen-tetracarbonsäure.

\* **Teträthylester**  $C_{14}H_{20}O_8 = C_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 863). B. Beim Kochen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 100 cem absolutem Alkohol und 25 g 2-Bromisobornsteinsäurediäthylester (RUHEMANN, B. 26, 2357). Aus Natrium-malonester durch Einwirkung von Diäthylsulfondijodmethan (BISCHOFF, SCHRÖTTER, B. 30, 488). Durch 20-stdg. Kochen von (10 g) Brommalonester mit 30 g trockenem  $K_2CO_3$  in Benzol (BLANK, SAMSON, B. 32, 860). Durch Zutropfen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung von Dibrommalonsäureester (in geringer Menge) (CURTISS, Am. 19, 699). — Schmelzp.:  $58^\circ$ .

2. \* Säuren  $C_7H_6O_8$  (S. 863).

1) \* **Dicarboxylglutaconsäure, Methenylbismalonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Penten(2)-Disäure**  $(CO_2H)_2CH:CH:(CO_2H)_2$  (S. 863). B. Das Natrium-salz des Teträthylesters entsteht durch Zusammenmischen von alkoholischem Natrium-malonsäureester und Acetoxymethylenmalonsäureester (CLAISEN, HAASE, A. 297, 86), auch aus Malonsäureester (+ Natriumäthylat), gelöst in Alkohol und Trichloressigsäureester (RUHEMANN, B. 29, 1017).

\* **Teträthylester**  $C_{15}H_{20}O_8 = C_7H_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 863). Dielectricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; B. 30, 962. Scheidet bei sehr langem Aufbewahren oder bei Behandlung mit Piperidin geringe Mengen monokliner, in Aether sehr wenig löslicher Kryställchen ab, die bei  $101-102^\circ$  schmelzen, mit  $FeCl_3$  keine Färbung geben. Sie stellen wahrscheinlich die wirkliche Ester-(Keto)-Form  $(C_2H_5O_2C)_2C:CH:CH(CO_2C_2H_5)_2$  dar, da sie von Natriumäthylat in ein Oel übergeführt werden, das sich mit ätherischem  $FeCl_3$  sofort dunkelblau färbt, mit Kupferacetat eine gelbgrünliche, in Aether lösliche Fällung giebt und mithin vermuthlich die Enolform  $(C_2H_5O_2C)_2C:CH:C[:C(OH).OC_2H_5].CO_2C_2H_5$  ist (GUTHZEIT, B. 31, 2757). Durch Einwirkung von Hydrazin entsteht Malonsäureester und Pyrazolon(5)-Carbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 536) (RUHEMANN, B. 27, 1659), durch Einwirkung von Hydroxylamin Isoxazolencarbonsäureester (S. 289) (R., B. 30, 1085, 2031). Bei 10—15-stdg. Kochen mit Barytwasser oder wässriger Kalilauge entstehen Malonsäure, Glutaconsäure, Ameisensäure und  $\beta$ -Oxyglutarsäure. Bei längerem Stehen mit Kalilauge in der Kälte bilden sich Glutaconsäure und Oxyglutarsäure, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Malonsäure und Glutaconsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen Glutaconsäure, Oxyglutarsäure und Butyrolacton-carbonsäure(?) (GUTHZEIT, BOLAM, J. pr. [2] 54, 371). Beim Verseifen mit Salzsäure entstehen Glutaconsäure,  $\beta$ -Oxyglutarsäure,  $\alpha$ -Oxyglutarsäure und Butyrolacton-carbonsäure; bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  entstehen Glutaconsäure und Chlorglutaconsäure. Vereinigt sich mit aliphatischen Basen zu Salzen; durch Einwirkung von aliphatischen oder fett-aromatischen Basen im Ueberschuss erfolgt Spaltung in Malonsäureester und Alkylaminoäthylendicarbonsäureester (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 2022). Vereinigt sich mit Anilin in eisgekühlter ätherischer Lösung zu  $\beta$ -Anilindicarboxylglutarsäureäthylester (GUTHZEIT, B. 30, 1757). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht  $\beta$ -Anilinoäthylendicarbonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 441) und Malonsäureamid. Beim Erhitzen mit Formamid auf  $100^\circ$  entsteht Dioxydinicotinsäurediäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 174). Wirkt auf Amidine unter Bildung von Derivaten des Pyrimidons ein:  $R.C \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} + CH \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2.C_2H_5)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{CO}_2.C_2H_5)_2 \end{matrix}$   
 $= R.C \begin{matrix} \text{N} - \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \end{matrix} > C.CO_2.C_2H_5 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_6O$  (RUHEMANN, B. 30, 821). —  
 Neutrales Cu-Salz  $(C_{15}H_{21}O_8)_2Cu$ . (Vgl. auch CLAISEN, A. 297, 88.) B. Beim Zufügen

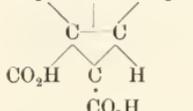
der berechneten Menge ca. 5%iger Cu-Acetatlösung zur 15%igen alkoholischen Lösung des Esters (W. WILCKENS, B. 31, 140). Gelbgrüne Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176° (W.); 177° (C., H.); die grünlichbraune alkoholische Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> tief violett gefärbt. — Basisches Cu-Salz C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>·Cu.OH. B. Beim Füllen der wässerigen Lösung des Na-Dicarboxylglutaconsäureesters mit überschüssiger Cu-Acetatlösung (W.). Kleine, blaigrüne Prismen aus viel Methylalkohol. Schmelzp.: 193—195°. Die grüne alkoholische Lösung giebt mit FeCl<sub>3</sub> eine violette Färbung, die bald misfarben wird. — Diäthylaminsalz C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>·NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Vermischen von Dicarboxylglutaconsäureester mit Diäthylamin (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 2025). Gelbe Nadeln aus Alkohol, zersetzt sich gegen 130°; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch FeCl<sub>3</sub> gelb gefärbt.

\*Aethoxycumalindicarbonsäurediäthylester, {6-Aethoxyl- $\alpha$ -Pyron-3,5-Di-  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCO.C—COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

carbonsäurediäthylester} C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> =  $\begin{matrix} & \text{CH} & \diagup & \text{O} \\ & & & \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.C} & - & \text{CO} \end{matrix}$  (S. 864). Beim Einleiten

von NH<sub>3</sub> in die kalte Lösung in Benzol entsteht Iminodicarboxylglutaconsäurediäthylester C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N (GUTZERT, B. 26, 2796). Mit verdünnter wässriger Aethylaminlösung (GUTZERT, A. 285, 35) entsteht erst N-Aethyl- $\alpha$ -Keto- $\alpha'$ -Aethoxy- $\beta$ -<sup>5</sup>-Dihydropyridin- $\beta'$ -Carboxäthyl- $\beta$ -Carbonsäure C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, dann N-Aethyl- $\alpha$ -Keto- $\alpha'$ -Aethylamino- $\beta$ -<sup>5</sup>-Dihydropyridin- $\beta$ - $\beta'$ -Dicarbonsäure C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Bei 8-tägigem Stehen mit benzolischer Aethylaminlösung entstehen Dicarboxäthylglutaconsäureäthylimid C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N und dann Diäthylmalonamid. Mit verdünnter wässriger Diäthylaminlösung entsteht neben wenig Isaconitsäureester eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N. Mit einer ätherischen Lösung von Diäthylamin entsteht die Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>N. Anilin erzeugt Dicarboxylglutaconsäureanil und Dicarboxylglutaconsäureesteranilid, und dann  $\beta$ -Anilinoäthyl- $\alpha$ -Dicarbonsäureesteranilid und Malonanilid. Vgl. über diese Verbindungen Spl. zu Bd. IV, S. 175.

3) \**G*cis-1,2-trans-1,3-Trimethylentetracarbonsäure C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O =



+ 2H<sub>2</sub>O (S. 864). B. Der Tetramethylester entsteht neben Aethan-

tetracarbonsäureester aus Brommaleinsäuredimethylester und Natriummalonsäuredimethylester (BUCHNER, WITTER, A. 284, 223). Der Tetramethylester entsteht neben Aethantetracarbonsäuremethylester und cis-1,2,3-trans-1-Trimethylentetracarbonsäureester aus Dibrombernsteinsäuredimethylester, Malonsäuredimethylester und Natriumalkoholat (B., W.).

\*Tetramethylester C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (S. 865). Prismen (aus Aether).

5) *Propylentetracarbonsäure*, 2,3-Dimethylsäure - Penten(2) - Disäure (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>C:C(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Teträthylester C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. B. Aus dem Bromirungsproduct des entsprechenden Propantetracarbonsäureesters (S. 440, Nr. 2, 3) durch Destillation (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1009). — K<sub>P12</sub>: 198—199°.

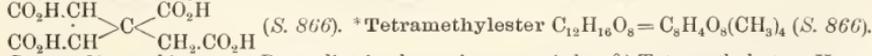
3. \* Säuren C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (S. 865—866).

1) \**Diglykolytmaleinsäure* (S. 865) ist zu streichen; vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 75, 955.

2) \**Tetramethylentetracarbonsäure* (1,1,2,2) C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{.C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$

+ 2H<sub>2</sub>O (S. 865). B. Der Teträthylester entsteht, wenn man 35 g Aethylendimalonsäureteträthylester (S. 440) in 100 g absolutem Aether löst, die Lösung von 5 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (und etwas Aether) hinzufügt und nach 5 Minuten 18 g Brom hinzutröpfelt (PERKIN, Soc. 51, 211; 65, 580). Man lässt 1 Stunde lang stehen, giebt dann Wasser hinzu, verdunstet die abgehobene ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit 3 Mol.-Gew. conc. Acetbarytlösung. — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 198—203°. — Ag<sub>4</sub>.Ä. Amorpher Niederschlag.

4) \* $\alpha$ -Trimethylen-Tricarbonsäure (1,2,3) - Essigsäure (1)



Darst. Man erhitzt 20 g Pyrazolintricarbonsäure- $\alpha$ -(oder  $\beta$ -)Tetramethylester (Hptw. Bd. IV, S. 495) 3 Stunden lang bei 40 mm Druck auf 160—190° und fractionirt darauf

im Vacuum (BUCHNER, WITTER, *B.* 27, 875). —  $K_{p_{40}}$ : 210—215°. Beim Kochen mit Soda entsteht eine Säure  $C_7H_{10}O_7$  (S. 429).

5) *Methylidicarbonylglutaconsäure, 2,4,4-Trimethylsäure - Penten(2)-Säure(1)*  $CH_3.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$ . Teträthylester  $C_{16}H_{24}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_4$ . *B.* Aus festem Natrium-Dicarboxylglutaconsäure-Diäthylester und viel  $CH_3J$  bei 170—180° (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 259; RUEHMANN, *Soc.* 63, 877). — Dickflüssig.  $K_{p_{10}}$ : 210°.  $D^{12}$ : 1,1238. Wird von conc. Ammoniak in Methylmalonamid  $CH_3.CII(CO.NH_2)_2$  und Aminoäthylendicarbonsäureester  $NH_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ , durch Kochen mit Kalilauge von 50% in  $CO_2$ , Alkohol und Methylglutaconsäure (S. 328) zerlegt. Phenylhydrazin spaltet in Gegenwart von etwas Wasser in Methylmalonsäureester und 1-Phenyl-5-Pyrazolon-carbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 536—537).

#### 4. \*Säuren $C_9H_{10}O_8$ (S. 866).

1) *\*Aethylidicarbonylglutaconsäure, 2,4,4-Trimethylsäure - Hexen(2)-Säure(1)*  $CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$  (S. 866). \*Teträthylester  $C_{17}H_{26}O_8 = C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$  (S. 866).  $K_{p_{11}}$ : 203—204°.  $D^{12}$ : 1,1123 (RUEHMANN, *Soc.* 63, 881). Dielektrizitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311. — Kaltes conc. Ammoniak spaltet in Aethylmalonsäureamid und Aminoäthylendicarbonsäureester.

2) *Cyclopentan-Tetracarbonsäure(1,1,3,3)*  $\begin{matrix} CH_2.C(CO_2H)_2 \\ CH_2.C(CO_2H)_2 \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Der Teträthylester entsteht bei der Einwirkung von  $CH_2I_2$  auf die Dinatriumverbindung des Butan-Tetracarbonesters(1,1,4,4) (POSPISCHILL, *B.* 31, 1951). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt bei 186—188° unter Entwicklung von  $CO_2$ . Beim Eindampfen der wässerigen Lösung und Erhitzen des Rückstandes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der cis-Cyclopentandicarbonsäure(1,3) (S. 334).

#### 5. \*Säuren $C_{10}H_{12}O_8$ (S. 866).

2) *Dimolekulare Glutaconsäure*  $C_{10}H_{12}O_8$ . *B.* Der Aethylester, ein zähflüssiges Oel vom  $K_{p_{22}}$ : 224°, entsteht beim Kochen von Glutaconsäureester mit Ameisensäureester (v. FECHMANN, *B.* 32, 2301). — Prismen. Schmelzp.: 207° unter Zersetzung.

### F. \*Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$ (S. 867).

#### I. Allentetracarbonsäure, Dimethylsäure-Pentadien(2,3)-Disäure $C_7H_4O_8 = (CO_2H)_2C:C:C(CO_2H)_2$ .

Teträthylester  $C_{15}H_{20}O_8 = C_7H_6(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Destilliren im Vacuum von Aethoxypropylentetracarbonsäureäthylester  $(CO_2.C_2H_5)_2C:CH.C(CO_2H)_2(CO_2.C_2H_5)_2$  (S. 447) (ZELINSKY, DOROSCHESKY, *B.* 27, 3375). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93—95°. Fast unlöslich in kaltem Aether, leicht löslich in  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , heissem Alkohol und siedendem  $CS_2$ . Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelblau gefärbt. Nimmt beim Stehen über Wasser 2  $H_2O$  auf.

#### 2. 4,5-Diketopentamethylentricarbonsäure(1,2,3), Cyclopentandion(4,5)-Tricarbonsäure(1,2,3) $C_8H_6O_8 = \begin{matrix} CO.CH(CO_2H) \\ CO.CH(CO_2H) \end{matrix} > CH(CO_2H)$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{18}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Oxalester und Isoallylentetracarbonsäureester (S. 440) und 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat (trocken) (ätherische Suspension) unter Abspaltung von Kohlensäureester (WISLIZENUS, SCHWANHÄUSER, *A.* 297, 105). Durch Condensation von Oxalester und Tricarballylsäureester mittels 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (W., S.). — Glänzende, farblose Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 122—123°; verkohlt beim Erhitzen, lässt sich auch bei 10—15 mm Druck nicht destilliren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Soda, Ammoniak und Natriumacetat, ausserordentlich beständig gegen Alkali; die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief dunkelroth. —  $Na_2.C_{14}H_{16}O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Farblose Kryställchen aus heissem Wasser. —  $Ba.C_{14}H_{16}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Weisses Niederschlag.

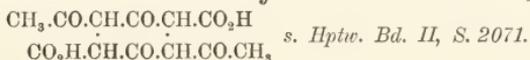
#### 3. Säuren $C_{10}H_{10}O_8$ .

1)  $\alpha\alpha'$ -Diacetyl- $\beta\beta'$ -Diketo adipinsäure, 3,6-Dimethylsäure - Oktantetron(2,4,5,7)  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.CO.CH(CO_2H).CO.CH_3$ .

Symmetrischer  $\alpha\alpha$ -Diacetyl- $\beta\beta$ -Diimidoadipinsäurediäthylester  $C_{14}H_{20}O_6 N_2 = C_2H_5O_2C \cdot CH(COCH_3) \cdot C:(NH) \cdot C:(NH) \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Durch Zufügen von Acetessigester zur alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Cyan- $\beta$ -Imidopropionsäureester bei Gegenwart von etwas Na-Aethylat. Durch Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Acetessigesterlösung (TRAUBE, B. 31, 2942). — Nadelchen aus Benzol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Alkohol, sehr wenig in Wasser und Ligroin; löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe und geht hierbei in Diimidomethylacetyl-Cyclopentendicarbonsäuremonoäthylester (S. 434) über.

2) *Hydropromellithsäure*  $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$  s. *Hphv. Bd. II, S. 2068*.

**G. Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure**  $C_{12}H_{12}O_8 =$



**XVI. \*Säuren mit neun Atomen Sauerstoff (S. 867—870).**

**A. \*Säuren  $C_nH_{2n}O_9$  (S. 867).**

**I. \*Oktanheptol(2,3,4,5,6,7,8)-Säuren**  $C_8H_{16}O_9 = CH_2(OH)[CH(OH)]_6 \cdot CO_2H$ .

4) *Galaoktensäure*. B. Man versetzt die auf 100° abgekühlte Lösung von 10 g  $\alpha$ -Galaheptose in 10 cem Wasser mit 2 cem wasserfreier Blausäure und einem Tropfen Ammoniak und erwärmt das nach 24 Stunden ausgeschiedene, mit wenig eiskaltem Wasser verriebene und abgesogene Cyanhydrin (10 g) 12 Stunden mit 5 Thln Wasser auf 55° (FISCHER, A. 288, 148). Man kocht das entstandene Amid mit 14 g krystallisiertem  $Ba(OH)_2$  und 100 cem Wasser. — Zerfällt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in  $H_2O$  und Galaoktensäurelacton (s. u.). —  $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$  (über Schwefelsäure im Vacuum). Sehr feine Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Anhydrid, Galaoktensäurelacton  $C_8H_{14}O_8$ . B. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Galaoktensäure (FISCHER, A. 288, 148). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 220—223°. Löslich bei 20° in ca. 20 Thln. Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, recht leicht in heissem Wasser. Für die wässrige Lösung ist, bei  $c = 4,62$  und  $t = 20^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +64^\circ$ . Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Galaoktose.

**B. \*Säuren  $C_nH_{2n-2}O_9$  (S. 868).**

**I. \*Leukonsäure**  $C_6H_8O_9$  (S. 868). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, G. 24 I, 165.

**3. \*Carboxylgalactonsäure, Galaheptanpentoldisäure**  $C_7H_{12}O_9 = CO_2H \cdot (CH \cdot OH)_5 \cdot CO_2H$  (S. 869).

a) *\* $\alpha$ -Säure* (S. 869). Für die wässrige Lösung ist, bei  $c = 6,87$  und  $t = 20^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +15,1^\circ$  (FISCHER, A. 288, 155).

b)  *$\beta$ -Säure*. B. Bei der Oxydation von  $\beta$ -Galaheptonsäure (S. 435) mit  $HNO_3$  (FISCHER, A. 288, 155). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca \cdot C_7H_{10}O_9 + 2H_2O$ . Krystallpulver.

**(Zwischen C. und D.) Säuren  $C_nH_{2n-4}O_9$ .**

**I. Oxypropylentetracarbonsäure, 2,4-Dimethylsäure-Penten(2)-ol(4)-Disäure**  $C_7H_8O_9 = (CO_2H)_2C \cdot CH \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ .

Aethoxypropylentetracarbonsäuretetraäthylester  $C_{17}H_{26}O_9 = (CO_2C_2H_5)_2C \cdot CH \cdot C(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Das Natriumsalz entsteht bei 1—1½-stdg. Erwärmen auf 100° von Dinatriummalonsäureester, gelöst in Alkohol, mit  $CCl_4$  (ZELINSKY, DOROSCHIEWSKY, B. 27, 3374). — Oel. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Alkohol und Allentetracarbonsäuretetraäthylester (S. 446). —  $Na \cdot C_{17}H_{25}O_9$ . Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether.

**2.  $\alpha$ -Acetobutan-tetracarbonsäure, 3,4,5-Trimethylsäure-Heptanon(6)-Säure(I)**  
 $C_{10}H_{18}O_9 = CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .

Teträthylester  $C_{18}H_{38}O_9 = C_{10}H_{18}O_9(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumacetessigester und dem Aethylester der Acointsäure (S. 414) (RUEHMANN, BROWNING, Soc. 73, 729). — Hellgelbes Öl, mit grüner Fluorescenz.  $Kp_{10}$ : 222—223°.  $D_{20}^{20}$ : 1,1462.

**D. \* Säuren  $C_nH_{2n-10}O_9$  (S. 869).**

I. \* **Aconitoxalsäure** ist hier zu streichen; ihr \*Triäthylester ist der Lactontriäthylester der Oxaleitronensäure; vgl. S. 449 Z. 1 v. o.

**Ia.  $\alpha$ -Carboxyl- $\alpha'$ -Acetyl- $\beta\beta'$ -Diketoadipinsäure, 2,5-Dimethylsäure-Heptantrion(3,4,6)-Säure(I)**  $C_9H_8O_9 = (CO_2H)_2CH.CO.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$ .

$\alpha$ -Carboxäthyl- $\alpha'$ -Acetyl- $\beta\beta'$ -Diimido-Adipinsäurediäthylester  $C_{15}H_{22}O_7N_2 = (C_2H_5O_2C)_2CH.C:(NH).C:(NH).CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Cyan- $\beta'$ -Imidopropionsäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1226) und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, B. 31, 2943). — Derbe Krystalle aus verd. Alkohol. Schmelzp.: 93°.

**E. Säuren  $C_nH_{2n-12}O_9$ .**

**I. Cyclopenten(1)-on(3)-Tetracarbonsäure(1,4,5,5)**  $C_9H_8O_9 = \begin{matrix} (CO_2H)_2C.CH.CO_2H \\ | >CO \\ CO_2H.C:CH \end{matrix}$ .

Teträthylester  $C_{17}H_{22}O_9 = C_9H_8O_9(C_2H_5)_2$ . B. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Butylenpentacarbonsäurepentaäthylester (S. 450, Nr. 2, 1) bei 120° (BECKH, B. 31, 49). — Dickflüssiger, dunkelgelber Syrup von sauren Eigenschaften; selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar; addirt Brom; giebt in alkoholischer Lösung mit  $FeCl_3$  eine intensiv bordeauxrothe Färbung.

**2. Cyclohexen(1)-on(3)-Tetracarbonsäure(1,4,6,6)**  $C_{10}H_8O_9 = \begin{matrix} (CO_2H)_2C.CH_2.CH.CO_2H \\ | \\ CO_2H.C:CH.CO \end{matrix}$ .

Teträthylester  $C_{18}H_{24}O_9 = C_{10}H_8O_9(C_2H_5)_4$ . B. Aus Amylenpentacarbonsäurepentaäthylester (S. 450) und Natriumäthylat bei 120° (BECKH, B. 31, 51). — Dickflüssiger, gelber Syrup von sauren Eigenschaften; wird in alkoholischer Lösung von  $FeCl_3$  tief indigoblau gefärbt.

**XVII. \*Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff (S. 870—871).**

**3. \* Säuren  $C_9H_8O_{10}$  (S. 870).**

1) \* **Propargylpentacarbonsäure,  $\alpha\beta\beta$ -Tricarboxylglutarsäure, 2,3,3-Trimethylsäure-Pentandisäure**  $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H)_2$ . Pentamethylester  $C_{13}H_{18}O_{10} = C_9H_8O_{10}(CH_3)_5$ . B. Beim Eintragen unter Erwärmen von 54 g Brommalonsäuredimethylester in das Gemisch aus 5,1 g Natrium, gelöst in 50 g Holzgeist, und 52 g Aethylnitricarbonsäuretrimethylester (BISCHOFF, B. 29, 1742). — Tafeln (aus Benzol + absolutem Aether). Schmelzp.: 87—88°.  $Kp_{10}$ : 210—215°. Liefert beim Verseifen mit Salzsäure Tricarballysäure (S. 404).

\*Pentaäthylester  $C_{19}H_{28}O_{10} = C_9H_8O_{10}(C_2H_5)_5$  (S. 870). B. Analog dem Pentamethylester (BISCHOFF, B. 29, 1744). Aus Oxalisallylentetracarbonsäureester (S. 452) beim Destilliren unter Abspaltung von CO (WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, A. 297, 104). —  $Kp_{12}$ : 234°.

2) \* **Propanpentacarbonsäure, 2,3,4-Trimethylsäure-Pentandisäure**  $(CO_2H)_2CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$  (S. 870). \*Pentaäthylester  $C_{18}H_{28}O_{10} = C_9H_8O_{10}(C_2H_5)_5$  (S. 870). B. Aus Aethylnitricarbonsäureester (S. 414) und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUEHMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1012). —  $Kp_{10}$ : 223—225°.  $D_{27}^{27}$ : 1,1418.

3) **Oxaleitronensäure, 3,4-Dimethylsäure - Hexanon(2)-ol(4)-Disäure**  $CO_2H.CO.CH(CO_2H).C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .



Beim Stehen von 37 g Oxalessigsäurediäthylester mit einer Lösung von (20 g) Kaliumacetat in 20 cem Wasser (CLAISEN, HORT, B. 24, 124). — Die Natriumverbindung entsteht durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 2 Mol.-Gew. Oxalessigester (WISLICENUS, BECKH, A. 295, 349): C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Na + C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>Na + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. — Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniakoxalessigester beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Schmelzen (W., B., B. 28, 790; A. 295, 351). Analog entstehen die Aminalsäure (W., B.). — Oel. Kp<sub>30</sub>: 210° (unter geringer Zersetzung). Die alkoholische Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> tief dunkelroth gefärbt. Alkoholisches Kali erzeugt Aconitsäure, Essigsäure und Oxalsäure. — NH<sub>4</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>. Schmelzp.: 129°. — Na.C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>. — Ca(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Nadelchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. — Ba(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Nadelchen. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Pb.A<sub>2</sub>. Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. — Mit Ferrichlorid entsteht in Aether ein rothes Oel der Formel FeCl<sub>3</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>. Unlöslich in Benzol, CCl<sub>4</sub> und Petroleumäther, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol; dieses Oel giebt mit Wasser eine rothe feste Verbindung Fe(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>)<sub>3</sub> — das Eisensalz des Lactontriäthylesters [rothe, rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 163° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser] (MORRELL, CROFTS, Soc. 73, 348).

**6. \* Säuren C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub> (S. 871).**

2) *Butanpentacarbonsäure* CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> oder (CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

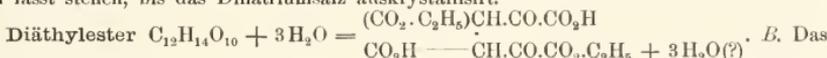
Pentaäthylester C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>. B. Aus Aconitsäureester und Malon säureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUEHMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1014). — Hellgelbes Oel. Kp<sub>12</sub>: 232—233°. D<sub>21</sub><sup>21</sup>: 1,0600.

**6a. Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-10</sub>O<sub>10</sub>.**

**I. Säuren C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>10</sub>.**

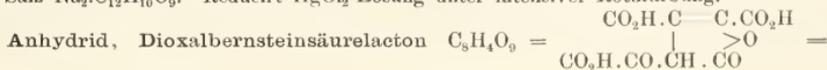
1) *Dioxalbernsteinsäure, 3,4-Dimethylsäure-Hexandiondisäure* CO<sub>2</sub>H.CO.  
CO<sub>2</sub>H.CO.

CH.CO<sub>2</sub>H · B. Das Dinatriumsalz des Teträthylesters entsteht beim Eintragen erst von CH.CO<sub>2</sub>H 80 g Oxalester, nach einigen Stunden von 43 g Bernsteinsäureester in bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (dargestellt aus 11,5 g Natrium) (WISLICENUS, BOECKLER, A. 285, 17). Mau lässt stehen, bis das Dinatriumsalz auskrystallisirt.



Natriumsalz entsteht bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. dioxalbernsteinsäurelactonestersaurem Natrium Na<sub>2</sub>.C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub> (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge von 20% (WISLICENUS, BOECKLER, A. 285, 31). Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Glänzende Rhomben (aus Wasser). Schmelzp.: 90—92°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin. Reducirt in Gegenwart von Natriumacetat HgCl<sub>2</sub>-Lösung unter intensiver Blutrothfärbung. Beim Erhitzen auf 120° entsteht das Anhydrid C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> (s. u.). — Ba.C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O (bei 105°). Krystallinisch.

Teträthylester C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. B. Siehe oben (W., B.). — Dickflüssig. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> tief braunroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in CO und Aethantetracarbonsäureester. — Na<sub>2</sub>.C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Salz Na.C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub> und beim Kochen mit Alkohol das Salz Na<sub>2</sub>.C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>. Reducirt HgCl<sub>2</sub>-Lösung unter intensiver Rothfärbung.



CO<sub>2</sub>H.C:C.CO<sub>2</sub>H  
| > O · — Diäthylester, Dioxalbernsteinsäurelactonestersäure  
CO<sub>2</sub>H.C(OH):C.CO

(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=C.CO<sub>2</sub>H  
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> = (CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CO.CH.CO  
| > O · B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von

Dinatrium-Dioxalbernsteinsäureteträthylester  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (s. S. 449) mit Alkohol (+ wenig Wasser), wie auch beim Stehen mit Wasser (WISLICENUS, BOECKLER, A. 285, 27). Aus dem Salz  $\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_9$  (s. u.) des Triäthylesters und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (W., B.). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—171° (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  tief braunroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Oxalsäure und Bernsteinsäure. —  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge das Salz  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$  (s. den Diäthylester S. 449).

Triäthylester des Anhydrids  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_9 = \text{C}_6\text{HO}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Neutralisiren der abgekühlten, wässrigen Lösung des Dinatriumdioxalbernsteinsäureteträthylesters (S. 449) mit verdünnter Schwefelsäure (WISLICENUS, BÜCKLER, A. 285, 21). Man lässt einige Stunden stehen und zerlegt das ausgeschiedene Salz durch verdünnte Schwefelsäure. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, löslich in verdünnten Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  rothbraun gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Oxalsäure und Bernsteinsäure. Mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht das Dinatriumsalz  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  des Dioxalbernsteinsäureteträthylesters (S. 449). Vereinigt sich mit tertiären Aminen zu Salzen (W., BECKH, A. 295, 362). —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_9$ . Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160° (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_9$ . Gelbe Krustallkrusten. Ziemlich schwer löslich in Wasser und in heissem Alkohol.

2) *Oxalyldimalonsäure, 2,5-Dimethylsäure-Hexadion(3,4)-Disäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Diimidooxalyl-Dimalonsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2 = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Erwärmen der Na-Verbindung des Diimidooxalyl-dimalonsäureäthylesters (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. NaOH in verdünnter, wässriger Lösung bis zum Umschlag der Farbe aus purpurroth in gelbroth, dann Ansäuern (W. TRAUBE, B. 31, 193). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Alkalien spalten beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  ab. Essigsäures Phenylhydrazin liefert braune Krystalle vom Schmelzp.: 210°.

Teträthylester der Diimidoäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Die Na-Verbindung dieses Esters entsteht beim Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung des Na-Malonsäurediäthylesters (T., B. 31, 192). — Na-Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{Na}_2$ . Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Erleidet beim Erwärmen mit Wasser partielle Verseifung zu dem Na-Salz  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{Na}_2$  (stark glänzende, braune Nadelchen), welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in eine gelbliche Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$  übergeht, die auch aus dem rothen Na-Salz durch Zersetzung mittels alkoholischer Salzsäure erhältlich ist. Ein Homologes dieser letzteren Substanz, eine Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$  (tiefgelbe Nadeln vom Schmelzp.: 150°) entsteht bei der Digestion des Na-Salzes  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{Na}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Alkohol.

2. Säuren  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_{10}$  (Butylenpentacarbonsäuren).

1) *3,4,4-Trimethylsäure-Hexen(2)-Disäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Pentaäthylester  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10} = \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ . B. Bei der Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Acethylnitricarbonsäureester in Gegenwart von Na-Aethylat (BECKH, B. 31, 47). — Stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel.  $\text{Kp}_{15}$ : 229—231°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ . Wird von Na-Aethylat in Cyclopentenontetracarbonsäureteträthylester (S. 448) übergeführt.

2) *2,3,4-Trimethylsäure-Hexen(4)-Disäure* (?)  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Pentaäthylester  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10} = \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natriumäthylnitricarbonsäuretriäthylester, vertheilt in Aether, mit einer ätherischen Lösung von Acetylnitricarbonsäurediäthylester (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 21). — Oel. Destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt.

3. Amylenpentacarbonsäure, 3,4,4-Trimethylsäure-Hepten(2)-Disäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Pentaäthylester  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{10} = \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ . B. Aus Chlorfumarsäureester und Natriumcarboxylglutarsäureester in Gegenwart von Na-Aethylat (BECKH, B. 31, 50). — Gelbliches schweres Oel.  $\text{Kp}_{15}$ : 240—250°.

**4. Methylenbisacetondicarbonensäure, 4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure**  $C_{11}H_{12}O_{10} = CH_2[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$ . Teträthylester  $C_{19}H_{20}O_{10} = C_{11}H_8O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 15 g Formaldehydlösung von 40% (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 354). — Seideglänzende Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in  $CHCl_3$ , Benzol und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) (Hptw. Bd. III, S. 111).

**5. Aethylidenbisacetondicarbonensäure, 5-Methyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure**  $C_{12}H_{14}O_{10} = CH_3.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$ . Teträthylester  $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{12}H_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von einigen Tropfen Diäthylamin in das Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 8,8 g Acetaldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 356). Man lässt 12 Stunden stehen. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, leicht in Aether und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (Hptw. Bd. I, S. 1012 Nr. 4, 1 u. Spl. dazu).

**6. Isobutylylidenbisacetondicarbonensäure, 5-Methoxyäthyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure**  $C_{14}H_{18}O_{10} = (CH_3)_2CH.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$ . Teträthylester  $C_{22}H_{24}O_{10} = C_{14}H_{14}O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 14,3 g reinem Isobutyraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 357). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ , Benzol und heissem Alkohol.

**7. Isovalerylylidenbisacetondicarbonensäure, 5<sup>2</sup>-Methoxy-5-Propyl-4,6-Dimethylsäure-Nonandion(3,7)-Disäure**  $C_{15}H_{20}O_{10} = (CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$ . Teträthylester  $C_{23}H_{26}O_{10} = C_{15}H_{16}O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 17 g reinem Isovaleraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 358). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und heissem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methyl-5-Methoxypropylcyclohexen(1)-on(3) (Spl. zu Bd. I, S. 1014).

**8. Oenanthylidenbisacetondicarbonensäure**  $C_{17}H_{24}O_{10} = C_6H_{13}.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$ . Teträthylester  $C_{25}H_{26}O_{10} = C_{17}H_{20}O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester und 23 g reinem Oenanthol (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 359). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3) (Spl. zu Bd. I, S. 1014).

### 6b. Säuren $C_{10}H_{10}O_{10}$ .

1) *Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,1,4,4)*  $CO.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CO$ .

Teträthylester  $C_{18}H_{24}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$ . *B.* Aus Natrium-Succinylbernsteinsäureester (S. 422) und Chlorameisensäureester (KISHNER, *Z.* 25, 129). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ .  $FeCl_3$  bewirkt keine Färbung. Durch Natriumäthylat wird Succinylbernsteinsäure regeneriert. Auch Phenylhydrazin bewirkt dieselbe Spaltung. Brom erzeugt den Ester  $C_{10}H_2O_6(C_2H_5)_4$ .

2) *Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,3,4,6)* s. Hptw. Bd. II, S. 2094 u. Spl. dazu.

## XVIII. \* Säuren mit elf Atomen Sauerstoff (S. 872).

**3.  $\alpha'$ -Dicarboxylcitronensäure, 2,3,4-Trimethylsäure-Pentanol(3)-Disäure**  $C_8H_8O_{11} = (CO_2H)_2CH.C(OH)(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ .

Methyläthersäure  $C_9H_{10}O_{11} = (CO_2H)_2CH.C(O.CH_3)(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . *B.* Aus ihrem Pentamethylester (s. u.) durch 2 $\frac{9}{10}$ ige Natronlauge (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* 306, 32). — Sehr kleine Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 180—185° (unter Zersetzung). In Wasser und Alkohol leicht löslich. —  $Ag_5C_9H_5O_{11}$ . Amorphes Pulver. In Wasser unlöslich. Verpufft. —  $Ba_5(C_9H_5O_{11})_2$ . Weisser Niederschlag.

Pentamethylester der Methyläthersäure  $C_{14}H_{20}O_{11} = C_9H_5O_{11}(CH_3)_5$ . *B.* Aus Dichlorglykolsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 551) und Natriummalonsäuremethylester durch längeres Kochen in Aether:  $CH_2O.CO.CCl_2.OCH_3 + 4NaHC(CO_2CH_3)_2 = CH_2O.CO.C[CNa(CO_2CH_3)_2].OCH_3 + 2CH_2(CO_2CH_3)_2 + 2NaCl$  (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* 306, 28). — Farblose, asymmetrische (HINTZE, MONKE) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. In Benzol und heissem Alkohol leicht löslich; in überschmolzenem Zustand mit Aether mischbar, krystallinisch in Aether schwer löslich. Verdünnte Alkalien lösen unter Wärmeentwicklung mit tieforanger Farbe. Säuren fällen den unveränderten Ester. —  $Na_5C_{14}H_{18}O_{11}$ . Orangegelbes, amorphes Pulver. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Wird durch  $CO_2$  nicht verändert.

#### 4. *αα'*-Dimethyl-*αα'*-Dicarboxylcitronensäure, 2,4-Dimethyl-2,3,4-Trimethylsäure-Pentanol(3)-Disäure $C_{16}H_{12}O_{11} = (CO_2H)_2C(CH_3).C(OH)(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

Pentamethylester der Methyläthersäure  $C_{16}H_{24}O_{11} = CH_3.C(CO_2CH_3)_2.C(O.CH_3)(CO_2CH_3).C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des Methyläthers des Dicarboxylcitronensäurepentamethylesters (s. o.) mit  $CH_3J$  auf 100° (ANSCHÜTZ, CLARKE, *A.* 306, 38). — Kleine, weisse Krystalle, aus Methylalkohol. Schmelzp.: 100°. In Wasser unlöslich. Färbt sich nicht mit Alkalien.

#### 5. Oxalisoallylentetracarbonsäure, 3,4,4-Trimethylsäure-Hexanon(2)-Disäure $C_9H_8O_{11} = CO_2H.CO.CH(CO_2H).C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . Pentaäthylester $C_{19}H_{28}O_{11} = C_9H_8O_{11}(C_2H_5)_5$ .

*B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des 4,5-Diketopentamethylen-1,2,3-Tricarbonsäureesters (S. 446) aus 1 Mol.-Gew. Oxalester, 1 Mol.-Gew. Isoallylentetracarbonsäureester (S. 440) (ätherische Suspension) und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (trocken) (WISLICIENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* 297, 104). — Nicht destillierbares Oel. Zerfällt bei der Destillation in CO und Propargylpentacarbonsäureester (S. 448).

### XIX. \*Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff (S. 871—872).

Aethanhexacarbonsäure, Tetramethylsäure-Butandisäure  $C_8H_6O_{12} = (CO_2H)_3C.C(CO_2H)_3$ . Hexaäthylester  $C_{20}H_{30}O_{12} = C_8O_{12}(C_2H_5)_6$ . *B.* Entsteht neben Malonsäureester bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Methantricarbonsäureesters (MULLIKEN, *Ann.* 15, 527). — Schmelzp.: 101°. Beim Behandeln mit conc. Kalilauge entsteht s-Aethantetracarbonsäure (S. 439).

2,3,3,4-Tetramethylsäure-Pentandisäure  $C_9H_8O_{12} = (CO_2H)_2CH.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H)_3$ . Hexamethylester  $C_{12}H_{20}O_{12} = C_9H_8O_{12}(CH_3)_6$ . *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester (BISCHOFF, *B.* 29, 1279). Entsteht neben Dicarbin-tetracarbonsäuretetramethylester aus 131 g Acetyltetracarbonsäuretetramethylester, 160 g Brommalonsäuredimethylester und 11,5 g Natrium, gelöst in 110 g Holzgeist (BISCHOFF, *B.* 29, 1746). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 136°.  $Kp_{26}$ : 250—255°. Beim Verseifen mit Salzsäure entstehen  $CO_2$  und Tricarbaldehydsäure (S. 404). Schwer löslich.

Hexaäthylester  $C_{21}H_{38}O_{12} = C_9H_8O_{12}(C_2H_5)_6$ . *B.* Aus Malonsäureester und Dicarbin-tetracarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1013). — Sehr zähes, gelbes Oel.  $Kp_{25}$ : 246°.

3. \*Dimalonylmaleinsäure (S. 872) und ihre Ester sind zu streichen; vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 75, 955.

### XX. \*Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff (S. 872—873).

Oxymethenyltrimalonsäure  $C_{10}H_{10}O_{13} = OH.C[CH(CO_2H)_2]_3$ . Hexamethylester  $C_{16}H_{22}O_{13} = C_{10}H_{10}O_{13}(CH_3)_6$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Natriummalonsäuremethylester mit 1 Mol.-Gew.  $CCl_4$  und 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat, gelöst in Holz-

geist (ZELINSKY, PORCHUNOW, *B.* 28, 2946). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 136° bis 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Holzgeist, Benzol und Eisessig.

## XXV. \*Schwefelderivate der Säuren (S. 873—906).

### A. \*Thiosäuren (S. 873—900).

#### I. \*Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (S. 873—877).

**2. \* Thioessigsäure**  $C_2H_3OS = CH_3.COSH$  (S. 874). *Darst.* {300 g  $P_2S_5$  und 108 g Eisessig werden} in einen Kolben, der 100 Thle. Glasstücke enthält (TARUGI, *G.* 25 I, 271) {gebracht und erhitzt, bis die Reaction eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure durch die frei werdende Wärme von selbst überdestillirt (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278)}. Man destillirt ein Gemenge von 300 g gepulvertem  $P_2S_5$ , 150 g Glasscherben und 300 g Eisessig (SCHIFF, *B.* 28, 1205). — Lässt sich vorthellhaft zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Aminen verwenden (PAWLEWSKY, *B.* 31, 661).

*Salze:* TARUGI, *G.* 25 I, 341; 27 I, 316; 27 II, 153).  $Cd.\bar{A}_2$ , Niederschlag. — Aus einer Sublimatlösung wird durch Thiacetsäure sofort  $HgCl_2 + 2HgS$  gefällt. Beim Eintragen von Thiacetsäure in eine kalte, alkoholische Lösung von Quecksilberoxydacetat fällt ein Gemenge der Salze  $Hg.\bar{A}_2$  (perlmutterglänzende Krystalle aus  $CHCl_3$ ) und  $Hg.\bar{A}_2 + HgO$  (orangerothes Pulver, unlöslich in  $CHCl_3$ ) nieder. — \* $Pb.\bar{A}_2$ , Niederschlag. Krystallirt (aus heissem Wasser) in seideglänzenden Kryställchen. — Bei der Einwirkung auf  $AsCl_3$  unter Neutralisirung der gebildeten Salzsäure bei niedriger Temperatur bildet sich ein gelbliches Oel [ $(CH_3.CO.S)_2AsCl?$ ], das sich bei 5° unter Bildung von Schwefelarsen zersetzt. — Wismuthsalze:  $Bi(CH_3COS)_3$ . Prismatische Krystalle (Schmelzpunkt: 85°), durch Verdunsten einer Lösung von Wismuthhydroxyd in Thioessigsäure; wird durch wenig Wasser in  $(CH_3COS)_3BiS$  (rothes Pulver), durch viel siedendes Wasser in  $CH_3COS.BiS$  (dunkles Pulver) verwandelt. —  $CH_3.COS.BiSO_4$ . —  $(CH_3COS)_3BiSO_4$ . Aus  $(CH_3COS)_3BiS$  und  $H_2SO_4$ . —  $CH_3COS.BiJ_2$ . Aus Wismuththioacetat und Jod. —  $(CH_3COS)_2BiJ$ . Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Wismuthkaliumjodid in jodhaltigem  $CS_2$ . —  $Cu.\bar{A}_2$ . Rothe Flocken, erhalten durch Versetzen von  $CuSO_4$  mit Thioessigsäure und Entfernen des Anfangs gebildeten Niederschlages.

\*{Anhydrid}, Acetylsulfid  $C_2H_3O_2S = CH_3CO.S.CO.CH_3$  (S. 875). *B.* Durch Erhitzen von Wismuththioacetat (TARUGI, *G.* 27 I, 322). Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Arsenite (T., *G.* 27 II, 157). —  $Kp$ : 119—120°.

\*Acetyldisulfid  $C_2H_3O_2S_2 = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3$  (S. 875). Additionsproduct  $(CH_3.COS)_2As_2S_3$  aus Acetyldisulfid und Arsentrisulfid. *B.* Durch Einwirkung der Componenten auf einander. Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Arsenite in Gegenwart von Jod (TARUGI, *G.* 27 II, 157). — Dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CS_2$ . Verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste Verbindung von gleicher Zusammensetzung. Zersetzt sich mit siedendem Wasser in Essigsäure und  $As_2S_3$ . Liefert mit  $NH_3$  in der Kälte die Verbindung  $(CH_3COS)_2As_2S_3(NH_2)_2$  (hellgelbes, schwer lösliches Pulver), die durch Einwirkung von salpetriger Säure in einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $(CH_3.COS)_2As_2S_3(OH)_2$  übergeht. Analoge Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Aminen.

\*Aethenyltrisulfid  $[C_2H_3S_3]_2$  (S. 875). *B.* Entsteht auch bei der Einwirkung von  $HBr$ -Dämpfen auf Thioessigsäure (CANDIANI, *G.* 25 I, 82). — Brechungsvermögen: CANDIANI.

#### 5. \* Thetinkörper $C_nH_{2n+2}O_3S = (OH)S(C_nH_{2n+1})_2.C_nH_{2n}.CO_2H$ (S. 876—877).

\*Dimethylthetin  $C_6H_{14}O_3S = OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$  (S. 876). Elektrisches Leitvermögen: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] 6 II, 210. Affinitätsconstante: C., R., *R. A. L.* [5] 6 II, 220. Bei der Einwirkung von Brom auf das Bromid fällt ein öliges Perbromid aus, welches durch Erwärmen mit Wasser in Dimethyl-Dibrommethylsulfonbromid übergeht (STRÖMHOLM, *B.* 32, 2910). —  $(CH_3)_2SCl(CH_2.CO_2H) + 2HgCl_2$ . Rhomboëder. Schmelzp.: 128°. —  $(CH_3)_2SCl(CH_2.CO_2HgCl) + 2HgCl_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 130° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2289, 2294).

Diäthylthetin  $C_8H_{18}O_3S = OH.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$ . Elektrisches Leitvermögen der Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] 6 II, 210. —  $(C_2H_5)_2SCl(CH_2.CO_2H) + 6HgCl_2$  (STR.).

Methyläthylthetin. Bromid  $C_7H_{16}O_3S.BrS = Br.S(CH_3)(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus Bromessigsäure und  $CH_3.S.C_2H_5$  (CARRARA, *G.* 23 I, 496). Sehr zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 84° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether. —  $C_6H_{14}O_3SCl + 6HgCl_2$  (STRÖM-

HOLM). —  $(C_6H_{11}O_2S_2Cl)_2.PtCl_4$ . Trimetrische (BILLOWS, *G.* 23 I, 498) Krystalle. Schmelzpt.:  $167^\circ$  (unter Zersetzung).

Dimethyl- $\alpha$ -Propionylthetin  $C_5H_{12}O_3S = (OHS(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2H)$ . Das aus dem Bromid durch  $Ag_2O$  abgeschiedene freie Thetin  $C_5H_{10}O_2S$  ist sehr zerfliesslich und reagiert neutral. Elektrisches Leitvermögen der Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] 6 II, 211. Affinitätsconstante: C., *R. A. L.* [5] 6 II, 222.

Bromid  $C_5H_{11}O_2SBr = Br.S(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $S(CH_2)_2$  (CARRARA, *G.* 23 I, 502). Sehr zerfliessliche Tafeln. Schmelzpt.:  $84-85^\circ$  (unter Zersetzung). —  $(C_5H_{11}O_2S_2Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ . Monokline (BILLOWS, *G.* 23 I, 505) Tafeln. Schmelzpt.:  $105-106^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethyl- $\beta$ -Propionylthetin  $C_5H_{12}O_3S = OH.S(CH_2)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . Elektrisches Leitvermögen der Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] 6 II, 212. Affinitätsconstante: C., *R. A. L.* [5] 6 II, 222.

Bromid  $C_5H_{11}O_2SBr = Br.S(CH_2)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Brompropionsäure und  $(CH_2)_2S$  (CARRARA, *G.* 23 I, 506). Nadelchen. Schmelzpt.:  $115^\circ$  (unter Zersetzung). —  $(C_5H_{11}O_2S_2Cl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe, trikline (B., *G.* 23 I, 508) Nadeln. Schmelzpt.:  $184^\circ$ .

## 6. Thetinkörper des Diäthylendisulfids $C_nH_{2n}O_3S_2 = S < \begin{matrix} CH_2, CH_2 \\ CH_2, CH_2 \end{matrix} > S < \begin{matrix} OH \\ C_nH_{2n}.CO_2H \end{matrix}$

Diäthylendisulfthetin  $C_6H_{10}O_3S_2 = S < \begin{matrix} CH_2, CH_2 \\ CH_2, CH_2 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > C_2H_5$ . B. Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Bromids  $C_6H_{11}O_3S_2Br$  (s. u.) mit  $Ag_2O$  (STRÖMHOLM, *B.* 32, 2898). — Nadeln aus Wasser oder Alkohol, die 2 Mol.  $H_2O$  enthalten, welches sie im Vacuum, sowie unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und beim Vermischen mit wasserfreier Substanz auch im gewöhnlichen Exsiccator abgeben. Das wasserfreie Thetin bildet atlasglänzende Schuppen, die sich oberhalb  $130^\circ$  zersetzen und, rasch erhitzt, gegen  $145^\circ$  wegkochen; sehr hyroskopisch. Vereintigt sich mit Säuren zu Salzen  $C_6H_9S_2(Ac).CH_2.CO_2H$ . Durch Eindampfen mit Kalilauge entsteht Vinylthioäthylenthioglykolsäure  $C_6H_{10}O_3S_2$  (S. 456). Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung des Bromids entsteht Oxydiäthylendisulfidthetinbromid (s. S. 455); durch mehr Brom entsteht ein Perbromid, das beim Erwärmen mit Wasser in Oxydiäthylendisulfidbromomethylensulfidbromid  $OSC_4H_8S(CHBr)_2.Br$  übergeht.

Salze: STRÖMHOLM, *B.* 32, 2897. Fluorid  $C_6H_{11}O_3S_2F + 2(?)H_2O = S < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} >$

$CH_2 > S < \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ F \end{matrix} > + 2(?)H_2O$ . Krystalle, die bei  $80^\circ$  1 Mol.  $H_2O$  abgeben und bei

$136^\circ$  unter Aufkochen schmelzen; leicht löslich. — Chlorid  $C_6H_{11}O_3S_2Cl = S < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} >$

$CH_2 > S < \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ Cl \end{matrix} >$ . Schmelzpt.:  $167^\circ$  unter Zersetzung. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Cl)_2Ca + 5H_2O$ .

Wird bei  $70^\circ$  wasserfrei. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Cl)HgCl + 3HgCl_2$ . Schmelzpt.:  $180^\circ$  (STR., *B.* 31, 2290). —  $C_6H_{11}O_3S_2Cl.PtCl_4$ . Amorpher gelber Niederschlag; leicht löslich in Natronlauge

—  $(C_6H_{10}O_3S_2Cl)_2Ca.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbrothe Krystalle, die im Exsiccator  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  abgeben und sich von  $145^\circ$  ab zersetzen. —  $C_6H_{10}O_3S_2.PtCl_3$ . Gelbe, krystallinische Krusten. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Cl.K)_2.PtCl_2$ . Braungelbe, leicht lösliche Masse. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Cl)_2Ca.PtCl_2 + 4H_2O$ . Rother Krystalle, die bei  $110^\circ$  unter geringer Zersetzung wasserfrei werden.

— Bromid  $C_6H_{11}O_3S_2Br = S < \begin{matrix} CH_2, CH_2 \\ CH_2, CH_2 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ Br \end{matrix} >$ . B. Durch Erwärmen äqui-

valenter Mengen Diäthylendisulfid und Bromessigsäure. Prismen, die, langsam erhitzt, bei  $159^\circ$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen und sich wenige Grade höher zersetzen. Leicht löslich in heissem Wasser, löslich in 7–8 Thln. kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Diäthylendisulfid und Bromessigsäure. Die Alkalisalze des Bromids sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus den eingeeengten Lösungen krystallisiert Thetin aus. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Br)_2Ca + 5H_2O$ . Wasserhelle, schiefe Blätter, die an der Luft rasch verwittern. —  $(C_6H_{10}O_3S_2Br)_2Ba + 4H_2O$ . Luftbeständig; wird bei  $70^\circ$  wasserfrei. — Thetin-Salz des Bromids  $(C_4H_8S_2.CH_2.CO_2)_2HBr$ . B. Aus äquivalenten Mengen Thetin und Thetinbromid. Krystalle. Schmelz-

punkt:  $179^\circ$  unter Zersetzung. Löst  $CaCO_3$  auf. — Jodid  $C_6H_{11}O_3S_2J = S < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} >$

$CH_2 > S < \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ J \end{matrix} >$ . Schiefwinklige Prismen. Schmelzpt.:  $130^\circ$ . —  $(C_6H_{10}O_3S_2J)_2Ba +$

$4H_2O$ . — Nitrat  $C_6H_{11}O_3NS_2 + H_2O = S < \begin{matrix} CH_2, CH_2 \\ CH_2, CH_2 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ O.NO_2 \end{matrix} > + H_2O$ . Blätter.

Schmilzt wasserhaltig bei  $109^\circ$ , wasserfrei bei  $130^\circ$  unter Gasentwicklung. —  $C_6H_{10}O_3NS_2Ag$ .

Verfilzte Nadeln. — Bisulfat  $C_6H_{12}O_6S_3 = S \begin{matrix} \diagup CH_2, CH_2 \\ \diagdown CH_2, CH_2 \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup CH_2, CO_2H \\ \diagdown O, SO_2, OH \end{matrix}$ . Krystalle. Sehr leicht löslich. — Acetat  $C_6H_{14}O_4S_2 + \frac{1}{2}H_2O = SC_4H_6S \begin{matrix} \diagup CH_2, CH_2 \\ \diagdown O, CO, CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_2, CO_2H \\ \diagdown O, CO, CH_3 \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen, die wasserfrei bei 116—117° schmelzen und von Wasser zerlegt werden. — Trichloracetat  $C_6H_{11}O_4Cl_3S_2 = S \begin{matrix} \diagup CH_2, CH_2 \\ \diagdown CH_2, CH_2 \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup CH_2, CO_2H \\ \diagdown O, CO, CCl_3 \end{matrix}$ . Porzellanähnliche Masse. Schmelzpunkt: 91° unter Aufschäumen. —  $(C_6H_{10}O_4Cl_3S_2)_2Ba + 5H_2O$ . Prismen. — Pikrat  $C_{12}H_{13}O_9N_3S_2 = SC_4H_6S \begin{matrix} \diagup CH_2, CO_2H \\ \diagdown O, C_6H_4(NO_2)_3 \end{matrix}$ . Gelbe Nadelbüschel. Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Wasser.

Oxydiäthylendisulfidthetin  $C_6H_{10}O_3S_2 + H_2O = OS \begin{matrix} \diagup CH_2, CH_2 \\ \diagdown CH_2, CH_2 \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{matrix} CO + H_2O$ . B. Aus seinem Bromid (s. u.) und  $Ag_2O$  (STRÖMHOLOM, B. 32, 2908). — Blätter. Schmelzp.: 133° unter Zersetzung. In Wasser viel leichter, in Alkohol viel schwerer löslich, als Diäthylendisulfidthetin. —  $OS[CH_2, CH_2)_2SCL.CH_2.CO_2.HgCl + 2HgCl_2$ . Schmelzp.: 180° (STR., B. 31, 2290). —  $(C_6H_{11}O_3S_2Cl)_2PtCl_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Rothgelbe, zu Rosetten vereinigte Prismen, die im Exsiccator 3 Mol.  $H_2O$ , den Rest des Wassers bei 110° abgeben. — Bromid  $C_6H_{11}O_3S_2Br = OS \begin{matrix} \diagup CH_2, CH_2 \\ \diagdown CH_2, CH_2 \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup CH_2, CO_2H \\ \diagdown Br \end{matrix}$ . B. Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf ihr Wasser gelöstes Diäthylendisulfidthetinbromid (S. 454) (STR., B. 32, 2909). Rechtwinklige Tafeln. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Wasser.

## 2. \*Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (S. 877—897).

### I. \*Derivate der Kohlensäure $CH_2O_3$ (S. 877—889).

\* Kohlenoxysulfid  $COS$  (S. 877). B. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von  $CS_2$  und  $CO$  (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, B. 30, 138). — Geschwindigkeit der Hydrolyse in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Säuren, Salzen und organischen Stoffen: BUCHBOECK, Ph. Ch. 23, 123. Wird von salzsaurer Kupferchloridlösung allmählich in  $CO_2$  übergeführt unter Bildung von  $Cu_2S$  (BERTHELOT, A. ch. [7] 14, 205).

\* Schwefelkohlenstoff  $CS_2$  (S. 878—881). Kp: 46,2° (ARCTOWSKI, Z. a. Ch. 6, 258).  $D^{25}$ : 1,25958 (LINEBERGER, Am. 18, 444). 1000 ccm  $CS_2$  nehmen 9,61 ccm Wasser auf. 1000 ccm Wasser lösen 1,74 ccm  $CS_2$  (HERZ, B. 31, 2670). Gegenseitige Löslichkeit von  $CS_2$  und Methylalkohol: ROTHMUND, Ph. Ch. 26, 457. Absorptionsspectrum: SPRING, R. 16, 1. Molekulare Verbrennungswärme: BERTHELOT, A. ch. [6] 28, 138. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309. Dielektricitätsconstanten zwischen +20° und —200°: DEWAR, FLEMING, C. 1897 II, 564. — Bevor der Schwefelkohlenstoff sich entflammt, unterliegt er an der Luft einer langsamen Verbrennung unter Phosphorescenz; er besitzt daher keinen scharfen Entzündungspunkt (DIXON, RUSSELL, Soc. 75, 600). Beim Durchleiten durch ein auf 400° erhitztes Rohr erleidet er keine Veränderung (D., R.). Bei der Zersetzung von Schwefelkohlenstoff durch den elektrischen Strom entsteht Tricarbondisulfid  $C_3S_2$  (S. 456). Schwefelkohlenstoff liefert, im Gemisch mit  $H$  bezw.  $CO$  der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt, Kohlenstoffmonosulfid (S. 456) neben  $H_2S$  bezw.  $COS$  (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, B. 30, 138). Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen in Gegenwart von Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Kohlenoxyd: B., C. r. 124, 528; 129, 133. Liefert durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von  $AlCl_3$  Tetrachlorkohlenstoff (MOUNEYRAT, Bl. [3] 19, 262).  $N_2H_4$  erzeugt in der Kälte das Hydrazinsalz der Dithiocarbaminsäure  $SH.CS.NH.NH_2$ . Beim Kochen mit Hydrazin und alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz des Thiobiazoldithiols  $K_2C_2HN_2S_3$  (s. Spl. zu Bd. I, S. 1483).

Forensischer Nachweis: MELZER, Fr. 37, 346. — Bestimmung von Schwefelkohlenstoff: SCHMITZ-DUMONT (Ch. Z. 21, 487, 510) bestimmt den  $CS_2$  in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit alkoholischer, 5%iger Silbernitratlösung und Anilin auf 50—60°, Absaugen des entstandenen Schwefelsilbers, welchem etwas metallisches Silber beigeemengt ist und Ueberführung des im Niederschlag enthaltenen Schwefels in  $BaSO_4$ , welches letzteres zur Wägung gelangt. Quantitative Bestimmung durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (Bildung von Ammoniumdithiocarbamat bezw. Ammoniumrhodanid), darauf folgende Zersetzung mit titrierter ammoniakalischer Zinklösung und Rücktitration des überschüssigen, nicht in Schwefelzink verwandelten Zinks: GOLDBERG, Z. Ang. 1899, 75.

Additionsproducte des Schwefelkohlenstoffs. Verbindung  $(AlBr_3.C_2H_5Br)_2.CS_2$ . B. Durch längere Digestion der Componenten (KONOWALOW, Ж. 30, 12; C. 1898 II. 362). Oel. Giebt mit Wasser Dithiolkohlensäurediäthylester. — Verbindung  $AlBr_3.C_2H_4Br_2$ .

CS<sub>2</sub> (K.). Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (unter Zersetzung). Giebt mit Wasser Dithiokohlensäureäthylenester.

Verbindung C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Durch Erwärmen von Fe(OH)<sub>3</sub> mit conc. wässerigem Ammoniak und CS<sub>2</sub> (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 383). — Schwarze Prismen mit violetttem Flächenschimmer. Löslich in Wasser mit dunkelweinstöcher Farbe. Unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich an der Luft unter Erglühen.

Verbindung C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. B. Bei kurzem Erwärmen von frisch gefälltem Co(OH)<sub>2</sub> mit conc., wässerigem Ammoniak und CS<sub>2</sub> (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 379). — Schwarze, diamantglänzende Rhomboëder. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe. Säuren scheiden sofort S ab. Unzersetzt löslich in kalter Natronlauge; bei längerem Kochen damit entweicht alles NH<sub>3</sub>.

Verbindung C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. B. Durch Erwärmen von Ni(OH)<sub>2</sub> mit conc. NH<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub> (WIEDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 382). — Rubinrothe Nadeln. Zersetzt sich an der Luft. Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge.

\* Kohlenstoffmonosulfid CS (S. 881, Z. 3 v. o.). B. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von CS<sub>2</sub> mit H oder CO neben H<sub>2</sub>S bezw. COS (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 138).

Tricarbondisulfid C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. B. Man zersetzt absolut trockene CS<sub>2</sub>-Dämpfe in einem Kolben durch elektrisches Bogenlicht (v. LENGYEL, *B.* **26**, 2963). — Tiefrothe Flüssigkeit. Kp: 60—70° (im Vacuum, unter partieller Polymerisation). D: 1,27389. Geht beim Erhitzen an der Luft oder beim Aufbewahren in eine polymere Form über. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub> und Benzol. Liefert ein Hexabromid. Wirkt äusserst heftig auf die Schleimhäute.

Polymeres Tricarbondisulfid (C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. B. Aus Tricarbondisulfid beim Erwärmen oder beim Aufbewahren (v. LENGYEL). — Schwarze, harte Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. v. Löst sich mit schwarzer Farbe in Kalilauge.

Tricarbondisulfidhexabromid C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>. B. Aus C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, gelöst in CS<sub>2</sub>, und Brom (v. LENGYEL). — Gelb. Schwer löslich in CHCl<sub>3</sub> u. s. v.

\* Monothiokohlensäure und Dithiokohlensäure (S. 881—887).

3) \* *Dithiocarbonsäure-Monoalkylester, Xanthogensäuren, Thionthiol-kohlensäureester* RO.CS.SH (S. 883). Bildungsgeschwindigkeit der xanthogensauren Alkalien: MORO, *G.* **26** I, 495.

Aethylxanthogensäure-1-Amylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.CS.S.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. [α]<sub>D</sub>: + 15,02°.

D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0184 (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1780).

1-Amylxanthogensäure-Aethylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub>' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O.CS.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. [α]<sub>D</sub>: + 6,32°.

D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0167 (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1781).

4) \* *Carbonyldithiosäureester, Dithiokohlensäureester* CO(SR)<sub>2</sub> (S. 886).

\* Diäthylester C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> = CO(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 887). B. Durch Zersetzung der Verbindung (AlBr<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br)<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> (S. 455, Z. 2 v. u.) mit Wasser (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 21; *C.* **1898** II, 362).

\* Aethylenester C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> = CO <  $\begin{matrix} \text{S.CH}_2 \\ \text{S.CH}_2 \end{matrix}$  (S. 887). B. Aus der Verbindung AlBr<sub>3</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.CS<sub>2</sub> (s. Z. 1 v. o.) durch Zersetzung mit Wasser (KONOWALOW, *Ж.* **30**, 16; *C.* **1898** II, 362). — Schmelzp.: 33—34°.

\* Trithiokohlensäure CH<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = CS(SH)<sub>2</sub> (S. 887). Metall-Ammoniaksalze: K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **14**, 263.

\* Thiofosgen, Chlorschwefelkohlenstoff CSCL<sub>2</sub> (S. 889). Brechungsvermögen n<sub>D</sub>: 1,54424 (CARRARA, *G.* **23** II, 15).

S. 889, Z. 17 v. o. statt: „Kerp“ lies: „Kern“.

Perbrommethyltrisulfid C<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>S<sub>3</sub> s. *Hptw.* Bd. I, S. 356 und *Spl. daz.*

2. \* *Derivate der Glykolsäure* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (S. 889—893).

S. 891, Z. 11 v. o. statt: „Bl. 13, 444“ lies: „Bl. 23, 444“.

Vinylthioäthylthioglykolsäure (Sulfurancarbonsäure) C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>:CH.S.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Durch Eindampfen von Diäthylendisulfidthetin (S. 454) mit Kalilauge (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2905). — Oel, von unangenehmem Geruch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; nicht unzersetzt destillierbar. — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.K. Amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure werden, neben der öligen Säure, in Aether schwer lösliche Krystalle erhalten, welche sich aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp.: 122° abscheiden und vielleicht eine polymere Sulfurancarbonsäure sind. — (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Ba. Amorph.

Methylsulfoessigsäure  $C_3H_6O_4S = CH_3.SO_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Methylsulfoäthanol (*S.* 128) mit Chromsäuregemisch (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1131). — Beim Erhitzen entsteht Dimethylsulfon. —  $Ba(C_3H_5O_4S)_2$ . Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

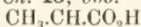
\* **Thiodiglykolsäure**  $C_4H_6O_4S = S(CH_2.CO_2H)_2$  (*S.* 892). *Darst.* Man löst 45 g NaOH in Wasser zu 100 ccm, sättigt die Hälfte der Lösung mit  $H_2S$  und giesst sie gleichzeitig mit der anderen Hälfte der Lösung in eine Natriummonochloracetatlösung (dargestellt durch Eingiessen der auf  $35^\circ$  erwärmten Lösung von 145 g Krystallsoda in 50 g Wasser zu 95 g Monochloressigsäure) (LOVÉN, *B.* 27, 3059). Nach 3 Stunden versetzt man vorsichtig mit 110 g Vitriolöl, filtrirt die warme Lösung und lässt 6 Stunden lang stehen. Der abgesaugte Niederschlag wird aus heissem Wasser (50 g Wasser auf 75 g rohe Säure) umkrystallisiert. Die bis auf 270 g eingeeugte und noch  $40^\circ$  warme Mutterlauge wird durch rasches Absaugen von NaCl und  $NaHSO_4$  getrennt. — Elektrisches Leitungsvermögen: *L., Ph. Ch.* 13, 551.

\* **Sulfondiessigsäure**  $C_4H_6O_6S = SO_2(CH_2.CO_2H)_2$  (*S.* 893). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* 13, 557.

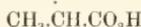
### 3. \* Derivate der Säuren $C_3H_6O_3$ (*S.* 893—896).

1) \*  **$\alpha$ -Thiomilchsäure, Propanthiol(2)-Säure**  $C_3H_6O_3S = CH_3.CH(SH).CO_2H$  (*S.* 893). *B.* Findet sich unter den Zersetzungsproducten der Hornsubstanz durch verdünnte Säuren (SUTER, *H.* 20, 577).

\*  **$\alpha$ -Dithiodilactylsäure**  $C_6H_{10}O_4S_2 = CO_2H.CH(CH_2S.S.CH(CH_3)).CO_2H$  (*S.* 894). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* 13, 555.



Thiodilactylsäure  $C_6H_{10}O_4S = \begin{matrix} S \\ | \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$  . a) \*  **$\alpha$ -Modification** (*S.* 894).



*Darst.* {Man behandelt eine mit Kali neutralisirte Lösung von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure mit KHS, fällt mit  $BaCl_2$  und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelsäure (L.)}. Man übergiesst die durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene Krystallmasse mit so viel kaltem Wasser, dass auch nach längerem Umschütteln etwa die Hälfte ungelöst zurückbleibt, und bringt durch Erwärmen alles in Lösung. Beim Stehen scheiden sich zuerst feine Nadeln der  $\beta$ -Säure aus, und dann Prismen der  $\alpha$ -Säure (L., *B.* 29, 1133). Diese fractionirte Krystallisation wird einige Male wiederholt. — Grosse, monokline (L., *B.* 29, 1134) Prismen. *K.*: 0,049 (L., *Ph. Ch.* 13, 552). Löslich in 6,67 Thln. Wasser von  $14^\circ$ , äusserst leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

b)  **$\beta$ -Modification**. Feine Nadeln. Glasglänzende, trikline (L.) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.:  $109^\circ$ . Löslich in 2,438 Thln. Wasser von  $14^\circ$ . *K.* = 0,044.

**Trithiodilactylsäure**  $C_6H_{10}O_4S_3 = CH_3.CH(CO_2H).S.S.S.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Man sättigt eine wässrige, 50%ige Lösung von Brenztraubensäure bei  $60-70^\circ$  mit  $H_2S$  (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 376; 47, 174). Man versetzt die Lösung mit rauchender Salzsäure und lässt einige Tage lang stehen. — Glänzende Schuppen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $95^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit: L., *Ph. Ch.* 13, 556. Leicht löslich in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Natronlauge spaltet S ab. Wird von Zn und Salzsäure glatt in  $\alpha$ -Thiomilchsäure und  $H_2S$  zerlegt. Bromwasser oxydirt zu  $\alpha$ -Sulfopropionsäure (*S.* 462).

\*  **$\alpha$ -Sulfondipropionsäure**  $C_6H_{10}O_6S = SO_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$  (*S.* 894). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* 13, 558.

\* **Cystin, Diaminodithiodilactylsäure**  $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = [S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H]_2$  (*S.* 895). *B.* Entsteht in beträchtlicher Menge bei längerem Kochen (etwa eine Woche) von Hornsubstanz mit Salzsäure (MÖRNER, *H.* 28, 594). — Giebt beim Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, *H.* 25, 16). — Bestimmung im Harn: BORISSOW, *H.* 19, 511.

Kocht man Hornspähne zwei Wochen lang mit Salzsäure, so erhält man ein in Nadeln krystallisirendes, schwächer linksdrehendes oder auch rechtsdrehendes Präparat von Cystin (M.).

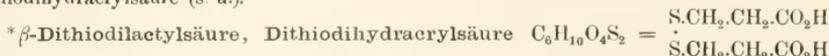
\* **Cystein, Aminothiomilchsäure**  $C_5H_7O_3NS = CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$  (*S.* 895). *B.* Findet sich unter den Spaltungsproducten der Hornsubstanz durch Salzsäure (MÖRNER, *H.* 28, 594). — Giebt beim Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, *H.* 25, 16).

\*  **$\alpha$ -Thiolactylglykolsäure**  $C_5H_8O_4S = CH_3.CH(CO_2H).S.CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus basisch thiomilchsaurem Natrium und chloressigsäurem Natrium (LOVÉN, *B.* 29, 1140). — Blätter.

Schmelzp.: 87—88°.  $K = 0,048$  (L., *Ph. Ch.* 13, 553). — Leicht löslich. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht Sulfopropionessigsäure (s. u.).

$\alpha$ -Sulfopropionessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Oxydation unter Kühlung von 3 Mol.-Gew. Thioacetylglukolsäure (S. 457), gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 2% (LOVÉN, *B.* 29, 1142). — Kleine, sehr leicht lösliche Blätter. Schmelzp.: 129°.  $K = 1,24$  (L., *Ph. Ch.* 13, 559).

2) \* $\beta$ -Thiomilchsäure, Thiohydracrylsäure, Propanthiol(3)-Säure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = \text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 895). Bei der Oxydation entstehen Thiodihydracrylsäure und Dithiodihydracrylsäure (s. u.).



(S. 896). *B.* Entsteht neben Thiodihydracrylsäure durch Oxydation von roher  $\beta$ -Thiomilchsäure mit Eisenchlorid (LOVÉN, {*J. pr.* [2] 29, 377; } *B.* 29, 1137). — Elektrische Leitfähigkeit: 1., *Ph. Ch.* 13, 555. Löslich in ca. 1000 Thln. Wasser.

$\beta$ -Thiodilactylsäure, Thiodihydracrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew.  $\beta$ -jodpropionsaurem Natrium in die conc. Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\text{Na}_2\text{S}$  (LOVÉN, *B.* 29, 1137). Entsteht neben Dithiodihydracrylsäure bei der Oxydation von roher Thiohydracrylsäure (L.). — Perlmutterglänzende, rhombische Blätter (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 128°. 1 Thl. löst sich in 26,9 Thln. Wasser von 26,1°.  $K = 0,0078$  (L., *Ph. Ch.* 13, 553). Mit Brom, wie auch mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht  $\beta$ -Sulfodipropionsäure (s. u.). —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ . Warzen.

$\beta$ -Sulfodipropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{SO}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von Brom in mit 10 Thln. Wasser übergossene Thiodihydracrylsäure (LOVÉN, *B.* 29, 1138). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in 441 Thln. Wasser von 26,8°.  $K = 0,024$  (L., *Ph. Ch.* 13, 559). Schwer löslich in heissem Alkohol.

Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S} = \text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5° (LOVÉN). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Thioglykolhydracrylsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Man trägt allmählich 4 Mol.-Gew. Natrium als Amalgam in mit wenig Wasser übergossene Dithiodihydracrylsäure ein und giebt dann 1 Mol.-Gew. chloressigsaures Natrium hinzu (LOVÉN, *B.* 29, 1140). — Krusten. Schmelzp.: 94°.  $K = 0,025$  (L., *Ph. Ch.* 13, 554). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht  $\beta$ -Sulfopropionessigsäure (s. u.).

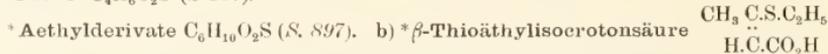
$\beta$ -Sulfopropionessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Eintragen unter Umrühren und Kühlung von 4 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$  in mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gesättigte Thioglykolhydracrylsäure (3 Mol.-Gew.) (LOVÉN, *B.* 29, 1141). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 154—155°.  $K = 0,51$  (L., *Ph. Ch.* 13, 559). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Thio- $\alpha$ -Lactyl-Hydracrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus basisch- $\alpha$ -thiomilchsäurem Natrium und  $\beta$ -jodpropionsaurem Natrium (LOVÉN, *B.* 29, 1141). — Prismen. Schmelzp.: 72—73°.  $K = 0,021$  (L., *Ph. Ch.* 13, 554). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht  $\alpha$ -Sulfodipropionsäure.

$\alpha$ -Sulfodipropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Oxydation von 3 Mol.-Gew. Thioacetylhydracrylsäure, gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew.  $\text{KMnO}_4$  von 2% (LOVÉN, *B.* 29, 1142). — Mikroskopische, sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 131°.

### 3. \*Thioderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ (S. 897—898).

#### 2. \*Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ (S. 897).



(S. 897). *B.* Entsteht unter Entwicklung von Aethylmercaptan, wenn man die durch 20-stdg. Kochen von  $\beta$ -Diäthylthio-Buttersäureäthylester mit 10%iger Natronlauge erhaltene Säure umzukrystallisiren versucht (POSNER, *B.* 32, 2806). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. sehr leicht in Eisessig. —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Oel.  $K_{\text{P}706}$ : 195° (P.).

3.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Thioäthylisocrotonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Analog der  $\beta$ -Thioäthylisocrotonsäure (s. o.) (P., *B.* 32, 2807). — Blättchen. Schmelzp.:

90—101°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. —  $(C_7H_{11}O_2S)_2Ba + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester  $C_9H_{16}O_2S = C_7H_{11}SO_2.C_2H_5$ . Oel.  $Kp_{760}$ : 192—194°.

**4.  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Thioäthylisocrotonsäure**  $C_8H_{14}O_2S = CH_3.C(SO_2H_2).C(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Durch mehrtägiges Kochen von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Diäthylthio-Buttersäureäthylester (S. 460) mit Natronlauge (POSNER, *B.* 32, 2808). — Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 64—65°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Solventien. —  $(C_8H_{13}O_2S)_2Ba + 2H_2O$ . Hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser.

#### 4. \* Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (S. 898).

Ueber die Mercaptole...  $C(SR)_2 \dots CO_2H$  der Ketonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  und ihre Oxydationsproducte vgl. POSNER, *B.* 32, 2801.

**2. \* Diäthylthio-Propionsäure**  $C_7H_{14}O_2S_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CO_2H$  (S. 898).

Aethylester (Brenztraubensäureestermercaptop)  $C_9H_{18}O_2S_2 = C_7H_{13}S_2O_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Brenztraubensäureäthylester und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* 32, 2804). — Oel.

Diäthylsulfon-Propionsäureäthylester  $C_9H_{18}O_2S_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Oxydation des Brenztraubensäureestermercaptols (s. o.) mit  $KMnO_4$  in kalter, verdünnter Schwefelsäure (POSNER, *B.* 32, 2804). — Salpeterähnliche Spiesse aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 60—62°. Geht durch Kochen mit Natronlauge in Aethylendiäthylsulfon (S. 478) über.

**2a.  $\beta$ -Dithiobuttersäure**  $C_4H_8O_2S_2 = CH_3.C(SH)_2.CH_2.CO_2H$ .

$\beta$ -Diäthylthio-Buttersäureäthylester (Acetessigestermercaptop)  $C_{10}H_{20}O_2S_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Acetessigester und Aethylmercaptan in Gegenwart von Salzsäure (POSNER, *B.* 32, 2805). —  $Kp_{97}$ : 137—138°.  $D^{16}_{13}$ : 1,0341.  $n_D^{15}$ : 1,5092.

$\beta$ -Diäthylsulfon-Buttersäureäthylester  $(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5$  s. *Hptv.* Bd. I, S. 597.

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfon-2-Essigsäureäthylester  $C_9H_{16}O_6S_2 = CH_2 < \begin{matrix} CH_2SO_2 \\ CH_2SO_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} >$ . *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Acetessigester mittels HCl-Gas erhaltlichen öligen Mercaptols mit  $KMnO_4$  und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1387). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 157°.

**3. \* Säuren**  $C_5H_{10}O_2S_2$  (S. 898).

1) \* $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Dithiobuttersäure  $CH_3.C(SH)_2.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 898).  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Diäthylthio-Buttersäureäthylester  $C_{11}H_{22}O_2S_2 = CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch von Methylacetessigester und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* 32, 2807). — Oel.  $Kp_{29}$ : 125°.  $Kp_{39}$ : 132°.  $D^{15}_{13}$ : 1,0531.  $n_D^{15}$ : 1,51326.

2)  $\gamma$ -Dithiovaleriansäure  $CH_3.C(SH)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ .  $\gamma$ -Diäthylthio-Valeriansäure (Lävulinsäuremercaptop)  $C_9H_{18}O_2S_2 = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von Lävulinsäure und Aethylmercaptan (P.). — Oel.

Aethylester  $C_{11}H_{22}O_2S_2 = C_9H_{17}S_2O_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Aethylmercaptan mittels HCl-Gas (P.). — Oel.

$\gamma$ -Diäthylsulfon-Valeriansäure  $C_9H_{18}O_6S_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation der  $\gamma$ -Diäthylthio-Valeriansäure (s. o.) mit  $KMnO_4$  und verdünnter Schwefelsäure, neben einer indifferenten, bei 90—91° schmelzenden Verbindung. Durch Verseifen des Aethylesters mit 10%iger Natronlauge (P.). — Anisotrope, monokline (?) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und heissem Alkohol. —  $(C_9H_{17}O_2S_2)_2Ba + 4H_2O$ . Sintert bei 150°.

Aethylester  $C_{11}H_{22}O_6S_2 = C_9H_{17}S_2O_6.C_2H_5$ . *B.* Durch Esterificiren der Säure mit Alkohol und HCl-Gas. Aus  $\gamma$ -Diäthylthio-Valeriansäureäthylester mittels  $KMnO_4$  und

verdünnter Schwefelsäure (P.). — Grosse Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 96–96,5°.

4. \* Säure  $C_6H_{12}O_2S_2 = CH_3.C(SH)_2.CH(C_2H_5).CO_2H$  (S. 898).

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Diäthylthio-Buttersäureäthylester  $C_{12}H_{24}O_2S_2 = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch von Aethylacetessigester und Aethylmercaptan (POSNER, B. 32, 2808). — Oel.  $K_{P_{99}}$ : 138°.  $K_{P_{40}}$ : 152°.  $D_{13}^{16}$ : 1,0077.  $n_D^{15}$ : 1,49 394.

5. \* Thioderivate der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  und  $C_nH_{2n-6}O_4$  (S. 898–899).

3. \* Thiocarbacetessigsäureäthylester  $C_7H_8O_2S = CH_3.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$  (S. 899). B. {Bei 8-stdg. Erhitzen von 500 g Acetessigester mit 1 Mol.  $CS_2$  und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Productes mit Alkohol (NORTON, OPPENHEIM, B. 10, 703; EMMERLING, B. 28, 2886). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in warmem Eisessig und warmem Benzol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl und in kalter, rauchender Salzsäure. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit PbO und Alkohol auf 100° entstehen Essigsäure und Malonsäure.

Dibromthiocarbacetessigester  $C_7H_6O_3Br_2S = CHBr_2.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Thiocarbacetessigester, gelöst in  $CHCl_3$ , und Brom (EMMERLING, B. 28, 2887). — Dicke, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Liefert beim Erhitzen mit PbO und Alkohol Malonsäure.

Tribromthiocarbacetessigester  $C_7H_5O_3Br_3S = CBr_3.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$ . B. Bei 4-tägigem, gelindem Erwärmen von trockenem Thiocarbacetessigester mit überschüssigem Brom (EMMERLING, B. 28, 2887). Man erwärmt das Product mit Alkohol. — Gelbe, glänzende, benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Liefert beim Erhitzen mit PbO + Alkohol Malonsäure.

6. \* Thioderivate der Säuren mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff

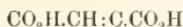
(S. 899–900).

1. \* Thioäpfelsäure  $C_4H_6O_2S = CO_2H.CH_2.CH(SH).CO_2H$  (S. 899). B. Bei 1-stdg. Kochen von Thiohydantoïnessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) oder von Diphenylthiohydantoïnessigsäure mit überschüssigem  $Ba(OH)_2$  (TAMBACH, A. 280, 244; ANDREASCH, M. 16, 792). Bei der Reduction von Dehydrothiohydantoïnessigsäure (ANDREASCH, M. 18, 81, 87). — Schmelzp.: 149–150°. Die wässrige Lösung wird von  $FeCl_3$  vorübergehend intensiv blau gefärbt. Liefert mit Benzylchlorid und NaOH Benzylthioäpfelsäure.

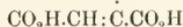
4. Sulfhydrylbrenzweinsäure, 2-Methyl-Butanthiol(3)-Disäure  $C_5H_8O_4S = CO_2H.CH(CH_3).CH(SH).CO_2H$ . B. Bei der Spaltung von Thiohydantoïn- $\alpha$ -Propionsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) durch Barythydrat (ANDREASCH, M. 18, 62). — Wird durch Benzylchlorid in alkalischer Lösung am Schwefel benzylirt. Wird durch Eisenchlorid oder Jod zu Dithiodibrenzweinsäure (s. u.) oxydirt. Zeigt Farbenreactionen mit Eisenchlorid und mit Kupfersulfat. Kondensirt sich mit Cyanamid zu Thiohydantoïnpropionsäure. —  $Ba_2C_5H_8O_4S + H_2O$ .

Dithiodibrenzweinsäure  $C_{10}H_{14}O_8S_2 = [CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H).S]_2$ . B. Durch Oxydation der Sulfhydrylbrenzweinsäure mittels Eisenchlorid oder Jod (ANDREASCH, M. 18, 68). Wird durch Zn und HCl zu der Sulfhydrylverbindung reducirt. —  $Ba_2C_{10}H_{14}O_8S_2 + H_2O$  (im Exsiccator getrocknet).

6. Sulfhydrylmaleinsäure  $C_4H_4O_4S = CO_2H.CH:C(SH).CO_2H$ . B. Aus Brommaleinsäure und 3 Mol.-Gew. KSH neben etwas Thiodimaleinsäure (S. 461) (ANDREASCH, M. 18, 83). — Dicker Syrup. Leicht löslich in Aether. Giebt indigblaue Färbung mit Eisenchlorid. Wird durch Benzylchlorid und NaOH in Benzylsulfhydrylmaleinsäure verwandelt, durch siedende Kalilauge rasch zersetzt.



Thiodimaleinsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H.CH:C.CO}_2\text{H} \\ \text{S} \end{array}$ . B. Aus Brommaleinsäure und



KSH neben Sulfhydrylmaleinsäure (ANDREASCH, *M.* 18, 86). — Kurze Nadeln aus siedendem Aether. Schmelzp.: 205°. Löslich in Wasser mit saurer Reaction.

### 7. $\beta$ -Sulfhydrylglutaconsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = \text{CO}_2\text{H.CH:C(SH).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ .

$\beta$ -Aethylthioglutaconsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{HO}_2\text{C.CH:C(SC}_2\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine essigsäure Lösung von Acetondicarbonensäure und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* 32, 2811). Durch Kochen des  $\beta$ -Diäthylthio-Glutarsäureäthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (P.). — Monokline (?) Säulen aus Methyl- oder Aethylalkohol, die sich bei 150° gelb färben und — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — bei 155—163° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S.Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich löslich in Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S.Cu}$ . Hellblaue Flocken. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S.Ag}_2$ . Unlöslich in Wasser.

$\beta$ -Aethylsulfonglutaconsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{CO}_2\text{H.CH:C(SO}_2\text{.C}_2\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Durch kurzes Kochen des  $\beta$ -Diäthylsulfonglutarsäureäthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (P., *B.* 32, 2814). Durch Oxydation von  $\beta$ -Diäthylthio-Glutarsäure mit  $\text{KMnO}_4$  und verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung (P.) — Nadelchen aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 175—177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und  $\text{CCl}_4$ .

### 8. Thiobernsteinsäureäthylester, Fumaräthylestersulfid $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S} =$

$\text{S} \begin{array}{l} \text{CH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . B. Bei 20-stdg. Erhitzen auf 210° von 1 Mol.-Gew. Fumarsäureäthylester mit 1 At.-Gew. S (MICHAEL, *B.* 28, 1634). — Gelbliches Oel. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt.

### 9. $\beta$ -Disulfhydrylglutarsäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{C(SH)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ .

$\beta$ -Diäthylthio-Glutarsäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{HO}_2\text{C.CH}_2\text{C(SC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein stark gekühltes Gemisch von Acetondicarbonensäure und Aethylmercaptan (POSNER, *B.* 32, 2812). — Durchsichtige, monokline (Deecke) Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 140—141°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.CH}_2\text{C(SC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Acetondicarbonensäureäthylester und Aethylmercaptan mittels HCl-Gas (P.). — Oel.  $\text{Kp}_{30}$ : 192°.  $\text{D}_{13}^{17}$ : 1,1012.  $\text{np}_{15}^{15}$ : 1,5051. Riecht durchdringend. Liefert beim Kochen mit Natronlauge  $\beta$ -Aethylthioglutaconsäure (s. o.).

$\beta$ -Diäthylsulfon-Glutarsäureäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.CH}_2\text{C(SO}_2\text{.C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Oxydation des  $\beta$ -Dithioäthylglutarsäureesters mit  $\text{KMnO}_4$  und verdünnter Schwefelsäure (P., *B.* 32, 2813). — Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzpunkt: 104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit Natronlauge in  $\beta$ -Aethylsulfonglutaconsäure (s. o.) über.

## 7. \* Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff (S. 900).

2. \* Thiorufinsäure (S. 900)  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_6$ . B. Das Natriumsalz des Triäthylesters entsteht bei allmählichem Eintragen von  $\text{CS}_2$  in die Lösung von 400 g Natrium in 4 kg Essigäther (EMMERLING, *B.* 28, 2883; vgl. {NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701}). Man kühlt das Product stark ab, löst das abfiltrirte Natriumsalz in warmem Wasser und versetzt mit Natronlauge, bis zur Lösung des anfangs ausgeschiedenen Niederschlages. Man säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Flocken oder feine Nadeln (aus absolutem Alkohol + Ligroin). Schmelzp.: gegen 173° unter Zersetzung. Außerst leicht löslich in Wasser. Wird durch Spuren von Alkalien oder alkalischen Erden lebhaft roth gefärbt. —  $\text{Ba}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{S}_6)_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Triäthylester, Aethertniorufinsäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{S}_6\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Rothe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 105° (EMMERLING). Fast unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien. —  $\text{Na}_2\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_6$ . Ziegelfarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ca.}\bar{\text{A}}$ . Kleine, kirschrothe Nadeln. —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Lange, gelbrothe Nadeln.

## B. \* Sulfosäuren (S. 900—905).

I. \* Sulfoderivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  (S. 901—903).

## I. \* Sulfoessigsäure (S. 901).

\* Disulfoessigsäure (S. 901). *Bezüglich des in diesem Artikel behandelten Disulfoessigsäurealdehyds (Acetaldehyddisulfosäure) s. S. 478—479.*

\* Bromaldehyddisulfosäure  $C_2H_3O_2BrS_2 = CBr(SO_3H)_2.CHO$  (S. 902, Z. H v. o.). Das Ba-Salz entsteht beim Kochen von Bromoxyäthantrisulfosäurem Baryum (S. 138) mit Wasser (KÖHLER, *Ann.* 21, 366). —  $Ba.C_2HO_2BrS_2 + 2H_2O$ .

2. \* Sulfopropionsäuren  $C_3H_5O_2S$ . 1) \* *a-Säure*  $CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$  (S. 902). B. Bei der Oxydation von Trithiodiactylsäure (S. 457), gelöst in Wasser, mit Brom (LOVÉN, *J. pr.* [2] 47, 179). —  $Ba.C_3H_4O_5S$ . Hält  $1\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  6,78 Thle. wasserfreies Salz (L.).

5. \* Säuren  $C_6H_{12}O_2S$  (S. 903).

2) *a-Sulfonormalcapronsäure*  $C_6H_{12}O_5S + H_2O = CH_3.(CH_2)_3.CH(SO_3H).CO_2H + H_2O$ . *Darst.* Durch 20—24-stdg. Kochen von *a*-Brom-*n*-Capronsäureäthylester mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge Ammonsulfit (v. BIRRO, *B. 30*, 1642). — Gelblicher Syrup, der im Exsiccator zu einer undeutlich krystallinisch-hygroskopischen Masse erstarrt und sich allmählich braun färbt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Salze.  $NH_4.C_6H_{11}O_5S + H_2O$ . Gelblicher, stark saurer, äusserst hygroskopischer Syrup, der im Exsiccator erstarrt. Verliert bei  $140^\circ$   $\frac{1}{4}$  Mol.  $H_2O$ . —  $Ca.C_6H_{10}O_5S + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Blätter (?); verliert bei  $140^\circ$  1 Mol., den Rest des Wassers bei  $100^\circ$ . Das wasserfreie Salz löst sich in 7,1 Thln. Wasser von  $22,5^\circ$ . —  $Sr.C_6H_{10}O_5S + \frac{1}{2}H_2O$ . Radial gruppierte Blätter; verliert die Hälfte des Wassers bei  $130^\circ$ , den Rest bei  $200^\circ$ ; unlöslich in Alkohol; löslich in 7,6 Thln. Wasser von  $22^\circ$ . —  $Ba.C_6H_{10}O_5S + 1\frac{1}{4}H_2O$ . Aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Dünne, radial gruppierte Nadeln; wird bei  $130—135^\circ$  wasserfrei. —  $Ba.C_6H_{10}O_5S + 1H_2O$ . Beim langsamen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung; verliert bei  $140^\circ$   $\frac{1}{4}$  Mol. Wasser, den Rest bei  $180^\circ$ . Das wasserfreie Salz löst sich in 47,6 Thln. Wasser von  $21^\circ$ . —  $Zn.C_6H_{10}O_5S + H_2O$ . Äusserst hygroskopische Masse; sehr leicht löslich in Wasser; reagirt schwach alkalisch. Giebt bei  $130^\circ$   $\frac{3}{4}$  Mol.  $H_2O$ , den Rest bei  $200^\circ$  ab. Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Wärmeentwicklung in 2,3 Thln. Wasser von  $24^\circ$ . —  $Cd.C_6H_{10}O_5S + H_2O$ . Hygroskopische Masse; reagirt neutral. Wird bei  $140^\circ$  wasserfrei und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Das wasserfreie Salz löst sich in 1,2 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . —  $Ag_2.C_6H_{10}O_5S$ . Mikroskopische, sehr lichtempfindliche Krystallwarzen; zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ ; sehr schwer löslich in Wasser; sehr hygroskopisch; reagirt schwach alkalisch.

Ia. Sulfoderivat der Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Sulfocamphylsäure  $C_9H_{14}O_5S + 3H_2O = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH \\ | \qquad \qquad \qquad >CH_2 \\ CH_3.C(SO_3H).C.CO_2H \end{array} + 3H_2O$  (BLANC, *Bl.*

[3] 19, 355) =  $\begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad >C.CO_2H \\ CH_2.CH.C.SO_3H \end{array} + 3H_2O$  (PERKIN, *Soc.* 73, 820). B. Beim Erhitzen

von Camphersäure oder Camphersäureanhydrid mit conc. Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177; KACHLER, *A.* 169, 179). Beim Erhitzen von Isolaaronolsäure mit conc. Schwefelsäure (BL., *C. r.* 124, 1361; *A. ch.* [7] 18, 218; P., *Soc.* 73, 820). — *Darst.* Man erwärmt 20 g Camphersäure 4—5 Stunden lang mit 40 ccm reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade, giesst in das 3—4fache Vol. Wasser, kocht kurze Zeit und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat schüttelt man 6 Mal mit Aether aus und verdampft die wässrige Lösung. Die ankrystallisirte Säure wird aus Essigäther umkrystallisirt (KÖNIGS, HÖRLIN, *E.* 26, 812; vgl. P., *Soc.* 73, 828). — Sechsheitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.:  $165^\circ$  (BL.). Verliert bei  $100^\circ$   $2H_2O$  und bei  $107^\circ$  noch  $1H_2O$  (KÖNIGS, MEYER, *B.* 27, 3466). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf  $210—220^\circ$  entsteht Isolaaronolsäure  $C_9H_{14}O_2$ . Beim Destilliren des Ammo-

niumsalzes mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht ein Kohlenwasserstoff und ein bei  $195^\circ$  siedendes Keton  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (?) (s. Hptv. Bd. I, S. 1013, Nr. 3). Wird von Salpetersäure (D: 1,25) zu Sulfoisopropylbernsteinsäure (s. u.), Oxalsäure und wenig Dimethylmalonsäure oxydirt. Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  bei  $0^\circ$  entsteht als Hauptproduct Dicumpherlylsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (s. Spl. zu Bd. II, S. 2021) (P., Soc. 75, 175). Addirt kein Brom (BLANC, Bl. [3] 19, 355). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit  $\text{KOH}$  entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campherlylsäure (S. 217). Beim Erhitzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf  $180^\circ$  entsteht der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ .

Salze: PERKIN, Soc. 73, 820; KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 813.  $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Irisierende Tafeln. —  $\text{K}_2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?). Grosse Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{K}_2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ . Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}_2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$ . Gummiförmig. Leicht löslich in Wasser (BL.). —  $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in Wasser.

Monomethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S} = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{SO}_5(\text{CH}_3)$ . Schmelzp.:  $140^\circ$  (K., M.).

Dimethylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{SO}_5(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht neben dem Monomethylester aus dem Silbersalz und  $\text{CH}_3\text{J}$  (KÖNIGS, MEYER, B. 27, 3467). — Prismen. Schmelzpunkt:  $72^\circ$ .

Chlorid  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{ClS} = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit  $\text{PCl}_5$  bei niedriger Temperatur (PERKIN, Soc. 73, 823). — Farblose Krusten aus Aether. Schmelzp.:  $168^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und warmem Eisessig, schwer in Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen entsteht unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  Chlordihydro- $\beta$ -Campherlylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ .

Bromid  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{BrS} = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_2\text{Br}$ . B. Aus Kaliumsulfocampherlylat und  $\text{PBr}_5$  (PERKIN, Soc. 73, 826). — Schmelzp.:  $147$ – $150^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes rasch in  $\text{SO}_2$  und Bromdihydro- $\beta$ -Campherlylsäure.

### 3. \* Sulfoderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ (S. 904—905).

I. \* Sulfobernsteinsäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{S} = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (S. 904). B. Beim Behandeln von Thiohydantoïnessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) mit  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  und Salzsäure (ANDREASCH, M. 16, 794). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem Wasser. Hält  $3\text{H}_2\text{O}$ .

2. \* Sulfbrenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7\text{S} = \text{CO}_2\text{H}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$  (S. 905). B. Bei der Oxydation von Thiohydantoïn- $\alpha$ -Propionsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1330) mittels chlorauren Baryums in salzsaurer Lösung (ANDREASCH, M. 18, 66). Beim Kochen von Citraconsäure mit Ammoniumsulfid (A). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_7\text{S})_2$ . Amorpher, weisser Niederschlag; enthält — aus Wasser durch Alkohol gefällt —  $6\text{H}_2\text{O}$  oder  $4\text{H}_2\text{O}$ .

3. \* Sulfoisopropylbernsteinsäure, {Sulfopimelinsäure}  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$  (S. 905). Krystalle. Schmelzp.: gegen  $167^\circ$  unter Zersetzung (KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 2046). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, sehr schwer in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Verliert bei  $100^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$ . Zerfällt im Vacuum bei  $160$ – $170^\circ$  in Terebinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

S. 905, Z. 8 v. o. statt: „Sulfocampherlylsäure“ lies: „Sulfocampherlylsäure“.

### 4. \* Sulfoderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ (S. 905).

2. \* Sulfocampherlylsäure (S. 905). Diese Säure hat die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{SO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Der Artikel ist daher hier zu streichen. Vgl. darüber S. 462—463. Ueber wirkliche Sulfocampherlylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$  siehe unten.

\* Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (S. 905). Dieser Artikel ist hier zu streichen. Vgl. darüber S. 217: Campherlylsäuren.

3. Sulfocampherlylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S} = \begin{matrix} (\text{HO}_3\text{S}\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C} & \text{---} & \text{CH}\text{CO}_2\text{H} \\ | & & >\text{CH}_2 \text{ ?} \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 & & \end{matrix}$  B. Durch

Oxydation von  $\alpha$ -bromcampherlylsulfonsäurem Ammonium mit ammoniakalischer Permanganatlösung (LAPWORTH, KIPPING, Soc. 71, 8). — Dünne, krystallwasserhaltige Tafeln.

Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schmilzt wasserfrei bei 188° unter Uebergang in das Anhydrid. Kann durch Ersatz der Sulfogruppe gegen Brom in  $\pi$ -Bromcamphersäure übergeführt werden. —  $C_8H_{13}(CO_2H)_2SO_3NH_4$ . Dünne, viersichtige Tafeln. Leicht löslich in Alkohol. —  $C_8H_{13}(CO_2H)_2SO_3K$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Bleisalz ist leicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser.

Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_6S = SO_3H.C_8H_{13} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ . B. Durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (L., K., *See*, 71, 11). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzpz.: 220—222°.

Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids  $C_{10}H_{13}O_6ClS = SO_2Cl.C_8H_{13} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ . B. Durch Behandlung der Sulfoamphersäure mit Phosphorpentachlorid (L., K., *See*, 71, 11). — Orthorhombische Prismen aus Essigester. Schmelzpz.: 184—185°. Giebt beim Erhitzen  $\pi$ -Chlorcamphersäureanhydrid und  $SO_2$ .

Sulfbromid des Camphersäureanhydrids  $C_{10}H_{13}O_6BrS = SO_2Br.C_8H_{13} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ . B. Durch Behandlung von Sulfoamphersäure mit Phosphorpentabromid (L., K., *See*, 71, 11). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzpz.: 169—171° unter Zersetzung. Beim Erhitzen entweicht  $SO_2$  und es entsteht  $\pi$ -Bromcamphersäureanhydrid (Schmelzpz.: 155—156°).

## XXVI. \* Selenderivate der Säuren (S. 905—906).

### 2. \* Selenderivate der Glykolsäure (S. 906).

\* Selendiglykolsäure  $C_4H_6O_4Se = Se(CH_2.CO_2H)_2$  (S. 906). Elektrische Leitfähigkeit: Lovén, *Ph. Ch.* 19, 456).

Diäthylselenitin  $C_6H_{14}O_3Se = (C_2H_5)_2Se(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Das Bromid  $C_6H_{13}O_3BrSe$  entsteht durch Zusammenbringen von Aethylselenid  $(C_2H_5)_2Se$  und Bromessigsäure (CARRARA, *G.* 24 II, 174). Man zerlegt das Bromid durch  $Ag_2O$ . — Zerfliessliche Krystalle. Reagirt sauer. Elektrisches Leitvermögen: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] 6 II, 212. —  $(C_6H_{13}O_3SeCl)_2$ .  $PtCl_4$ . Röthlichgelbe Prismen. —  $C_6H_{13}O_3SeBr$ . Zerfliessliche Krystalle. Schmelzpz.: 74°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

## XXVII. \* Aldehyde (S. 906—968).

B. Die Alkalisalze primärer Nitrocarbure  $C_nH_{2n+1}.CH_2.NO_2$  zerfallen beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in  $N_2O$  und Aldehyde (NEF, *A.* 280, 267):  $2CH_3.CHNO_2.Na + H_2SO_4 = 2CH_3.CHO + N_2O + H_2O + Na_2SO_4$ . — Alkylirte Iminoderivate von Aldehyden entstehen aus Dialkylchloraminen und alkoholischem Kali (BERO, *A. ch.* [7] 3, 345):  $(C_4H_9.CH_2)_2NCl + KOH = C_4H_9.CH.N.C_5H_{11} + KCl + H_2O$ .

Viele Aldehyde können in Acetale sehr glatt mittels schwach HCl-haltiger Alkohole übergeführt werden, vgl. FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3059.

$\alpha$ -Halogenaldehyde geben mit Hydroxylamin Glyoxime  $R.C:(N.OH).CH:N.OH$  (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 285).

Wie das Phenylhydrazin (S. 909), so treten auch andere organische Derivate des Diamids  $NH_2.NH_2$  leicht mit Aldehyden zu Condensationsproducten zusammen, welche häufig mit Vortheil zur Charakterisirung und Abscheidung von Aldehyden dienen können; so das Semicarbazid  $NH_2.CO.NH.NH_2$  (vgl. THIELE, *B.* 27, 1918), das Semicarbazid  $NH_2.CO.CO.NH.NH_2$  (KERP, UNGER, *B.* 30, 589), das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid  $OH.C_6H_4.O.CO.NH.NH_2$  (EINHORN, *A.* 300, 136). Ueber Nachweis und Abscheidung durch  $p$ -Nitrophenylhydrazin  $NO_2.C_6H_4.NH.NH_2$  s. BAMBERGER, *B.* 32, 1806; HYDE, *B.* 32, 1810.

Beim Kochen von Aldehyden mit  $\beta$ -Naphtylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung entstehen Carbonsäuren der Naphtochinoline (ge-eignet zum Nachweis und zur Abscheidung der Aldehyde) (DOEBNER, *B.* 27, 352):  $CH_3.CHO + CH_3.CO.CO_2H + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} C(CO_3H) \\ N:C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH + 2H_2O + H_2$ .

Die Aldehyde der Fetteihe liefern bei der Condensation mit Malonester durch Amine oder  $NH_3$  vorwiegend Alkyliden-Bismalonester (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2587).

\* Reactionen auf Aldehyde (S. 910). 3. \* SCHIFF'sche Aldehydreaction (S. 910). Statt des Fuchsin können einige Homologe des Fuchsin, dagegen nicht Säurefuchsin, und nicht die am Stickstoff mehrfach substituirt Fuchsin verwendet (CAZENEUVE,

*Bl.* [3] 17, 196, 998; vgl. indess LEFÈVRE, *Bl.* [3] 17, 535). Nach v. BITTÒ (*Fr.* 36, 374) tritt die Reaction immer bei aliphatischen Aldehyden und bei denjenigen aliphatischen Ketonen ein, welche das Carbonyl einerseits an Methyl gebunden enthalten. — 7. Die Aldehyde geben beim Schichten ihrer Lösungen mit nitrofreier Schwefelsäure und Phenolen charakteristische Färbungen; mit  $\beta$ -Naphтол sind diese meist gelb mit grünlischer Fluorescenz (Empfindlichkeit  $\frac{1}{200\,000}$ ), mit Hydrochinon orange (BARBET, JANDRIER, *C.* 1897 II, 226). — 8. Beim Vermischen mit der wässerigen oder alkoholischen 0,5 bis 1,0%igen Lösung eines salzsauren Metadamins beginnt nach einigen Minuten intensive grüne Fluorescenz aufzutreten (v. BITTÒ, *Fr.* 36, 369). — 9. Bei Zusatz von wässerigen oder alkoholischen Lösungen vieler Aldehyde zu einer Lösung von Pyrogallussäure und Natriumbisulfit in Wasser findet eine Beschleunigung der Entwicklung des Bildes einer belichteten photographischen Platte statt. Diese Reaction kann zum Nachweis der Aldehydfunctio n benutzt werden. Durch dieselbe lässt sich Methanal in einer Verdünnung von  $\frac{1}{25\,000}$ , Aethanal in einer Verdünnung von  $\frac{1}{15\,000}$  noch nachweisen (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] 19, 134).

*S.* 910, Z. 26 v. o. statt: „Bitts“ lies: „v. Bittò“.

Bildungswärme der Aldehyde: BERTHELOT, *A. ch.* [7] 6, 59.

## A. \*Aldehyde C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.CHO (*S.* 910—957).

I. \*Ameisensäurealdehyd, Formaldehyd, Methanal CH<sub>2</sub>O = H.CHO (*S.* 910). *Y.* Im Holzrauch: PASQUALIS, *C.* 1897 II, 1012. — Ueber das Vorkommen in den grünen Theilen der Pflanzen vgl.: POLLACCI, *C.* 1899 II, 881. — *B.* Beim Durchleiten von Trimethylen mit Luft durch ein glühendes Rohr (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *B.* 31, 3067). Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein rothglühendes Rohr (GRASSI, CRISTALDI, *G.* 27 II, 502). Durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Kohlensäure in einer Lösung von Uranacetat und bei Gegenwart von Substanzen, die sich mit Formaldehyd verbinden (BACH, *C.* 1898 II, 42). Bei der Reduction von Kohlensäure in wässriger Lösung mittels Palladiumwasserstoffs (*B.*, *C. r.* 126, 479). Aus gleichen Volumen von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Einwirkung elektrischer Efluvien (dunkle, elektrische Entladungen) im Ozonisorator (DE HEMPTINNE, *C.* 1897 II, 1045; LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 136). Beim Erhitzen von Oxymethylphthalimid (SACHS, *B.* 31, 1227, 1231). Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilinoxid, neben anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 32, 1899). Beim Diazotiren von o-Aminodimethylanilin, neben Monomethylanilin, Stickstoff und Farbstoffen (*B.*, *T.* *B.* 32, 1906).

Apparat zur technischen Darstellung: TRILLAT, D.R.P. 55 176; *Frdl.* II, 553.

Flüchtigkeit des Formaldehyds aus wässriger Lösung: LEONARD, SMITH, RICHMOND, *C.* 1897 I, 958. Dichte der wässrigen Lösungen des reinsten, käuflichen Präparats: DAVIS, *C.* 1897 II, 342. Thermochemisches: DÉLÉPINE, *C. r.* 124, 816, 1528; *Bl.* [3] 17, 849; *A. ch.* [7] 15, 530.

Nachweis. Bei  $\frac{1}{2}$  Minute langem Kochen von 1 Vol. Formaldehydlösung mit 1 Vol. Natronlange von 40—50%, der vorher 5% Resorcin zugesetzt werden, erfolgt Rothfärbung (colorimetrische Bestimmung) (LEBBIN, *C.* 1897 I, 270). Verdünnte Formaldehydlösungen geben mit etwas Phloroglucin und Salzsäure bald weissliche Trübung, welche sich allmählich zu hellrothen dicken Flocken verdichtet (COUNCLER, vgl. WEBER, TOLLENS, *A.* 299, 317). Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch das in Wasser schwer lösliche Condensationsproduct mit Dimethylhydroresorcin (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* 309, 370). Nachweis durch Condensation mit Dimethylanilin: TRILLAT, *Bl.* [3] 9, 305. Eine Lösung eines Kryställchens Morphinchlorhydrat in 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:6) nimmt beim Eintauchen eines mit ganz verdünnter Formaldehydlösung befeuchteten Glasstabes Purpurfärbung an, die in Indigoblau übergeht (JORISSEN, *C.* 1898 I, 637). Wässrige Lösungen des Formaldehyds bezw. Paraformaldehyds geben mit Codeïn und Schwefelsäure eine charakteristische Violettfärbung (POLLACCI, *C.* 1899 II, 881). 15 cm einer Formaldehydlösung mit 1 cm einer verdünnten Phenylhydrazinlösung, dann mit einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und endlich mit conc. Natronlange versetzt, geben eine Blaufärbung, welche nach langer Zeit in Roth übergeht. Formaldehyd mit Phenylhydrazinchlorhydrat, dann mit Eisenchlorid, endlich mit conc. Salzsäure versetzt, giebt eine Rothfärbung, welche später in Orangeroth übergeht (RIMINI, *C.* 1898 I, 1152). Beim Erwärmen mit  $\alpha\alpha$ -Methylphenylhydrazin und Salzsäure entsteht dunkelgrüne Färbung (GOLDSCHMIDT, *B.* 29, 1473). Nachweis als p-Nitrophenylhydrazon: BAMBERGER, *B.* 32, 1807). Nachweis und Trennung von anderen Aldehyden mittels p-Dihydrazinodiphenyl: NEUBERG, *B.* 32, 1961.

Nachweis in Nahrungsmitteln: JEAN, *C.* 1899 I, 641.

Bestimmung. Nach BROCHET, CAMBIER (*Fr.* 34, 623) versetzt man mit salzsaurem Hydroxylamin und titirt die frei gewordene Salzsäure. — Nach ROMYN (*Fr.* 36, 19) versetzt man mit  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung und starker Natronlauge, säuert dann mit HCl an und titirt das überschüssige freie Jod  $3\text{CH}_2\text{O} + \text{J}_2 = 2\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Andere Aldehyde dürfen dabei nicht vorhanden sein. Ist dieses der Fall, so versetzt man die Formaldehydlösung mit Cyankalium (1 Thl. KCN, 150 Thle. Wasser), giesst das Gemisch in  $\frac{1}{10}$  n-Silberlösung, die mit wenig  $\text{HNO}_3$  angesäuert ist, und titirt den Ueberschuss des Silbers mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . 1 Mol.-Gew. Formaldehyd bindet 1 Mol.-Gew. KCN (ROMYN). — Man digerirt 5 cem der Formaldehydlösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade mit 1 g  $\text{KClO}_3$ , einigen Grammen Salpetersäure und 50 cem einer  $\frac{1}{10}$  n-Silberlösung und titirt das überschüssige Silber durch  $\frac{1}{10}$ -Rhodan ammoniumlösung zurück (GRÜTZNER, *C.* 1897 I, 204):  $3\text{CH}_2\text{O} + \text{HClO}_3 + \text{AgNO}_3 = 3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{AgCl}$ . ORCHARD (*C.* 1897 I, 441) kocht mit ammoniakalischer Silberlösung. — Bestimmung durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitriren des nicht neutralisirten Alkali: BLANK, FINKENBEINER, *B.* 31, 2979; 32, 2141. — Bestimmung als Anilid: KLAR, *Fr.* 35, 116. — Bestimmung von freiem und gebundenem Formaldehyd als Formaldehyd-Phloroglucid: CLOWES, TOLLENS, *B.* 32, 2841. — Bestimmung kleiner Mengen: NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 839.

Formaldehyd wirkt antiseptisch (Löw, *J. pr.* [2] 33, 350. TRILLAT, *C. r.* 114, 1278; 119, 563. BERLIOZ, TRILLAT, *C. r.* 115, 290). Ueber seine Anwendung als Desinfectionsmittel vgl. u. A.: ARONSON, *C.* 1897 II, 425. SYMANSKI, *C.* 1898 II, 863. PEERENBOOM, *C.* 1898 II, 931. HESS, *C.* 1898 II, 1275. Theorie und Praxis der Formaldehyd-Desinfection: RÜBNER, PEERENBOOM, *C.* 1899 I, 943. Ueber Wohnungsdesinfection durch Formaldehyd vgl. FLÜGGE, *C.* 1899 I, 441. „Formalin-Desinfections-Apparate“: GILLIARD, MONNET, CARTIER, D.R.P. 91 712; *C.* 1897 II, 157. Soc. anon. PICTET, D.R.P. 88 394, 91 396; *B.* 29 Ref., 890; *C.* 1897 II, 455. Chem. Fabrik SCHERING, *Ch. Z.* 21, 669; D.R.P. 96 671, 102 074; *C.* 1898 II, 76; 1899 I, 1176. Desinfection mittels Formaldehyds durch Zerstäuben einer mit Glycerin versetzten Formaldehydlösung: WALTHER, SCHLOSSMANN, *J. pr.* [2] 57, 173, 512.

Verwendung des Formaldehyds zur quantitativen Bestimmung des Ag im AgCl, AgBr, AgJ und AgSCN vgl. VANINO, *B.* 31, 3136.

Ueber die Natur der Lösungen des Formaldehyds s. S. 467. Thermochemisches Verhalten beim Verdünnen conc. Lösungen, sowie bei Einwirkung von KOH: DELÉPINE, *C. r.* 124, 1454. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 676. Formaldehyd wird in wässriger (30%iger) Lösung bei Zusatz von Platinschwamm von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxydirt. Beim Erhitzen von Formaldehydlösung mit Luft auf  $100^\circ$  wird kein O absorbiert (DELÉPINE, *Bl.* [3] 17, 938). Formaldehyd wird durch Wasserstoffsperoxyd in wässriger Lösung zu Ameisensäure oxydirt; Einfluss der Temperatur, des Lichtes, der Säuren und der Basen auf den Verlauf der Oxydation: KASTLE, LOEVENHART, *Am. Soc.* 21, 262. {Verhalten von Formaldehyd gegen HCl (. . .); LÖSEKANN, *B.* 24 Ref., 196}, vgl. MERCKLIN, LÖSEKANN, D.R.P. 57 621, *Frdl.* III, 7. Condensation durch Kalk bei höherer Temperatur: Löw, *Ch. Z.* 23, 566. Formaldehyd verbindet sich mit Diamid zu Formalazin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$  (s. Spl. zu Bd. I, S. 968); mit Cyanammon entsteht Methylenaminoacetonitril  $\text{CH}_2\text{:N.CH}_2\text{:CN}$  (s. Spl. zu Bd. I, S. 1462). Liefert mit Nitromethan und wenig  $\text{KHCO}_3$  den Alkohol  $\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (S. 99). Mit Nitroäthan +  $\text{KHCO}_3$  entsteht  $\text{CH}_2\text{:C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$  und mit 2-Nitropropan:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2(\text{OH})$ . Condensation des Formaldehyds mit Malonsäurediäthylester: HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 339. Formaldehyd wirkt auf Substanzen (spec. der Zuckergruppe), die mehrere OH-Gruppen enthalten, im Allgemeinen so ein, dass bei den Alkoholen mit einer geraden Anzahl von Hydroxylen alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylen ersetzt werden, bei einer ungeraden Zahl von OH-Gruppen alle bis auf einen. Carboxylgruppen scheinen den Eintritt von Methylen zu erschweren; so lässt sich z. B. in Weinsäure der  $\text{CH}_2$ -Rest nur sehr schwer einführen. Auch alle zur Gruppe der Schleimsäure gehörigen Verbindungen nehmen weniger Methylen auf, als obiger Regel entspricht (WEBER, TOLLENS, *B.* 30, 2510, 2513). Auf Aldehyde oder ketonartige Stoffe wirkt Formaldehyd in Gegenwart von Kalk (Baryt) derart ein, dass die Wasserstoffatome, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom haften, durch  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen ersetzt werden und gleichzeitig die Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe reducirt wird (TOLLENS, *A.* 276, 82). Einwirkung auf zweisäurige Basen s. ESCHWEILER, D.R.P. 80 520; *Frdl.* IV, 36; BISOCHOFF, *B.* 31, 3248.

S. 911, Z. 30 v. o. statt: „Kraut“ lies: „Kraut“.

S. 911, Z. 34—39 v. o. die Worte: „Die frisch bereitete . . . bis . . . und Aether unlöslich ist.“ sind zu streichen.

Verdünte wässrige Lösungen enthalten den Formaldehyd in der Molekülgrösse  $CH_2O$  und erleiden beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen keinerlei Veränderung (TOLLENS, MAYER, B. 21, 1571, 3503). Wird die Lösung hingegen durch freiwillige Verdunstung oder durch Eindampfen stark concentrirt, so füllt sie sich mit weichen, flockigen Ausscheidungen an; die davon abgeessene Lösung enthält der kryoskopischen Untersuchung (T., M.; vgl. auch KRAUT, ESCHWEILER, GROSSMANN, A. 258, 103) zufolge einen condensirten oder polymerisirten Formaldehyd. Die aus der conc. Lösung abgechiedene Masse zeigt nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $(CH_2O)_n \cdot H_2O$  ( $n =$  etwa 6—8); vgl. LÖSEKANN, Ch. Z. 14, 1408; DELÉPINE, C. r. 124, 1526; A. ch. [7] 15, 550. Diese amorphe, schwach nach Formaldehyd riechende und in warmem Wasser allmählich lösliche Substanz ist der Paraformaldehyd des Handels. Verbrennungswärme desselben: DELÉPINE. Durch Erhitzen im HCl-Strom entsteht aus Paraformaldehyd symm. Dichlormethyläther (S. 108) und Chlormethylalkohol (S. 78)  $ClCH_2OH$  (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 484).

\* Oxymethylen (Metaformaldehyd), „Trioxymethylen“  $(CH_2O)_x$  (im Hptv. Bd. I, S. 911 als Trioxymethylen bezeichnet). B. Bei vorsichtigem Erwärmen von Paraformaldehyd (L., Ch. Z. 14, 1408). — Verbrennungswärme: 4095,88 Cal. pro Gramm (DELÉPINE, C. r. 124, 1526). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 676. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130—150° vollständig in Formaldehyd  $CH_2O$  über (T., M., B. 21, 1571). Giebt bei Einwirkung von Cl im zerstreuten Licht und bei gelinder Wärme Kohlenoxyd. Durch Einwirkung von Brom wird im zerstreuten Licht bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwickelt (BROCHET, Bl. [3] 17, 222; A. ch. [7] 10, 313). In der Kälte erzeugt HBr-Gas s-Dibrommethyläther. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entsteht Methylensulfat  $CH_2O_3S$  (s. u.) (D., C. r. 129, 831).

Trioxymethylenhydrat (Dioxymethylal)  $C_3H_4O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Paraformaldehyd erhält man durch Lösen in 95%iger Essigsäure und Fractioniren des Gemisches eine Fraction vom Kp: 103,5—104°, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine gelatinöse Masse darstellt und etwa die Zusammensetzung  $2C_3H_4O_4 + 11C_2H_2O_4$  besitzt; hieraus entsteht durch Zersetzung mit Wasser das Trioxymethylenhydrat (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 481). — Schmelzp.: 107—110°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wird durch HCl in Eisessigsäurelösung in Dichlormethylal (s. u.) verwandelt. Die Dampfdichtebestimmung bei 140—145° passt zu der Formel  $C_3H_4O_4$ . Die kryoskopische Bestimmung in Ameisensäure und Essigsäure giebt viel niedrigere Werthe.

Trioxymethylenacetat  $C_3H_4O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Chlormethylalkohol (S. 78) und geschmolzenem Natriumacetat (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 493). — Kp: 245—246°.

\* Methylendimethyläther, Methylal  $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$  (S. 912). B. Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, G. 27 II, 293). — Darst. Man übergiesst feingepulverten Paraformaldehyd mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure und erwärmt 12—15 Stunden auf 100° (FISCHER, GIEBE, B. 30, 3054). Man vermischt käufliche Formaldehydlösung mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge 2%iger methylalkoholischer Salzsäure und fügt ein der Formaldehydlösung gleiches Quantum gekörntes  $CaCl_2$  hinzu; nach 15 Stunden destillirt man ab und fractionirt. Ausbeute: 75% der Theorie (F., G.). — Kp: 45,5°.  $D^{15}_4$ : 0,872.  $n$ : 1,356 (FAVRE, Bl. [3] II, 1096).  $D^{15}_2$ : 0,8621.  $Kp_{750}$ : 41,5°.  $n_D^{15,2}$ : 1,35397 (BRÜHL, B. 30, 159). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 675. Wird von HJ-Gas in der Wärme leicht zerlegt in  $CH_3J$  und Oxymethylen (LIPPERT, A. 276, 162).

Chlormethylal  $C_3H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Methylal, im Schatten und unter Abkühlen (SONAY, Bl. [3] II, 416). — Heftig riechendes Oel, das an der Luft raucht. Kp: 95°.  $D^{12,8}$ : 1,3053. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Formaldehyd, aber keine Ameisensäure. Natriummethylat erzeugt Formaldehyd.

Dichlormethylal  $C_3H_6O_2Cl_2 = CH_2(O \cdot CH_2Cl)_2$ . B. Beim Chloriren von Chlormethylal an der Sonne oder in der Hitze (SONAY). Trioxymethylenhydrat (s. o.) wird in Essigsäure suspendirt, mit HCl gesättigt und dann auf Eis gegossen (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 489). — Heftig riechendes Oel. Kp: 127° (S.). Kp: 102—104° (G., M.).  $D^{15,2}$ : 1,4803. Beständig gegen Destillation bei Abwesenheit von Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre entsteht nur Methanal. Wird durch trockenes Natriumacetat unter Abspaltung von Formaldehyd in den Essigester des Dioxymethyläthers  $O(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 469) übergeführt.

Trichlormethylal  $C_3H_5O_2Cl_3 = CHCl_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Chloriren von Dichlormethylal an der Sonne (SONAY, Bl. [3] II, 1149). — Kp: 143—145°.

Tetrachlormethylal  $C_3H_4O_2Cl_4$ . B. Wie bei Trichlormethylal (SONAY). — Nadelchen.

Schmelzpz.: 67—68°. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen  $C_2Cl_6$ , Formaldehyd und Ameisensäure.

\* Methylendiäthyläther  $C_5H_{12}O_2 = CH_2(OC_2H_5)_2$  (S. 912). Löslichkeit in Wasser: vgl. FAVRE, *Bl.* [3] 11, 1096.

Methylenchloridiäthyläther  $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(O.CH_2.CH_2Cl)_2$ . *B.* Aus Chlor-methylchloräthyläther  $CH_2Cl.O.CH_2.CH_2Cl$  und 2-Chloräthanol(1) (HENRY, *Bl.* [3] 13, 592; *B.* 23 Ref., 851). — Flüssig. Kp: 218—219°.  $D^{16.5}$ : 1,2406.

\* Methylendi-norm.-Propyläther  $C_7H_{16}O_2 = CH_2(OC_3H_7)_2$  (S. 912). Vgl.: FAVRE, *Bl.* [3] 11, 881.

Methylenchloridpropyläther  $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CH_2(O.CH_2.CH_2.CH_2Cl)_2$ . *B.* Man sättigt ein abgekühltes Gemisch aus Methanal und  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$  mit  $HCl$ -Gas und behandelt das Product mit  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$  (HENRY). — Flüssig. Kp: 255—258°.  $D^{25}$ : 1,1631.

Methylenallyläther  $C_7H_{12}O_2 = CH_2(O.C_3H_5)_2$ . *B.* Man erhitzt Oxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Allylalkohol, unter Zusatz von 2% sublimirtem  $FeCl_3$  (TRILLAT, CAMBIER, *Bl.* [3] 11, 757). — Flüssig. Kp: 138—139°.  $D^{14}$ : 0,8948.

Methylenäthylenäther, Glykolformal  $C_3H_6O_2 = CH_2 \begin{matrix} O.CH_2 \\ O.CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus Oxymethylen, Äthylenglykol und 2%  $FeCl_3$  (wasserfrei) auf 100° (TRILLAT, CAMBIER, HENRY, *Bl.* [3] 13, 591). — *Darst.* Durch Erhitzen von 100 g Glykol, 50 g 40%igem Formaldehyd und 50 g syrupöser Phosphorsäure auf dem Wasserbade und Destillation mit Wasserdampf (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 275). — Aether- und pfefferartig riechendes Oel. Kp<sub>750</sub>: 78°.  $D^3$ : 1,0828 (H.). Mit Wasser mischbar.

2,2-Dimethylpropandiol-Formal  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2C \begin{matrix} O.CH_2 \\ O \end{matrix} CH_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g 2,2-Dimethylpropandiol mit  $3\frac{1}{2}$  g Formaldehydlösung von 40% und 5 cem Salzsäure (D: 1,19) (APEL, TOLLENS, A. 289, 44). — Oel. Kp: 126°.

Methylen-glycerin (Glycerinmonoformal)  $C_4H_8O_3 = OH.CH \begin{matrix} O.CH_2 \\ O \end{matrix} CH_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 50 g Glycerin mit 60 g conc. Salzsäure und 75 g Formaldehydlösung von 40%. Man versetzt mit Pottasche und extrahirt mit Aether (SCHULZ, TOLLENS, B. 27, 1894; A. 289, 29). Durch Sättigen bei 0° eines Gemenges aus 50 g Glycerin und 50 g Formaldehydlösung von 40% mit  $HCl$ -Gas (S., T.). — Flüssig. Kp: 193°.

Glycerinmonochlorhydrin-formal  $C_4H_7O_2Cl = CH_2 \begin{matrix} O.CH.CH_2Cl \\ O.CH_2 \end{matrix}$ . *Darst.* 50 g Monochlorhydrin, 100 g 40%ige Formaldehyd-Lösung und 50 g Phosphorsäure werden erhitzt und dann im Ölbad destillirt (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 276). — Leicht bewegliche, rumartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>500</sub>: 126°.  $D_0$ : 1,279.

Erythritdiformal, Dimethylenerythrit  $C_6H_{10}O_4 = C_4H_6O_4(CH_2)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Erythrit mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und conc. Salzsäure (SCHULZ, TOLLENS, A. 289, 27). Man extrahirt das Product mit  $CHCl_3$ . — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 97—98°. Inactiv.

Pentaerythritdiformal  $C_7H_{12}O_4 = C_6H_8O_4(CH_2)_2$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Pentaerythrit mit 1 Thl. conc. Salzsäure und 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% (SCHULZ, TOLLENS, B. 27, 1894; A. 289, 28). Man extrahirt mit Aether. — Tafeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 50°. Sehr leicht löslich in Wasser. Inactiv.

Adonitdiformal  $C_7H_{12}O_5 = OH.C_6H_7O_4(CH_2)_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Adonit mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und conc. Salzsäure (SCHULZ, TOLLENS, B. 27, 1893; A. 289, 24). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 145°. Sublimirbar. Inactiv. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether.

Rhamnitdiformal  $C_8H_{14}O_5 = OH.C_6H_9O_4(CH_2)_2$ . *B.* Man erwärmt gleiche Mengen Rhamnit mit Formaldehyd (40%) und Salzsäure (D: 1,19) und bringt die Masse über Schwefelsäure und Kalk (WEBER, TOLLENS, A. 299, 321). — Nadeln (aus heissem Wasser bezw. durch Sublimation). Schmelzpz.: 138—139°. 1 Thl. löst sich in 19,2 Thln. Wasser von 11°, in 5 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in absolutem Alkohol, und Aether.  $[\alpha]_D$ : +8,86° bis +9,12° in ca.  $2\frac{1}{2}$ %iger wässriger Lösung.

Mannitdiformal  $C_8H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(CH_2)_2$ . *B.* Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Mannit und 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% mit 1 Thl. reiner Salzsäure (D: 1,18) (SCH., T., B. 27, 1892; A. 289, 21). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol von 50%). Schmelzpz.: 227°. Sublimirbar. 100 Thle. der Lösung in  $CHCl_3$  halten ca. 4 Thle. Leicht schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Für die Lösung von 1,2267 g in 20 cem  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D$ : -103,87°.

**Dulcिटdiformal** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> = (OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Lösen von Dulcīt (10 g) in Formaldehyd (20 g; 40% ig) unter Erwärmen und Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung (WEBER, TOLLENS, A. 299, 318). — Schmelzp.: 244—245°. Löslich in 42 Thln. Wasser von 4°. Optisch inaktiv. Enthält noch zwei Hydroxylgruppen, wie sich aus der Bildung von Dimethylenulcīt-Diacetat und -Dibenzoat ergibt.

**Diacetat des Dulcिटdiformal** C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Weisse Nadeln aus Alkohol und etwas Chloroform. Schmelzp.: 258—260° (W., T., A. 299, 320).

**Sorbittriformal** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Analog dem Mannittriformal (SCHULZ, TOLLENS, B. 27, 1893; A. 289, 23). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 206°. Für die Lösung von 0,5160 g in 20 ccm CHCl<sub>3</sub> ist [α]<sub>D</sub>: — 30,3°. 100 Thle. CHCl<sub>3</sub> lösen ca. 4 Thle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Anhydroenneheptidiformal** C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Entsteht in zwei Modificationen beim Erwärmen von Anhydroenneheptit mit Formaldehydlösung und conc. Salzsäure (APEL, WITT, A. 290, 153). — a) Tafeln. Schmelzp.: 206°. b) Nadeln. Schmelzp.: 165°. Beide liefern mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dasselbe Acetat C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O (Schmelzp.: 107°).

**Methylensulfat (Schwefelsäuremethylal)** CH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S = CH<sub>2</sub><O>SO<sub>2</sub>. *Darst.* Trockenes

Oxymethylen wird in kleinen Portionen zu rauchender Schwefelsäure (50% SO<sub>2</sub>) gegeben, bis die Säure nicht mehr raucht (DELÉPINE, C. r. 129, 831). — Weisses, geruchloses Pulver. Schmelzp.: ca. 155° (unter Entwicklung von SO<sub>2</sub>, CO und SO<sub>2</sub>). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, schwer in siedendem Paraldehyd. Molekulare Verbrennungswärme: 141,5 Cal. Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 60—70° entstehen das Formal und der Schwefelsäureester des betreffenden Alkohols.

**Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>.** *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat auf 200° (Rohr) (DELÉPINE, C. r. 129, 832).

**Formaldehydäthylacetat** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Chlormethyläthyläther und Natriumacetat (DE GASPARI, G. 27 II, 297). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 130—131°.

**Essigsäureester des Dioxymethyläthers** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = O(CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Dichlormethylal (S. 467) und geschmolzenem Natriumacetat (neben Formaldehyd) (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 491). — Kp: 208—209°.

**Methanallaetat, Methylenlactat** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CH<O>CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Milchsäure mit Oxymethylen (HENRY, Bl. [3] 13, 383, 995). — Erstarrt im Kältemischung krystallinisch und schmilzt gegen — 28°. Kp<sub>751</sub>: 153° bis 154°. D<sup>20</sup>: 1,1974. Wird von NH<sub>3</sub> in Milchsäureamid und Hexamethylenamin zerlegt.

**Methylen-1-α-Oxybutyrat** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. Kp: 108°. D<sup>15</sup>: 1,109. n<sub>D</sub>:

1,4199. [α]<sub>D</sub>: — 5,9° (GUYE, JORDAN, Bl. [3] 15, 496).

**Trimethylendisaccharin** C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *B.* Durch Erwärmen gleicher Theile von Saccharin, Formaldehydlösung (40%) und Salzsäure (D: 1,19) (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2513; A. 299, 333). — Weisse Masse bezw. Täfelchen aus Aceton. Schmelzp.: 139—140°. Löst sich in 1020 Thln. Wasser von 20°, in ca. 90 Thln. Wasser von 100°, leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. [α]<sub>D</sub>: — 22,90° in Aceton.

**Methylenrhamnonsäurelacton** C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>)O<sub>5</sub>. *B.* Aus Rhamnonsäurelacton (30 g) durch vorsichtiges Erwärmen mit Formaldehyd (30 g; 40% ig) und conc. Salzsäure (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2512; A. 299, 323). — Mikroskopisch sechsseitige Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 178—180°. [α]<sub>D</sub>: — 85,4° in ca. 4% iger wässriger Lösung. Färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge gelb. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Reagirt sauer. Wird durch schwache Basen nicht verändert, durch starke Basen leicht zersetzt. Mit der berechneten Menge NaOH resultirt das Natriumsalz der Methylenrhamnonsäure C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Na (Krystalle).

**Methylenweinsäure** C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O = CH<sub>2</sub><O>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H + 1/2 H<sub>2</sub>O (?). *B.* Beim

Erhitzen von Weinsäure mit Formaldehydlösung und Salzsäure auf 150° in geringer Ausbeute (HENNEBERG, TOLLENS, A. 292, 54; WEBER, T., B. 30, 2513; A. 299, 335). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 138—140°.

**Dimethylenätherglykonsäure** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 110° von 1 Thl. glykonsaurem Calcium mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40% und 1 Thl. Salzsäure von 38% oder von Glykonsäure (aus 5 g Calciumsalz) mit 35 g Formaldehydlösung von 40% und 30 g Salzsäure (HENNEBERG, TOLLENS, A. 292, 32). — Glänzende Nadelchen. Schmelzp.: 220°. Für 0,2447 g, in 30 ccm Wasser gelöst, ist [α]<sub>D</sub>:

+ 41,1°. Löslich in 117,7 Thln. Wasser bei 13°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ . — Salze: HENNEBERG, TOLLENS, A. 292, 35.  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Gibt sehr leicht  $\text{NH}_3$  ab. —  $\text{Na}\cdot\text{A} + 1\frac{1}{2}$  (oder 2?)  $\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln. —  $\text{K}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Derbe Krystalle. —  $\text{Mg}\cdot\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. —  $\text{Sr}\cdot\text{A}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Oktaëder. Wird durch Alkohol amorph gefällt. —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2 + 3\frac{1}{2}$  (oder 3?)  $\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Blättchen. —  $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Amorph (?). —  $\text{Cu}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue, mikroskopische Nadeln.

Dimethylen- $\alpha$ -Glykoheptonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)_2\text{O}_8$ . B. Die Salze entstehen aus dem Lacton (s. u.) (WEBER, TOLLENS, A. 299, 331). —  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8$ . Feine Nadeln aus Wasser. —  $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8$ . Tafeln.

Anhydrid, Dimethylen- $\alpha$ -Glykoheptonsäurelactone  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 = \text{C}_7\text{H}_8(\text{CH}_2)_2\text{O}_7$ . B. Aus  $\alpha$ -Glykoheptonsäurelacton und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (WEBER, TOLLENS, B. 30, 2512; A. 299, 328). —  $\alpha$ -Verbindung. Feine Nadeln. Schmelzp.: gegen 280°.  $[\alpha]_D$ : (ca.) — 69,5°. Löslich in ca. 600 Thln. Wasser. —  $\beta$ -Verbindung. Schmelzp.: gegen 230°.  $[\alpha]_D$ : ca. — 101°. Leichter löslich.

Methylenzuckersäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_2)_2\text{O}_8$ . B. Siehe unten das Anhydrid (HENNEBERG, TOLLENS). — Salze: H., T., A. 292, 45.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 100° unter Aufschwellen. —  $\text{Na}_2\cdot\text{A} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Schüppchen (aus Alkohol). —  $\text{K}_2\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Mg}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$  (?). Pulver. —  $\text{Ca}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Sr}\cdot\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Charakteristische, mikroskopische Sechsecke. —  $\text{Ba}\cdot\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Zn}\cdot\text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Plättchen. —  $\text{Pb}\cdot\text{A}$ . Niederschlag. —  $\text{Cu}\cdot\text{A} + \text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaugüne, glänzende Krystalle.



Anhydrid, Methylenzuckerlactonsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \text{---} \text{O} \text{---} \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}$

(OH). $\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei 1—2-stdg. Erhitzen auf 110° von 20 g saurem, zuckersaurem Kalium mit 30 g Formaldehydlösung von 40% und 15 g Salzsäure (D: 1,18) (H., T., A. 292, 40). Man lässt das Product einige Wochen über Kalk und Schwefelsäure stehen. — Lange Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 144—146°; 176—178° (wasserfrei).  $[\alpha]_D$ : + 119,5° (c = 2,375). Löslich in 41,7 Thln. Wasser bei 13° und in ca. 10 Thln. siedendem Wasser. Sehr beständig gegen Säuren. Spaltet beim Kochen mit Alkalien Formaldehyd ab.

Aethylester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Feine lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—194° unter Braunfärbung. Verliert bei längerem Trocknen über Schwefelsäure, rasch bei 100°, 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in Wasser.

Thioformaldehyd  $\text{CH}_2\text{S}$ . Ueber Derivate desselben s. auch Dithiomethylenglykol, Hptv. Bd. I, S. 351 und Spl. dattu.

Trimethylendisulfon (Aethylenmethylendisulfon)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2 \\ \text{---} \text{CH}_2\text{SO}_2 \end{array} > \text{CH}_2$ . B.

Man erhitzt Aethylenmercaptan mit Formaldehyd und conc. Salzsäure und oxydirt das Product mit  $\text{KMnO}_4$  und verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1129). — Rhombische Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Unverändert löslich in Vitriolöl. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonmethylendisulfonsäure (S. 133).

Dichlortrimethylendisulfon (Aethylen-Dichlormethylen-Disulfon)  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{CCl}_2 \begin{array}{c} \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{---} \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array}$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine warme wässrige Lösung von

Trimethylendisulfon (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1129). — Breite Spiesse. Schmelzp.: 222° bis 223° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

Dibromtrimethylendisulfon (Aethylen-dibrommethylendisulfon)  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{CBr}_2 \begin{array}{c} \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{---} \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array}$ . Schmelzp.: 271° (unter Zersetzung) (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1130).

Tetramethylen-1,3-Disulfon  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{SO}_2 \\ \text{---} \text{CH}_2\text{SO}_2 \end{array} > \text{CH}_2$ . B. Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Formaldehyd entstehenden öligen Tetramethylen-1,3-Disulfids mit  $\text{KMnO}_4$  und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1381). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmilzt oberhalb 300° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, siedendem Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ .

2, 2-Dibromtetramethylen-1, 3-Disulfon C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2\text{SO}_2 \end{matrix}$ >CBr<sub>2</sub>. B.

Durch Zufügen von Bromwasser zur Lösung von Tetramethylen-1, 3-Disulfon in wenig heissem Wasser (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1381). — Blättchen aus Wasser. Schmelzpz.: 288°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und CHCl<sub>3</sub>.

\* Methylthioformaldin C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>N.CH<sub>3</sub> (S. 914). B. Beim Einleiten von trockenem H<sub>2</sub>S in Trimethyltrimethylentriamin (Spl. zu Bd. I, S. 1151) (DELÉPINE, A. ch. [7] 9, 120): (CH<sub>2</sub>:N.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>S = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub> + (NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>S.

2. \* Acetaldehyd, Aethanal C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O = CH<sub>3</sub>.CHO (S. 914—916). V. Im Rohpetroleum zu etwa 0,001% (ROBINSON, C. 1899 I, 1065). — B. Aus CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> durch dunkle elektrische Entladung (LOSANTSCH, JOVITSCHITSCH, B. 30, 137). Durch Erhitzen von Acetylen-dicarbonensäure mit 7 Thln. Wasser auf 300° entstehen etwas Acetaldehyd und Paraldehyd (DESCREZ, A. ch. [7] 3, 219). Beim Leiten von Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. conc. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser; die Reaction wird befördert durch Zusatz von etwas HgO (ERDMANN, KÖTHNER, Z. a. Ch. 18, 48). Beim Kochen der Quecksilberacetylenverbindung HgC:CHg + HgNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O mit verdünnten Säuren (E., K.). Theoretisches über die Bildung aus Acetylen in Gegenwart von HgCl<sub>2</sub> oder HgBr<sub>2</sub>: K. A. HOFMANN, B. 32, 874.

Titrimetrische Bestimmung (durch schweflige Säure) geringer Mengen in alkoholischer Lösung: ROCQUES, C. r. 127, 526, 764. Colorimetrische Bestimmung des Acetaldehyds: PAUL, Fr. 35, 649.

Schmelzpz.: — 120,7° (LADENBURG, KRUEGEL, B. 32, 1821). Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 294. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 565, 672. Wärmentwicklung beim Vermischen mit Wasser und wässrigem Ammoniak: BROWN, PICKERING, Soc. 71, 774.

Beim Schütteln der wässrigen Lösung von Acetaldehyd mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Soda entsteht eine weisse Hg-Verbindung, welche mit Säuren wieder Acetaldehyd liefert (NEF, A. 298, 317). Bei der Einwirkung von mit HNO<sub>3</sub> angesäuerter Hg(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lösung auf Acetaldehyd entsteht als weisser Niederschlag eine Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>II (s. Spl. zu Bd. I, S. 1526) (K. A. HOFMANN, B. 31, 2213). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Aldehyd und Benzoylchlorid, gelöst in absolutem Aether, entsteht Aldehydaldobenzozat C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Spl. zu Bd. II, S. 1153). Mit α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht Trimethyläthylenmilchsäureäthylester (S. 228, Nr. 18).

Nachweis von Aldehyd: Eine verdünnte Aldehydlösung (1/1000 bis 1/25 000) giebt bei Zusatz einiger Tropfen einer wässrigen Trimethylaminlösung und einiger Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung eine blaue Färbung, welche nach 1/4 Stunde verschwindet (SIMON, C. r. 125, 1105). Diese Reaction, welche von Ammoniak aufgehoben wird, zeigen Formaldehyd, Propionaldehyd, Aceton und viele andere Aldehyde sowie Ketone nicht. Sie rührt nach RIMINI (C. 1898 II, 277) von der Verunreinigung des Trimethylamins mit secundärer Base her. Alle aliphatischen secundären Amine geben diese Reaction.

Quecksilbersulfatverbindung C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>SHg<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.Hg< $\begin{matrix} \text{O.Hg} \\ \text{O.Hg} \end{matrix}$ >SO<sub>4</sub>. B. Durch Stehenlassen von Acetaldehyd mit schwefelsaurer Quecksilberoxydlösung (DENIGÈS, C. r. 128, 429; A. ch. [7] 18, 396). — Weisse Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird Acetaldehyd regenerirt.

\* Paraldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub> (S. 916). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 294. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 676. Paraldehyd scheidet Jod aus seinen Verbindungen mit K, Na, Fe ab (WACHHAUSEN, C. 1897 I, 493).

\* Metaldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub> (S. 917). Siedender Alkohol löst 1,8%, siedender Aether 0,5% (ZECCHINI, G. 22 II, 587). Schon bei mehrtägigem Erwärmen im Rohre auf 65° erfolgt zur Hälfte Umwandlung in Paraldehyd, wenig Acetaldehyd (FRIEDEL, Bl. [3] 9, 385) und Tetraldehyd.

Tetraldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>. B. Entsteht neben Paraldehyd und wenig Aldehyd beim Stehen von Metaldehyd, namentlich in der Wärme (ORNDORFF, WHITE, Am. 16, 57). — Gleich ganz dem Metaldehyd und verhält sich auch gegen Reagentien wie dieser. Nur sind die Krystalle matt und in Phenol viel löslicher als Metaldehyd. Geht beim Umkrystallisiren aus heissem CHCl<sub>3</sub> in Metaldehyd über.

\* **Aldehydammoniak** (S. 917) ist nach DELÉPINE (C. r. 125, 953; A. ch. [7] 16, 103) als Hydrat des Aethylidenimins ( $C_2H_7NO_3 = (C_2H_5N)_3, 3H_2O$  aufzufassen. Molekulare Verbrennungswärme (für  $C_2H_7NO$ ): 347,0 Cal. bei constantem Druck (D.). Geht im Vacuum über Schwefelsäure in Aethylidenimin (s. u.) über. Giebt mit alkalischer Alkalihypochloritlösung in der Kälte wenig N, bei höherer Temperatur entstehen Methan und Aldehydcollidin (Hptw. Bd. IV, S. 134) (DE CONINCK, C. r. 126, 1042). Mit Cyanessigestern entsteht eine Verbindung  $C_7H_{10}O_2N_2$  (s. u.). Mit Diacetonitril entsteht eine Verbindung  $C_4H_9N_2O$  (?) (RIEDEL, J. pr. [2] 54, 554).

**Aethylidenimin**  $C_6H_{15}N_3 = CH_3 \cdot CH \begin{matrix} < NH \cdot CH(CH_3) > \\ < NH \cdot CH(CH_3) > \end{matrix} \cdot NH$ . (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzollösung bestimmt). Darst. Durch 2–3-tägiges Stehenlassen von Aldehydammoniak im Vacuum über Schwefelsäure (DELÉPINE, C. r. 125, 952; 128, 103; A. ch. [7] 16, 106; Bl. [3] 21, 58). — Grosse, glänzend weisse Krystalle. Schmelzp.: 85°. Kp.: 123–124°. Riecht wie Acetamid. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol. Ist bei 261° völlig in die einfachen Moleküle  $CH_3 \cdot CH : NH$  dissociirt. Molekulare Verbrennungswärme 347,6 Cal. (für  $C_6H_5N$ ) bei constantem Druck. Giebt in Chloroformlösung, mit  $H_2S$  behandelt, Thialdin (Hptw. Bd. I, S. 919) und ein Oel ( $Kp_{25} : 110^\circ$ ), welches in alkoholischer Lösung mit  $H_2S$  ebenfalls Thialdin liefert. — Pikrat ( $C_8H_5N_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$ ; aus den Componenten in absolut alkoholischer Lösung. Gelbe, lange Nadeln. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich in Aldehyd und Ammoniumpikrat.

**Trichloräthylidenimin**  $C_6H_{12}N_3Cl_3 = C_2H_4 \begin{matrix} < NCl \cdot C_2H_4 > \\ < NCl \cdot C_2H_4 > \end{matrix} \cdot NCl$ . B. Bei Einwirkung von Natriumhypochloritlösung auf Aldehydammoniak in Gegenwart von Essigsäure (DELÉPINE, C. r. 128, 106; Bl. [3] 21, 62). — Sehr unbeständige Krystallnadeln, löslich in Aether.

**Chlorparaldimin**  $C_6H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot CH \begin{matrix} < O \cdot CH(CH_3) > \\ < O \cdot CH(CH_3) > \end{matrix} \cdot NCl$ . B. Bei Einwirkung von Natriumhypochloritlösung auf Aldehydammoniak (DELÉPINE, C. r. 128, 106; Bl. [3] 21, 61). — Oelige, scharf und stechend riechende Flüssigkeit. Löslich in Aether. Sehr unbeständig.

**Verbindung**  $C_7H_{10}O_2N_2 = CO \begin{matrix} < NH \cdot C(OH) \cdot CH_3 > \\ < CH(CN) \cdot CH \cdot CH_3 > \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von 3 g Aldehydammoniak mit 5,6 g Cyanessigestern, in alkoholischer Lösung (RIEDEL, J. pr. [2] 54, 551). — Blättchen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung  $C_6H_9ON_2$ .

\* **Carbothialdin**  $C_5H_{10}N_2S_2$  (S. 919). Constitution:  $CS \begin{matrix} < NH \cdot CH \cdot CH_3 > \\ < S - NH \cdot CH \cdot CH_3 > \end{matrix}$  ? (DELÉPINE, Bl. [3] 15, 898).

\* *Verbindungen von Aldehyd mit Alkoholen* (S. 921–925).

\* **Aethylidendiäthyläther**, Acetal  $C_6H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$  (S. 922). B. Beim Zutropfen von Acetaldehyd zu der stark gekühlten Mischung von Alkohol und salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) (CLAISEN, B. 31, 1014). — Darst. Man lässt das Gemisch von 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, in welchem 1% trockenes  $HCl$ -Gas gelöst ist, 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, neutralisirt mit  $K_2CO_3$ , äthert das abgeschiedene Oel aus, wäscht es mit Wasser, trocknet mit  $K_2CO_3$  und fractionirt. Ausbeute: 27 g (FISCHER, GIEBE, B. 30, 3053). — Kp.: 102,91°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, A. ch. [7] 13, 289. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Vol.: 920,7 Cal. bei const. Druck: 923,2 Cal. (RIVALS, A. ch. [7] 12, 540). Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310. Wird von  $HJ$ -Gas leicht zerlegt in  $C_2H_5J$  und Acetaldehyd (LIPPERT, A. 279, 165). Liefert bei längerem Kochen mit  $P_2O_5$  in Gegenwart von Chinolin Vinyläthyläther (S. 112) (CLAISEN, B. 31, 1021). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Acetaldehydiäthylacetat (s. u.).

\* **Monochloracetale**  $C_6H_{13}O_2Cl$ . a) \* **Chloracetal**  $CH_3Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$  (S. 922). B. Man tröpfelt 1 Vol. Chloraldehydalkoholat (S. 473) in 2 Vol., mit Salzsäure-Gas gesättigten Alkohol und lässt einige Stunden stehen (FRITSCH, SCHUMACHER, A. 279, 308). — Darst. Man leitet Chlor in 1 L. abgekühlten Alkohol von 94–99%, bis das Product ein spec. Gew. 1,025 bei 25° besitzt, fügt dann  $\frac{1}{2}$  L. Alkohol hinzu, erhitzt einige Stunden lang auf 55° und lässt mit Marmor in der Kälte stehen. Man fällt dann mit Wasser und fractionirt das gefällte Oel (FRITSCH, A. 279, 300). — Molekulare Verbrennungswärme: 888,3 Cal.

(const. Vol.), 889,7 Cal. (const. Druck) (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 540). Hydrazinhydrat erzeugt bei 120° Hydrazinoacetal (Spl. zu Bd. I, S. 1230). Einwirkung von Cyaniden, molekularem Silber, Natriummalonsäureester u. s. w.: HESSE, *B.* 30, 1441.

\*Dichloroacetal C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 923). *Darst.* Man leitet in 1 L. Alkohol von 94—99% anfangs unter Kühlung Chlor ein, so lange noch glatte Absorption (später bei 25—30°) stattfindet, hebt die untere Schicht ab und vermischt dieselbe mit 1/2 L. Alkohol und lässt mit Marmor stehen. Die neutralisirte Lösung wird mit Wasser versetzt und das gefällte Oel fractionirt (FRITSCH, *A.* 279, 300).

Jodoacetal C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>J = CH<sub>2</sub>J.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *Darst.* Man trägt im Laufe einer Woche in Acetal (36 g) und feingepulverte Jodsäure (8 g) Jod (20 g) ein und hält die Temperatur des Gemisches auf 10—15° (HESSE, *B.* 30, 1442). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 100°. Kp<sub>50</sub>: 115°. Kp<sub>60</sub>: 132°. D<sup>15</sup>: 1,4944.

\*Aethylenäthylidenoxyd, Glykoläthylidenacetal C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  (S. 924). *Darst.* Analog dem Glykolformal (S. 468) (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 276). — Kp: 82°.

\*Verbindungen von Aldehyd mit Säuren (S. 925—927).

Acetaldehydäthylacetat C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.O.COCH<sub>3</sub>. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Acetal mit Essigsäureanhydrid auf 150° (CLAISEN, *B.* 31, 1018). — Oel. Kp: 125—130°. D: 0,941; riecht angenehm; wird von kaltem Wasser allmählich, von siedendem rasch in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerlegt.

\*Substitutionsproducte des Aldehyds (S. 927—937).

\*Chloroacetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OCl + 1/2 H<sub>2</sub>O = CH<sub>2</sub>Cl.CHO + 1/2 H<sub>2</sub>O (S. 927). *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 150° von 250 g Chloraldehydalkoholat (s. u.) mit 91 g Oxalsäure (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 308). — Verbrennungswärme: RIVALS, *Bl.* [3] 13, 661; *A. ch.* [7] 12, 537.

\*Polymerer, krystallisirter Chloraldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OCl)<sub>3</sub> (S. 927). Verbrennungswärme: RIVALS.

\*Chloraldehydalkoholat C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 928). *Darst.* Man trüpfelt unter Kühlung und Umschütteln 100 Thle. Dichloräther in ein Gemenge aus 100 Thln. Wasser und 40 Thln. gepulvertem Marmor ein und lässt einige Stunden stehen (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 305). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. D<sup>15</sup>: 1,103. Zerfällt bei der Destillation in Monochloraldehydhydrat und Monochloroacetal.

S. 928, Z. 9 v. o. statt: „Jacobson“ lies: „Jacobsen“.

\*Dichloroacetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CHO (S. 928). *B.* Das Hydrat entsteht bei der Destillation von Dichloraldehydalkoholat (s. u.) (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 310).

Dichloraldehydalkoholat C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CH(OH).OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Durch 1-tägiges Stehen (bei 25—30° unter Umschütteln) von Trichloräther mit Wasser (+ Marmor) (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 309). — Liefert bei der Destillation Dichloraldehyd.

1,3-Bis-Dichlormethyl-Trioxin C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CHCl}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CHCl}_2) \cdot \text{O} \end{matrix}$ . *B.* Durch Reduction von Bis-Trichlormethyl-Trioxin (S. 474) mit Zn-Staub + Eisessig (PINNER, *B.* 31, 1934). — Glänzende Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 67—68°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich; verflüchtigt sich allmählich unter Entwicklung von Formaldehyd.

1,5-Bis-Dichlormethyl-Tetroxan C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{matrix}$  > CH. CHCl<sub>2</sub>. *B.* Durch Reduction von 1,5-Bis-Trichlormethyltetroxan (S. 475) mit Zn-Staub + Eisessig (PINNER, *B.* 31, 1932). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

\*Trichloroacetaldehyd, Chloral C<sub>2</sub>HOC<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> = CCl<sub>3</sub>.CHO (S. 929). *Darst.* Darstellung im Grossen: TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 230. Beim Chloriren des Alkohols bildet sich Chloroacetal, dann Trichloräther und zuletzt Chloralalkoholat, neben etwas Chloralhydrat (FRITSCH, *A.* 279, 293). Nach BROCHET (*A. ch.* [7] 10, 332; *Bl.* [3] 17, 228) hat man zunächst die Vorgänge anzunehmen: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH + Cl<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Cl.CHCl(OH) + 2HCl und CH<sub>2</sub>Cl.CHCl(OH) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH = CH<sub>2</sub>Cl.CHCl.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O; dann entstehen CHCl<sub>2</sub>.CHCl.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. s. w.

Dielectricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Bei Einwirkung von Chlor, Brom und Jod in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> entsteht Hexachloräthan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 794; beim Erwärmen mit AlCl<sub>3</sub> allein entstehen neben Perchloräthylen reichliche Mengen Pentachloräthan (M., *Bl.* [3] 19, 260). Aus Chloral, Benzol und AlCl<sub>3</sub>, Behandeln des Productes mit Wasser und Destillation entstehen: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl<sub>2</sub>.CHO, CHCl<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CHCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CCl}_2$  und wenig  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ . Chloral verbindet sich mit  $\alpha$ -Ketonsäureestern (welche hierbei als ungesättigte  $\alpha$ -Oxysäureester reagieren) zu Chloraliden (SCHIFF, *B.* 31, 1305). Mit alkylierten *m*-Oxybenzoesäuren condensirt es sich leicht in Gegenwart von Schwefelsäure zu Phthalidverbindungen, z. B.:  $(\text{RO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{R} + \text{CCl}_3\text{CHO} = (\text{RO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH.CCl}_3 \end{matrix} + \text{ROH}$  (FRITSCH,

*A.* 296, 344). Ueber Verbindungen von Chloral mit Aldoximen und Chinonoximen vgl. v. HEYDEN Nachfg., D.R.P. 66 877; *Frdl.* III, 994. Vgl. zum Verhalten des Chlorals auch Chloralhydrat (s. u.).

Die Umwandlung des Chlorals in Metachloral kann unter Umständen sehr plötzlich und unter bedeutender Wärmeerzeugung stattfinden (MALLET, *Am.* 19, 809).

\*Chloralhydrat  $\text{C}_2\text{HOCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  (*S.* 930). Das aus dem Schmelzfluss erstarrte Chloralhydrat erleidet allmählich (bei niedriger Temperatur rascher) eine isomorphe Umwandlung, indem die bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabile  $\beta$ -Modification (Nadeln) in die in monosymmetrischen Tafeln kristallisierende, beständige  $\alpha$ -Modification übergeht (POPE, *Chem. N.* 75, 45; *Soc.* 75, 458). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310. Chloralhydrat bildet mit Alkalien, Ammoniak oder Aminen neben Chloroform und ameisensaurem Salz auch Kohlenoxyd (BELOHOUBEK, *C.* 1898 I, 558). Chloralhydrat giebt in wässriger Lösung mit gelbem Schwefelammonium, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten klar geblieben ist, plötzlich einen gelblichen Niederschlag, der Schwefel und mercaptanartige Verbindungen zu enthalten scheint (LESINSKY, GÜNDLICH, *Am.* 19, 603). Bei der Condensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat durch conc. Schwefelsäure entstehen Bis-Trichlormethyl-Tetroxan, Bis-Trichlormethyl-Trioxin und Dichloralmethylenglykolat (s. u.) (PINNER, *B.* 31, 1927).

Nachweis im Harn: KULSCH, *C.* 1897 II, 391.

\*Chloralammoniak  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$  (*S.* 931). Kryoskopische Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew.: DELÉPINE, *Bl.* [3] 19, 171.

\*Chloraläthylalkoholat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  (*S.* 933). Schmelzpt.: 46°. Weniger löslich in Wasser als Chloralhydrat (TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 233).

Trichloräthylidenäthylisopropyläther  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O.CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräthyläther und Isopropylalkohol bei 160° (PERGAMI, *G.* 26 II, 473). — Flüssig. Kp: 198—204°.

Trichloräthylidendiisobutyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}[\text{O.CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . *B.* Aus Tetrachloräthyl-Isobutyl-Äther und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI, *G.* 26 II, 471). — Flüssig. Kp<sub>759.7</sub>: 241,8°. D<sup>20</sup>: 1,139. D<sup>30</sup>: 1,133.

Trichloräthylidenäthylbutyläther  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_3$ .

a) *Secundärbutylderivat*  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O.CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräther und secundärem Butylalkohol bei 160° (PERGAMI). — Kp: 208—215°.

b) *Isobutylderivat*  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)\text{O.CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 1,2,2,2-Tetrachloräther und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI). — Flüssig. Kp<sub>759.7</sub>: 229,3°. D<sup>22</sup>: 1,186.

Chloral-tert.-Amylalkoholat, Dimethyläthylcarbinol-Chloral  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O.C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Durch Mischen molekularer Mengen von Chloral und tert. Amylalkohol (Chem. Fabr. Rhenania, D.R.P. 99 469; *C.* 1899 I, 237). — Oelige, farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch und kühlend brennendem Geschmack. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser völlig zersetzt.

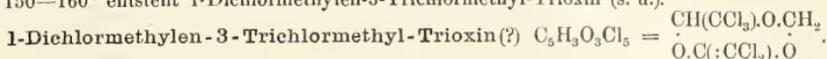
Chloralmethylenglykolat (Chloralhydratoxymethyläther)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O.CH}_2\text{OH}$ . *B.* Durch Erhitzen von 1,5-Bis-Trichlormethyl-Tetroxan (*S.* 475) mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (PINNER, *B.* 31, 1934). — Nadeln, die bei ca. 95° erweichen und bei 120° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, flüchtig mit Wasserdampf.

Dichloralmethylenglykolat (?)  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_6 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O.CH}_2\text{O.CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ . *B.* Bei der Condensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat durch conc. Schwefelsäure (neben Bis-Trichlormethyl-Tetroxan und -Trioxin, s. u.) (PINNER, *B.* 31, 1936). — Harzig, beständig gegen conc. warme Schwefelsäure; durch Kochen mit KOH + etwas Alkohol entstehen Oxalsäure und Glykolsäure.

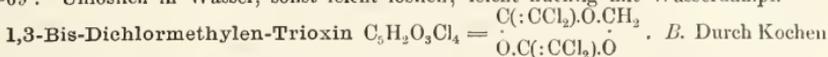
1,3-Bis-Trichlormethyl-Trioxin  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_6 = \begin{matrix} \text{CH}(\text{CCl}_3)\text{O.CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O.CH}(\text{CCl}_3)\text{O} \end{matrix}$ . *B.* Durch Con-

densation von Formaldehyd mit Chloralhydrat mittels conc. Schwefelsäure (neben Bis-Trichlormethyl-Tetroxan, s. u.) (PINNER, *B.* 31, 1934). — Rhombische Platten aus Alkohol. Schmelzpt.: 129°. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin und Aceton. Liefert bei der Reduction mit Zn-Staub + Eisessig Bis-Dichlormethyl-Trioxin (s. *S.* 473). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge

entsteht Bis-Dichlormethylen-Trioxin (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° entsteht 1-Dichlormethylen-3-Trichlormethyl-Trioxin (s. u.).



B. Durch 10—12-stdg. Erhitzen von Bis-Trichlormethyl-Trioxin mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (PINNER, B. 31, 1936). — Blättchen oder breite Nadeln. Schmelztp.: 67—69°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich; leicht flüchtig mit Wasserdampf.



B. Durch Kochen von Bis-Trichlormethyl-Trioxin mit alkoholischer Kalilauge (PINNER, B. 31, 1935). — Blätter aus Alkohol. Schmelztp.: 75—79°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf, zerfließt bei längerem Aufbewahren unter Entwicklung von Phosgen.



Darst. Zur gekühlten Lösung von 2 Thln. Chloralhydrat in 1 Thl. 40%igem Formaldehyd giebt man portionsweise 7 Thle. conc. Schwefelsäure, lässt die Mischung 2—3 Tage stehen, behandelt den ausgeschiedenen Krystallbrei nach dem Waschen mit Wasser und oberflächlichem Trocknen mit Aether, wodurch Bis-Trichlormethyl-Trioxin (S. 474) und Dichlormethylglykolat (S. 474) gelöst werden, und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um (PINNER, B. 31, 1931). — Stark lichtbrechende, durchsichtige Prismen; schmilzt bei 189° und verflüchtigt sich bei etwas höherer Temperatur ziemlich unzersetzt unter Entwicklung von Formaldehyd. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, leichter in heissem Benzol, Ligroin und Eisessig. Geht bei der Reduktion mit Zn-Staub + Eisessig in 1,5-Bis-Dichlormethyl-Tetroxan (s. S. 473) über. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung entsteht 1,5-Bis-Aethoxydichlormethyl-Tetroxan (s. S. 483) und etwas Bis-Dichlormethylen-Tetroxan (s. u.). Bei der Einwirkung von festem KOH auf die heisse Anilinlösung des Bis-Trichlormethyl-Tetroxans entsteht Bis-Dichlormethylen-Tetroxan oder bei Anwendung von 2 Thln. KOH auf 1 Thl. Chlorverbindung oxalsaures Anilin. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 200° Chloraldehydglykolat (S. 474).



Durch Erhitzen von Bis-Trichlormethyl-Tetroxan mit festem KOH in Anilin auf 150—160° (PINNER, B. 31, 1933). — Nadeln oder dicke Prismen aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelztp.: 106°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Methylalkohol, Petroleumäther u. s. w. Beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht KOH in Anilin entsteht oxalsaures Anilin.

Acetbrenztraubensäurechloralid C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CH : C.CO.O.CH.CCl<sub>3</sub>. B. Durch 2-stdg. Erhitzen des Acetbrenztraubensäureesters (S. 316) mit überschüssigem, wasserfreiem Chloral auf 100° (SCHIFF, B. 31, 1305). — Glänzende Kryställchen aus Benzol. Schmelztp.: 137—138°.

Weinsäure-Methyl-Trichloräthylidenester C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.O.CO.CH(OH).CH <  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2 \end{array}$  > CH.CCl<sub>3</sub>. B. Beim Eintragen von Weinsäuredimethylester in ein Gemisch aus 1 Vol. Chloral und 1 Vol. conc. Schwefelsäure (EDELEANU, ZAHARIA, Bulet. 4, 14). — Dickflüssig.

Citronensäure-Dimethyltrichloräthylidenester C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C <  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2 \end{array}$  > CH.CCl<sub>3</sub>. B. Beim Eintragen von Citronensäuretrimethylester in ein Gemisch aus 1 Vol. Chloral und 1 Vol. conc. Schwefelsäure (E., Z.). — Krystallinisch. Schmelztp.: 73°.

\* Dibromacetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub> = CHBr<sub>2</sub>.CHO (S. 935). B. Beim Kochen von 250 g absolutem Aether mit 15 g Schwefel und 620 g Brom (GENVRESSE, Bl. [3] II, 889).

\* Bromalhydrat C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OBr + H<sub>2</sub>O = CBr<sub>3</sub>.CH(OH)<sub>2</sub> (S. 935). Krystallisiert aus Wasser in monosymmetrischen Krystallen von der Zusammensetzung CBr<sub>3</sub>.CH(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (POPE, Soc. 75, 460). Schmelzwärme: BRUNNER, B. 27, 2106.

\* Aminoacetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ON = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO (S. 936). Liefert bei der Oxydation mit HgCl<sub>2</sub> + Natron Pyrazin (HPTW. Bd. IV, S. 817) (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2207).

\* Aminoacetal (Acetalamin) C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 936). HBr erzeugt allmählich eine Base C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (S. 476). Zersetzt sich leicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in NH<sub>3</sub>, Alkohol und Pyrazin C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (WOLFF, B. 21, 1483; 26, 1830).

Base  $C_4H_{10}O_2N_2 = NH < \begin{matrix} CH_3, CH(OH) \\ CH(OH), CH_2 \end{matrix} > NH(?)$ . *Darst.* Man trägt allmählich 1 Thl.

Aminoacetal in 6 Thl. gekühlte Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) ein. Nach 4 Stunden dampft man im Vacuum bei 50–60° zum Syrup ein und lässt denselben über Schwefelsäure stehen, bis ein steifer Krystallbrei entstanden ist (FISCHER, *B.* 27, 169; D.R.P. 77 557; *B.* 28 Ref., 84). Das Hydrobromid zerlegt man durch  $Ag_2O$ . — Zerfliessliche, lange Prismen oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: gegen 83°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Aminoacetaldehyd. —  $C_4H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$  (bei 100°). Kleine Krystalle. —  $C_4H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$  (über Schwefelsäure). Gelbrothe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich gegen 200°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_4H_{10}O_2N_2 \cdot 2HBr$  (über Schwefelsäure). Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Dibenzoylderivat  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5N_2O_2(C_7H_5O)_2$ . Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230–250°, rasch erhitzt, unter Zersetzung (FISCHER). Löst sich in ca. 500 Thln. heissem Alkohol; äusserst schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heissem Eisessig und Fuselöl.

Methylaminoacetal  $C_4H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung (neben Methylidiacetalamin, S. 477) (KNORR, *B.* 32, 729). — Kp: 167°.

Dimethylaminoacetaldehyd  $C_4H_9ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Bei Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylaminoacetal (s. u.) (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1514). Das Chlorhydrat wurde nur als zähe, bräunliche Masse erhalten. —  $(C_4H_9ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Nadeln. Schmelzp.: 121–122°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat  $C_4H_9ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether.

Dimethylaminoacetal  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 33%iger, wässriger Dimethylaminlösung mit Chloracetal auf 100° (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1513). Bei der Destillation der durch Einwirkung von  $Ag_2O$  auf das Jodmethylat des Methylpropylaminoacetals erhaltenen Ammoniumbase (Str., P.). — Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch. D: 0,885. Kp: 170° bis 171°. Färbt sich allmählich gelb. Leicht löslich in Wasser und organischen Solventien. — Silberlösung wird in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme leicht reducirt. —  $C_5H_{11}O_2N \cdot HAuCl_4$ . Blättchen. Schmelzp.: 78–79°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $(C_5H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Nadeln. Schmelzp.: 92°. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat  $C_5H_{11}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Trimethylaminoacetaldehyd, Trimethylaminoäthanal und *Derivate s. S. 1230 und Spl. dactu.*

Methyläthylaminoacetal  $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Destillation der aus dem Jodmethylat des Diäthylaminoacetals durch  $Ag_2O$  erhaltenen Ammoniumbase (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1507). — Oel. Kp: 179–180°. Riecht unangenehm. Leicht löslich, auch in Wasser. —  $C_9H_{21}O_2N \cdot HAuCl_4$ . Nadeln. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Pikrat  $C_9H_{21}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Blättchen. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Salzsaurer Diäthylaminoacetaldehyd  $C_6H_{13}ON \cdot HCl = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot HCl$ . *B.* Bei Einwirkung von Salzsäure auf Diäthylaminoacetal (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1506). — Bräunliche Blättchen. Schmelzp.: 111–112°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Zerfliesst an der Luft. —  $(C_6H_{13}ON) \cdot HAuCl_4$ . Blättchen. Schmelzp.: 96°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_6H_{13}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat  $C_6H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbgrüne Schuppen. Schmelzp.: 104°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Aether, Benzol.

Diäthylaminoacetal  $C_{10}H_{22}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . *Darst.* Man erhitzt 1 Mol. Gew. Chloracetal mit 2 Mol. Gew. Diäthylamin 7 Stunden auf 130° (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1505). — Oel. D<sup>16</sup>: 0,860. Kp: 194–195°. Riecht fischig. Leicht löslich in Wasser und organischen Solventien. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme kaum reducirt. Au-, Pt- und Hg-Lösungen werden ebenfalls schnell reducirt. Wird von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Diäthylaminoacetaldehyd übergeführt. — Chlorhydrat. Sehr hygroskopisch. — Pikrat  $C_{10}H_{22}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 97°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Jodmethylat des Diäthylaminoacetals  $C_{11}H_{26}O_2Nj = (CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot Nj \cdot CH_2 \cdot CH$



Beim Versetzen eines gekühlten Gemisches aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Trithioacetaldehyd und verdünnter Schwefelsäure mit einer 5%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (BAUMANN, B. 26, 2076) Man leitet  $\text{SO}_2$  ein, bis alles  $\text{MnO}_2$  gelöst ist, filtrirt und trägt den Rückstand in 5%ige Natronlauge ein. Das hierbei Ungelöste schüttelt man zur Entfernung von Trithioacetaldehyd mit kaltem Alkohol und krystallisirt es dann wiederholt aus viel heissem Alkohol um. — Lange Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233—284°. Löst sich bei 100° in 100,4 Thln. und bei 20° in 865 Thln. Wasser. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, ziemlich leicht in heissen Alkalien und in conc. Säuren.  $\text{KMnO}_4$  oxydirt zu Trimethyltrimethyltrisulfon  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_3$ .

Das „Trithioaldehydtetroxyd“ von Guareschi (S. 938) ist wohl als Gemenge verschiedener Oxydationsstufen anzusehen (vgl. BAUMANN, B. 26, 2078).

\*Trimethyltrimethyltrisulfon, Trithioaldehydttrisulfon  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_3 = \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.SO}_2\text{—CH}_2\text{.CH}_2\text{.SO}_2\text{—CH}_2\text{.CH}_2\text{.SO}_2$  (S. 938). B Durch Oxydation von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Trithioacetaldehyd mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung von 5% und verdünnter Schwefelsäure (LOMNITZ, B. 27, 1668). — Erweicht bei 340° (unter Zersetzung). Löslich in 1800 Thln. siedendem Wassers, sehr wenig in heissem Alkohol, Benzol und  $\text{CHCl}_3$ , leicht in Alkalien. Das Natriumsalz reagirt leicht mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , schwer mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und gar nicht mit Isobutyljodid. — Salze: LOMNITZ, B. 27, 1670. —  $\text{Na.C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Täfelchen. Sehr leicht löslich. —  $\text{K.C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3$ . Monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Krystallisirt aus heissen Lösungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . — Sehr leicht lösliche glänzende Nadelchen. —  $\text{Ag.C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Hexagonale Säulen.

Trichlorotrimethyltrimethyltrisulfon  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3\text{S}_3 = \text{CH}_3\text{.CCl.CH}_2\text{—SO}_2\text{—CCl.CH}_2\text{.SO}_2\text{—CCl.CH}_2\text{.SO}_2$   
 B. Bei längerem Stehen von Trimethyltrimethyltrisulfon mit Chlorwasser (LOMNITZ, B. 27, 1678). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Aether.

Tribromotrimethyltrimethyltrisulfon  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}_3\text{S}_3 = \text{CH}_3\text{.CBr.CH}_2\text{—SO}_2\text{—CBr.CH}_2\text{.SO}_2\text{—CBr.CH}_2\text{.SO}_2$

B. Bei längerem Stehen von Trimethyltrimethyltrisulfon mit Bromwasser (L.) — Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Aether. S. 938, Z. 14 v. u. statt: „Dimethyltrimethylendisulfon“ lies: „Dimethyldimethyltrisulfon“. S. 939, Z. 27 v. u. statt: „A. 252“ lies: „A. 253“.

\*Aethylidendiäthylsulfon  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{.CH}(\text{SO}_2\text{.C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 939). B. Durch Kochen von Diäthylsulfonpropionsäureäthylester (S. 459) mit Natronlauge (POSNER, B. 32, 2804).

S. 939, Z. 27 v. u. statt: „A. 252“ lies: „A. 253“.

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2 = \text{CH}_2\text{<CH}_2\text{.S>CH}_2\text{.CH}_3$ . B. Aus Trimethylenmercaptan und Acetaldehyd mittels  $\text{HCl}$ -Gas (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1382). — Oel.  $\text{Kp}_{2-10}$ : 70—80°. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit organischen Solventien.

2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfon  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_2\text{<CH}_2\text{.SO}_2\text{>CH}_2\text{.CH}_3$ . B.

Durch Oxydation von 2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfid (s. o.) mit  $\text{KMnO}_4$  und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, B. 32, 1382). — Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 261—262°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ . Wird von  $\text{KOH}$  gespalten. Liefert mit Benzylchlorid + Na-Aethylat 2-Methyl-2-Benzyltetramethylen-1,3-Disulfon.

Acetaldehyddisulfosäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 = (\text{SO}_3\text{H})_2\text{CH.CHO}$ . B. Die Bisulfiterbindung entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Chloralhydrat in conc. wässriger Lösung (RATHKE, A. 161, 154; vgl. SCURÖTER, A. 303, 122). Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen, neben Methandisulfosäure (S. 136) und Sulfaten wie  $\text{HO}_2\text{S.CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfosäure liefern (SCH., B. 31, 2189; A. 303, 119). — Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in methandisulfosäure und ameisensäure Salze ein. —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_7\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Leichter löslich als das K- und das Ba-Salz. —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_7\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in Wasser. Gibt bei Zusatz von Kaliumbisulfite eine noch schwerer lösliche Bisulfiterbindung von der Formel  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH}(\text{OH}).\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.C}_2\text{H}_2\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Löslich in 9 Thln. heissem Wasser. Zersetzt sich bei 130°. Gibt bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  das basische Ba-Salz  $(\text{Ba.C}_2\text{H}_2\text{O}_7\text{S}_2)_2\text{BaO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . — Neutrales Pb-Salz. Leicht

löslich. — Basisches Pb-Salz CHO.CH(SO<sub>3</sub>Pb)<sub>2</sub>O. Unlöslich in Wasser. — Cu- und Ag-Salz. Leicht löslich.

Halogenderivate der Acetaldehyddisulfonsäure, s. *Hptw.* Bd. I, S. 902 und *SpL. dazw.*

**3. \* Propionaldehyd, Propanal** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO (S. 940). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 292. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 674. Conc. Pottaschelösung polymerisirt den Propionaldehyd zu Propionaldol (S. 484) (THALBERG, *M.* 19, 154). Ueber freiwillige Oxydation des Propionaldehyds vgl.: JORISSEN, *Ph. Ch.* 22, 59. Aus Propionaldehyd, Formaldehyd und Aetzkalk entsteht 2-Methyl-2-Methylolpropandiol(1,3) (S. 99).

\* *Para-Propionaldehyd* (S. 940). B. Siehe ORNDORFF, BALCOM, *Am.* 16, 647.

\* *Meta-Propionaldehyd* (S. 941). B. Siehe ORNDORFF, BALCOM, *Am.* 16, 647. — Geht bei der Destillation mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure in Propionaldehyd über; zerfällt bei längerem Stehen in Propionaldehyd und die polymere Form (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>.

\* Propylidendiäthyläther, Propiondiäthylacetal C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 941). B. Beim Stehenlassen von Propionaldehyd mit 1<sup>o</sup>/<sub>6</sub>iger alkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3054).

2-Chlorpropanal C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OCl + 2H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>.CHCl.CHO + 2H<sub>2</sub>O. B. Das Hydrat entsteht neben dem entsprechenden Dipropyläther beim Erhitzen von 1,2-Dichlorpropyläther CH<sub>3</sub>.CHCl.CHCl.O.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> mit Wasser auf 100° (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 341). Man fractionirt und entwässert den bei 86—88° siedenden Antheil mit Vitriolöl bei —20°. — Stechend riechendes Oel. D<sup>15</sup><sub>4</sub>: 1,182. Bei der Oxydation durch alkalische KMnO<sub>4</sub>-Lösung entsteht Essigsäure.

2-Chlorpropanaldipropylacetal C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>.CHCl.CH(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. B. Siehe 2-Chlorpropanal (BROCHET). — Flüssig. Kp: 203°. D<sup>15</sup><sub>4</sub>: 0,990.

Chlorpropionaldehydiäthylacetal C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CHCl.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Eintropfenlassen von 1 Vol. Acrolein in 2 Vol. unter Eiskühlung mit HCl gesättigten absoluten Alkohols (WOHL, *B.* 31, 1797; vgl. ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Oel. D<sup>10</sup><sub>15</sub>: 1,03. Liefert, allmählich mit fein gepulvertem KOH vermischt und destillirt, Acroleinacetal (S. 482).

\* 2,3-Dibrompropanal, Acroleindibromid C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CHO (S. 942, Z. 26 v. u.). Kp: 86,4°. D<sup>15</sup>: 2,198 (LOBY DE BRUYN, ADRIANI, *R.* 17, 259). Beim Erwärmen mit viel Wasser auf dem Wasserbade wird innerhalb 1 Stunde fast das gesammte Brom abgespalten, anscheinend unter Bildung von Glycerinaldehyd. Durch 1<sup>o</sup>/<sub>6</sub>ige alkoholische Salzsäure wird Acroleindibromid in Aethoxybrompropanaldiäthylacetal (S. 484) übergeführt (FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3056).

Dimethylacetal C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Acroleindibromid und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* 31, 1015). — Kp<sub>15</sub>: 108°.

Diäthylacetal C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Acroleindibromid und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN). — Oel. Kp<sub>22</sub>: 127—129°. D: 1,576. Riecht acetalähnlich. Wird von alkoholischem KOH in Monobromacroleinacetal (S. 482) und dann in Propargylaldehydacetal (S. 483) umgewandelt.

2, 2, 3-Tribrompropanal, ααβ-Tribrompropionaldehyd C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub>Br.CBr<sub>2</sub>.CHO. B. Aus α-Bromacrolein und Br (PILOTY, STOCK, *B.* 31, 1386). — Farblose Flüssigkeit. D: 2,51. Kp<sub>11</sub>: 85,5°. Kp<sub>60</sub>: oberhalb 155° (unter Zersetzung). Färbt sich am Licht langsam gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Aether, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol, mit den beiden letzteren unter starker Erwärmung.

Hydrat C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Beim Auflösen des Aldehydes in Wasser von 50°, beim Destilliren des Aldehydes mit Wasserdampf oder beim Liegenlassen desselben an der Luft (PILOTY, STOCK, *B.* 31, 1386). — Rhombische Tafeln von sechs- oder achteckiger Form. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geruchlos.

\* Der Tribrompropionaldehyd C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub> von NIEMLOWICZ (S. 942, Z. 5 v. u.) ist wahrscheinlich die ββα-Verbindung (PILOTY, STOCK, *B.* 31, 1386).

Propylidentrimethylendisulfon, 2-Aethyltetramethylen-1,3-Disulfon C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> < CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Propionaldehyd mittels HCl-Gas erhältlichen 2-Aethyltetramethylen-1,3-Disulfids mit KMnO<sub>4</sub> und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1383). — Krystalle. Schmelzp.: 209°.

4. \* Butyraldehyde  $C_4H_8O$  (S. 943—949).1) \* *Normaler Butyraldehyd, Butanal*  $CH_3CH_2CH_2CHO$  (S. 943).2, 2-Dichlorbutanal,  $\alpha\alpha$ -Dichlorbutyraldehyd  $C_4H_6OCl_2 = CH_3CH_2CCl_2CHO$ .  
B. Entsteht neben 3,3-Dichlorpentanon(2) aus Methyläthylacetylen und  $HClO$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 543). —  $Kp_{15}$ : 108—112°.  $D^{20}$ : 1,34621.  $D^{16}$ : 1,32518.2) \* *Isobutyraldehyd, Methylpropanal*  $(CH_3)_2CHCHO$  (S. 946). B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure mit  $PbO_2$  und Phosphorsäure (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* 31, 2110). — Bei 7-tägigem Stehen mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und trockenem Zink entsteht  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Isopropyläthylmilchsäureäthylester. Mit Formaldehyd und Kalkmilch entsteht 2,2-Dimethylpropandiol. Durch conc. wässrige Cyankaliumlösung wird Isobutyraldehyd in eine Verbindung  $C_6H_{17}O_2N$  (s. unten) verwandelt (KOHN, *M.* 19, 520; CLAISEN, *A.* 306, 328).Reiner Isobutyraldehyd giebt mit alkalischen Agentien lediglich die folgenden Condensationsproducte: a) Mit alkoholischem Kali (3 Mol.-Gew.  $C_4H_8O$  auf 1 Mol.-Gew.  $KOH$ ) ein Oktoglykol  $C_8H_{16}O_2$  (2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3), S. 91) und in geringer Menge die entsprechende Oxyssäure. — b) Mit sehr wenig alkoholischem Kali bei  $-20^\circ$  oder mit conc. Pottaschelösung das Isobutyraldol  $C_8H_{16}O_2$  (S. 484). — c) Mit wässrigem Kali ein Gemenge von Aldol  $C_6H_{10}O_2$ , Oktoglykol  $C_8H_{16}O_2$  und Isobuttersäure. — d) Mit Natriumacetatlösung im Rohre bei  $180^\circ$  einen Aldehyd  $C_8H_{14}O$  (Hptw. Bd. I, S. 961, Nr. 5, 2) und das Isobutyrat  $C_{12}H_{24}O_3$  des Oktoglykols (S. 153, Z. 8 v. o.) (FOSSEK, *M.* 2, 614; BRÄUCHER, KOHN, *M.* 19, 16; FRANKE, KOHN, *M.* 19, 354).

Alle anderen, früher beschriebenen Condensationsproducte (S. 946, Z. 18—12 v. u., S. 947, Z. 4—47 v. o.) sind zu streichen!

Verbindung  $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH.CH.C(CH_3)_2.CH(OH)$ B. 20 g Isobutyraldehyd, in 30 g 50%igem Methylalkohol gelöst, werden unter Kühlung mit einer KCN-Lösung (8 g in 16 g Wasser) allmählich versetzt (Ausbeute 13 g) (CLAISEN, *A.* 306, 323; vgl. KOHN, *M.* 19, 520). — Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 157—158°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in siedendem, leicht in Alkohol. Zeigt basische Eigenschaften. Erst bei längerem Stehen der salzsauren Lösung oder beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung ein in  $NH_4Cl$  und 2,4,4-Trimethylhexanol(5)-olid(3,6) (S. 274, Z. 4 v. o.).\* Isobutylidenäthyläther, Glykolisobutylidenacetal  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH.CH(OCH_2)_2$  (S. 949). Darst. Aus Isobutyraldehyd, Glykol, syrupöser Phosphorsäure und wenig Wasser (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 276). —  $Kp$ : 122—123°.  $D^{15}$ : 0,9459.\* 2-( $\alpha$ )-Chlorisobutyraldehyd, 2-Chlor-2-Methylpropanal  $C_4H_7OCl = (CH_3)_2CClCHO$  (S. 949). B. Beim Erhitzen von 1,2-Dichlorisobutyläther  $(CH_3)_2CCl.CHCl(O.C_2H_5)$  mit Wasser auf  $100^\circ$  oder von Chlorisobutyraldehyddiisobutylacetal (s. u.) mit entwässelter Oxalsäure (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 353). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig.\* Poly- $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd  $(C_4H_7OCl)_3$  (S. 949). B. Beim Schütteln von 2 Vol.  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 356). Diisobutylacetal  $C_{12}H_{24}O_2Cl = (CH_3)_2CCl.CH(O.C_2H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen von 1,2-Dichlorisobutyläther mit Wasser (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 359). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd und Isobutylalkohol (Br.). — Flüssig.  $Kp$ : 218°.  $Kp_{15}$ : 102°.  $D^{15}$ : 0,935.  $n_D^{20}$ : 1,426. $\alpha\alpha$ -Dichlorisobutyraldehyd, 2,3-Dichlor-2-Methylpropanal  $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl.CCl(CH_3).CHO$ . B. Beim Chlorieren von Isobutylalkohol in der Wärme (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 372). —  $Kp$ : 122—123°.S. 949, Z. 23 v. u. statt: „ $C_4H_6Br_3O.C_4H_{10}O^c$ “ lies: „ $C_4H_7Br_3O.C_4H_{10}O^c$ “.5. \* Valeraldehyde  $C_5H_{10}O$  (S. 949—954).1) \* *Normal Valeraldehyd, Pentanal*  $CH_3(CH_2)_3CHO$  (S. 949).\*5-Aminopentanal,  $\delta$ -Aminovaleraldehyd  $C_5H_{11}ON = NH_2CH_2(CH_2)_3CHO$  (S. 949). B. Durch Erhitzen von N-Aethylpiperidinoxid, neben Äthylen und N-Aethylpiperidin (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* 31, 1560). Durch Erhitzen von N-Propylpiperidinoxid, neben Propylen (AUERBACH, W., *B.* 32, 2513). —  $Kp_{65}$ : 110—111° (W., *B.* 26, 2991). Verbrünnungswärme: DELÉPINE, *C. r.* 126, 1796. — Der Aminovaleraldehyd reagiert tautomer im Sinne der beiden Formeln I:  $H_2N \text{---} \begin{array}{c} CH_2 \text{---} CH_2 \\ | \quad | \\ CHO \text{---} CH_2 \end{array} > CH_2$  oder II:  $O \text{:NH} \text{---} \begin{array}{c} CH_2 \text{---} CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} > CH_2$  als Aminovaleraldehyd und Piperidin-N-Oxyd; er liefert mit  $CS_2$  Piperidindithiocarbamat und bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN eine sich von der Formel II ableitende

Benzoylverbindung (s. Spl. zu Bd. II, S. 1194). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht dagegen eine leicht veränderliche, ölige Säure ( $\delta$ -Oxyvaleriansäure?), aus der bei weiterer Einwirkung von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bernsteinsäure hervorgeht (MAASS, W., B. 31, 2687). Bei der Reduktion mittels Zink und Salzsäure entsteht Piperidin. HNO<sub>3</sub> oxydirt zu Bernsteinsäure. NaHSO<sub>3</sub> erzeugt Piperidinsulfonsäure. — \*C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl. Schmelzpt.: 141° (W., W., B. 31, 1560).

2) \***Isovaleraldehyd, 2-Methylbutanal(4)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHO (S. 950). B. Entsteht neben Methylisopropylketon beim Erhitzen von Amylenbromid (vermuthlich 1,2-Dibrom-2-Methylbutan enthaltend) mit PbO und Wasser auf 135° (MICHAILENKO, *Ж.* 27, 57). — *Darst.* In 1 kg auf 100° erhitztes Fuselöl giesst man allmählich ein Gemisch aus 1100 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 900 g Schwefelsäure und 2250 g Wasser und fractionirt das durch geschmolzenes Natriumacetat entwässerte ölige Destillat. Durch Zusatz von 10% Essigsäureanhydrid kann der isolirte Aldehyd völlig getrocknet werden (BOUVEAULT, ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 301). Man trägt während 1/2 Stunde ein kaltes Gemisch aus 114 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 148 g Schwefelsäure und 350 g Wasser in 200 g siedenden Isoamylalkohol ein und erhitzt noch 1/4 Stunde lang (KOHN, *M.* 17, 127). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308).

Isovaleraldehyd wird durch wenig festes Kali bei gewöhnlicher Temperatur zu Valeraldol (S. 485) polymerisirt; durch Einwirkung von alkoholischer Kallauge entsteht Valeraldol und 2-6-Dimethyl-3-Methylalhepten(3) C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (S. 481). Bei 4-stdg. Erhitzen mit Pottasche entsteht (im Gegensatz zu REYCHLER'S (*Bl.* [3] 15, 971) Angaben) der gleiche Aldehyd C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O und ein unter 18 mm Druck bei 140—146° siedender Körper (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>n</sub> (KOHN, *M.* 17, 146; *M.* 18, 189). Beim Kochen mit Salpetersäure von 20% wird neben Dinitrobutan bezw. Zersetzungsproducten desselben Hydroxylamin gebildet (PONZIO, *J. pr.* [2] 53, 432). Beim Erwärmen mit Acetylaceton und Eisessig + Natriumacetat entsteht 2-Methyl-5-Aethanoylhepten(3)-on(6) (Spl. zu Bd. I, S. 1023).

\* Isoamylisoamylidenamin C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 952). B. Siehe BERO, *A. ch.* [7] 3, 346. — Kp: 180,5°. Spec.-Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

\*  $\gamma$ -Bromisovaleraldehyd C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>OBr = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Br)CH.CH<sub>2</sub>.CHO (S. 953). B. Entsteht auch beim Kochen von 240 g Isoamyläther mit 15 g Schwefel und 260 g Brom (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 890).

3) \***Methyläthylacetaldehyd, 2-Methylbutanal(1)** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CHO (S. 953).  $\alpha$ -Oxybuttersaurer Valeraldehyd C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$  > CH.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

a) **d- $\alpha$ -Oxybuttersaurer i-Valeraldehyd.** Kp: 220°. D<sup>15</sup>: 1,032. n<sub>D</sub>: 1,4434. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: 6,5° (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 497).

b) **d- $\alpha$ -Oxybuttersaurer d-Valeraldehyd.** Kp: 225°. D<sup>15</sup>: 1,036. n<sub>D</sub>: 1,4463. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: 8,4° (G., J.).

4) \***Trimethylacetaldehyd, Dimethylpropanal** (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.CHO (S. 954). B. Beim Glühen eines Gemenges aus ameisensaurem und trimethylelessigsaurem Baryum (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 353). Findet sich auch unter den Reductionsproducten eines Gemisches von Trimethylelessigsäure und Trimethylelessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (T.). — Schmelzpt.: 3°. Kp: 74°. D<sup>17</sup>: 0,7927.

7. \***Aldehyd** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (S. 954—956).

\* Oenanthaldehyd, Heptanal CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CHO (S. 954). B. Beim Ranzigwerden der Fette und der Oelsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). Beim Kochen mit Salpetersäure von 20% entstehen NH<sub>3</sub>O, Dinitrohexan, Oenanthsäure. Mit Bromisobuttersäureester und Zink entsteht  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxypelargonsäureester (S. 233).

S. 955, Z. 7 v. u. statt: „C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>“.

Oenanthodiäthylacetal C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Stehenlassen von Oenanthol mit 1%iger alkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3054). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Oenanthol mit salzsaurem Formiminoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1014). — Wasserhelles Oel. Kp: 200—202° (bei öfterem Destilliren etwas niedriger: ca. 192—195°) (CL.). Kp<sub>774</sub>: 204—205° (Faden i. D.) (F., G.). D<sup>17</sup>: 0,836. Riecht angenehm.

8. \***Aldehyde** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (S. 956).

3) **Oktonal** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CHO. B. Durch Oxydation von normalem Oktylalkohol (SCHIMMEL & Co., *C.* 1899 I, 1043). — Kp<sub>10</sub>: 60—63°. D<sup>15</sup>: 0,827. Giebt mit  $\beta$ -Naphthyl-

amin + Brenztraubensäure eine bei 234° schmelzende Heptyl- $\beta$ -Naptocinchoninsäure. Verbindet sich mit  $\text{PH}_4\text{J}$  zu einer Verbindung vom Schmelzp.: 115,5°.

## B. \*Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ (S. 957—962).

**I. \*Acrylaldehyd, Acrolein, Propenal**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_2:\text{CH}:\text{CHO}$  (S. 957). *Darst.* Durch Destillieren von Glycerin mit Borsäure (WOHL, NEUBERG, B. 32, 1352) — Verbindet sich heftig mit Hydrazinhydrat zu Pyrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 487). Bei der Einwirkung  $\frac{1}{2}\%$ iger alkoholischer Salzsäure entsteht Aethoxypropionaldehyddiäthylacetal (S. 484, Z. 5 v. o.) (FISCHER, GIEBE, B. 30, 3056). {Salzsäuregas, in ein Gemisch von Acrolein und absolutem Alkohol geleitet, bildet} Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (S. 479) (W., B. 31, 1797). Acrolein giebt mit Carbonsäure und conc. Schwefelsäure Heliotropfärbung (BARBER, JANDRIER, C. 1897 II, 227).

Acroleinacetal  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch langsames Destillieren von mit fein gepulvertem KOH allmählich versetztem Chlorpropionaldehyddiäthylacetal (S. 479) (WOHL, B. 31, 1798). — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{762}$ : 123,5°.  $\text{D}^{15}$ : 0,85425. Mischbar mit Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser, riecht eigenartig, nicht unangenehm; wird von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte verseift. Vereinigt sich mit  $\text{HClO}$  zu Oxychlorpropionacetal (S. 484). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht das Acetal des Glycerinaldehydes (S. 488).

$\alpha$ -Bromacrolein  $\text{C}_3\text{H}_3\text{OBr} = \text{CH}_2:\text{CBr}:\text{CHO}$ . *Darst.* Man trägt in die siedende Lösung von 80 g Na-Acetat in 80 ccm Wasser 100 g Dibrompropionaldehyd ein, leitet einen starken Dampfstrom durch die Flüssigkeit und fängt ca. 100 ccm des Destillates auf, aus welchem sich die monomolekulare Verbindung (ca. 40 g) abscheidet; der Destillationsrückstand wird zum Theil unter Polymerisation fest (PILORY, STOCK, B. 31, 1385). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruch.  $\text{Kp}_{11}$ : 28,5°.  $\text{Kp}_{14}$ : 37°.  $\text{Kp}_{27}$ : 99°.  $\text{Kp}_{320}$ : 111°.  $\text{Kp}_{749}$ : ca. 120° unter allmählicher Zersetzung.  $\text{D}$ : 1,68. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

Monobromacroleindiäthylacetal  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionaldehyddiäthylacetal (S. 479, Z. 20 v. u.) (CLAISEN, B. 31, 1015). —  $\text{Kp}$ : 181—183°. Liefert bei weiterer Einwirkung von alkoholischer Kalilauge das Acetal des Propargylaldehydes (S. 483).

**2. \*Crotonaldehyd, Buten(2)-al**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$  (S. 959). *B.* Bei Einwirkung von Acetylen auf verdünnte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) (BERTHELOT, C. r. 128, 386). — *Zur Darst.* vgl.: CHARON, A. ch. [7] 17, 197. — Verdindest sich heftig mit Hydrazin zu Methylpyrazolin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ . Sowohl durch Oxydation mit Silberoxyd, wie durch freiwillige Oxydation an der Luft entsteht nur gewöhnliche Crotonsäure (Schmelzp.: 71°). Durch Reduction mit dem Zinkkupferpaar entsteht als Hauptproduct Dipropenylglykol  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$ , daneben Crotylalkohol, wenig Butyraldehyd, aber kein Butylalkohol (Ch.).

**3. \*Aldehyde**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  (S. 960—962).

1) \**Guajol, 2-Methyl-Buten(2)-al*  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHO}$  (S. 960). *B.* Bei der Destillation von Guajakharzsäure und Guajacinsäure (DÖBNER, LÜCKER, C. 1897 I, 167).

**6. \*Aldehyde**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (S. 961—962).

1) \**Diisovaleraldehyd, 2,6-Dimethyl-3-Methylal-Hepten(3),  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrolein* (S. 961)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{C}(\text{CHO})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (TIEMANN, KRÜGER, B. 28, 2117). *B.* Bei 5-tägigem Schütteln von 100 Thln. Isovaleraldehyd mit 100 Thln. Aceton, 100 Thln. Sodalösung von 10% und 600 Thln. Wasser (T., KR., B. 28, 2118). Entsteht neben Valeraldol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (S. 485) und wenig Isovaleriansäure durch Eintropfen bei unterhalb 30° von 100 g alkoholischer 18%iger Kalilauge in 100 g frisch destillirten Isovaleraldehyd (KONN, M. 17, 132). Man neutralisirt nach 2 Stunden mit Schwefelsäure, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Vom ätherischen Auszug wird der Aether verjagt, und der Rückstand im Vacuum destillirt. —  $\text{Kp}_{18}$ : 84°. Oxydirt sich äusserst leicht. Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 133° (KONN., M. 17, 136). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrylsäure, Isovaleriansäure, Isobuttersäure und Essigsäure.

C. \*Aldehyde C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O (S. 962).

**Propargylaldehyd, Propinal** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O = CH:CCHO. B. Durch Erwärmen seines Dimethyl- oder Diäthyl-Acetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, B. 31, 1022). — Dünflüssiges Oel. Kp: 59—61°. Leicht löslich in Wasser; greift Augen und Nase heftig an. Gibt mit ammoniakalischer Ag-Lösung eine weisse, mit ammoniakalischer Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung eine orange Fällung. Wird von verdünntem, wässrigem Alkali in Acetylen und Ameisensäure zerlegt.

Dimethylacetal C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH:C.CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus dem Dimethylacetal des Acroleindibromides (S. 479) und alkoholischer Kalilauge (CLAISEN). — Kp: 110°.

Diäthylacetal C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = CH:C.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Diäthylacetal des Acroleindibromids (CLAISEN). — Oel. Kp: 139—141°; riecht süsslich-campherartig. — Ag-Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.Ag. Weisse Nadeln, die beim Erhitzen nur schwach verpuffen.

\*Aldehyde C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O (S. 962).

2) 1'-Cyclopentaldehyd(1), 1-Methylcyclopenten(1)  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{matrix} > \text{C.CO.H. B.}$

Durch 4-stdg. Erhitzen von 2,7-Dioxykorksäure (S. 401) mit PbO<sub>2</sub>, Eisessig und 25% iger Phosphorsäure (BAEYER, v. LIEBIG, B. 31, 2107). — Farblose Flüssigkeit; riecht bitter-mandelölartig. Ziemlich leicht löslich in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf; leicht zersetzlich. Wird von Ag<sub>2</sub>O zur 1'-Cyclopentencarbonsäure(1) oxydiert. Das Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die bald gelb werden und sich in ein rothes Harz verwandeln.

**Isolauronaldehyd** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. B. Durch Destillation von Calciumisolauronat (S. 211) mit Calciumformiat (BLANC, C. r. 124, 469; A. ch. [7] 18, 212). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 170°. D<sup>15</sup>: 0,8930. Schwer löslich in Wasser. Gibt eine Disulfitverbindung und beim Erhitzen mit Breuztraubensäure und β-Naphtylamin eine Verbindung vom Schmelzp.: 257—258°.

**Camphenilaldehyd** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix} > \text{CH.CHO? B.}$  Durch Reduction des

Camphenilnitrits mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig oder Natrium und Alkohol (JAGELI, B. 32, 1499). — Kp<sub>10</sub>: 90°. Verbindet sich mit Bisulfit

E. \*Aldehyde C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub> (S. 963—965).

I. \*Glykolaldehyd, Aethanolal C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OH).CHO (S. 963). B. Durch Oxydation von Glykol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von Ferroverbindungen (FENTON, JACKSON, Soc. 75, 3). — Darst. Dioxymaleinsäure wird mit wenig Wasser bei 50—60° zersetzt, dann in starkem Vacuum bei 40° das Wasser abgedampft; man steigert nun die Temperatur allmählich und erhält bei etwa 100° ein syrupdickes Destillat, das allmählich krystallisiert (FENTON, JACKSON, Soc. 75, 575; vgl. auch FENTON, Soc. 67, 775; Soc. 71, 375). — Farblose, schiefe Platten. Schmelzp.: 95—97°; besitzt süssen Geschmack. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether. Etwas flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Die Lösungen der Verbindung zeigen nach mehrtägigem Stehen das auf das einfache Mol.-Gewicht C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> stimmende, kryoskopische Verhalten. Durch Hefe wird die Substanz nicht angegriffen. Beim Erhitzen im Vacuum auf 100° entsteht eine feste, gummiartige Masse, welche einen Zucker C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> enthält. Durch Erhitzen auf 130—140°, oder durch 20-stdg. Stehen der schwach alkalischen wässrigen Lösung (1% ige Natronlauge oder Calciumhydrat) erhält man ein Kohlehydrat, das mit Phenylhydrazin β-Acrosazon liefert (F., J., Chem. N. 80, 177). Mit essigsäurem Phenylhydrazin entsteht Glyoxalphenylosazon.

Dimethylacetal C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub>(OH).CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim 2-tägigen Stehenlassen von Glykolaldehyd mit 1% iger methylalkoholischer Salzsäure (FISCHER, GIEBE, B. 30, 3055). — Flüssig. Kp<sub>49</sub>: 158—159° (corr.).

1,5-Bis-Aethoxydichlormethyl-Tetroxan C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.Cl<sub>2</sub>C.HC <  $\begin{matrix} \text{O.CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{O.CH}_2\text{O} \end{matrix} > \text{CH.CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Durch 10-stdg. Erhitzen von Bis-Tri-

chlormethyl-Tetroxan (S. 475) mit conc. Na-Alkoholatlösung auf 100°, neben etwas Bis-Dichlormethylen-Tetroxan (S. 475) (PINNER, *B.* 31, 1932). — Dicke, glänzende, zu Krusten vereinigte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 114°.

## 2. \* $\alpha$ -Oxypropionaldehyd, Propanol(2)-al $C_3H_6O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$ (S. 963).

\* $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aethoxypropionaldehyddiäthylacetal  $C_9H_{20}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$  oder  $CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$  (S. 963, Z. 25 v. o.). *B.* Beim Zufügen der Lösung von 1,1 Thl. Acrolein (S. 482) in 1/2 Thl. Alkohol zur stark gekühlten Lösung von 2,8 Thln. salzsaurem Formiminoäther in 3 Thln. Alkohol (CLAISEN, *B.* 31, 1014). — Flüssig.  $Kp_{16}$ : 81—82°.  $Kp_{760}$ : 184—186° (unter geringer Zersetzung). *D.*: 0,893. Schwer löslich in Wasser; riecht angenehm erfrischend.

Verbindung  $C_9H_{20}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OH).O.CH_2.CH_2.CH_3$ . *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 16,5 g Natrium in 175 g Propylalkohol allmählich mit 75 g Jod (KESSLER, *J. pr.* [2] 48, 237). Man neutralisirt mit Weinsäure und fractionirt schliesslich im Vacuum. — Lichtbrechendes Oel.  $Kp_{26-28}$ : 111—114°. Beim Erhitzen mit Essigsäure entstehen Propylacetat und Oxypropionaldehyd(?).

Oxychlorpropionacetal  $C_7H_{15}O_3Cl = CH_2Cl.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$  oder  $CH_2(OH).CHCl.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus Acroleinacetal (S. 482) und HClO in wässriger Lösung (WOHL, *B.* 31, 1799). — Farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel.  $Kp_{35}$ : 126°. Löslich in Wasser. Liefert, unter vermindertem Druck über KOH destillirt, Epithyridinaldehydacetal (S. 488), beim Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lösung Glycerinaldehydacetal (S. 488).

Aethoxybrompropionacetal  $C_9H_{19}O_3Br = CH_2Br.CH(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5)_2$  oder  $CH_2(O.C_2H_5).CHBr.CH(O.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim 40-stäg. Erhitzen von Acroleindibromid (S. 479) mit der 3-fachen Menge 1 1/2%iger alkoholischer Salzsäure auf 100° (FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3056). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 103—104° (corr.).  $D^{15}$ : 1,185. Sehr wenig löslich in Wasser; riecht nicht stechend.

## 3. \*Aldehyde $C_4H_8O_2$ (S. 963—965).

1) \*Butanol(2)-al  $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$  (S. 963).

\* $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aethoxybuttersäurealdehyddiäthylacetal  $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$  oder  $CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$  (S. 963, Z. 28 v. u.). *B.* Aus Crotonaldehyd (S. 482) und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* 31, 1015). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 73—74°. Schwer löslich in Wasser; riecht Umbelliferon-ähnlich.

2) \*Butanol(3)-al,  $\beta$ -Oxybutyraldehyd, Aldol  $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$  (S. 963). *Darst.* In 200 g Wasser von 0° werden allmählich 100 g frisch aus Paraldehyd dargestellter Acetaldehyd eingetragen. Unter gutem Umrühren lässt man nach dem Abkühlen auf —12° langsam eine Lösung von 2,5 g KCN in 100 g Wasser zufließen und dann ca. 30 Stunden in der Kälte stehen. Zur Erleichterung des Ausätherns giebt man pulveriges NaCl zu und rectificirt schliesslich den Aetherrückstand unter 20 mm Druck. (Ausbeute 40—45% der Theorie) (CLAISEN, *A.* 306, 323). —  $Kp_{20}$ : 83°. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 676.

## 4. Aldehyde $C_6H_{12}O_2$ .

1) 2-Methyl-Pentanol(3)-al(I), Propionaldol  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CHO$ . *B.* Man lässt gleiche Volumina von conc. Pottaschelösung und Propionaldehyd im verschlossenen Gefäss stehen. Nach einer Stunde tritt Reaction ein. Die obere ölige Schicht wird gewaschen und im Vacuum fractionirt (THALBERG, *M.* 19, 154). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{23}$ : 94—96°. Löslich in Wasser. Zerfällt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck in Propionaldehyd und Methyläthylacrolein (Hptw. Bd. I, S. 960). Durch Reduction entsteht das entsprechende Glykol (S. 227, Nr. 5, 6), durch mässige Oxydation die Oxyssäure (S. 91, Nr. 5, 8), durch energische Oxydation Diäthylketon.

2) 2,2-Dimethyl-Butanol(3)-al(I)  $CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$ . *B.* Man schüttelt ein äquimolekulares Gemisch von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mit gesättigter wässriger Pottaschelösung und äthert aus (LILLENFELD, TAUSS, *M.* 19, 78). — Dickes Oel.  $Kp_{22}$ : 88—90°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 80—90°, unter Bildung von Isobutyryl- und Croton-Aldehyd. Liefert ein Oxim  $C_6H_{10}O_2N$  und bei der Reduction ein Glykol  $C_6H_{14}O_2$  (S. 91, Nr. 5, 5).

## 5. 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-al(I), Diisobutyraldehyd, Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$ . *B.* Entsteht neben Isobuttersäure bei 14-tägigem

Stehen von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. Kalilauge (92,347 g KOH in 1 L. Wasser) (BRAUCHBAR, M. 17, 637). — Durch langsames Eintröpfeln bei  $-20^\circ$  von 20 g alkoholischer 5%iger Natronlauge in 20 g Isobutyraldehyd (FRANKE, M. 17, 673). — Darst. Bei 6-wöchentlichem Stehen im verschlossenen Gefäß von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. gesättigter Pottaschelösung (Br., M. 17, 643). — Erstarrt bei längerem Liegen in einer  $CO_2$ -Atmosphäre zu zerfliesslichen, bei  $90-92^\circ$  schmelzenden Krystallen. Kp: oberhalb  $180^\circ$ .  $Kp_{17}$ :  $104-109^\circ$ . Wird bei längerem Erhitzen in Isobutyraldehyd zurückverwandelt. Giebt durch Einwirkung von Diamid das Isobutylidenazin (S. 489) (FRANKE, M. 19, 524). Bei längerem Stehen mit Kalilauge (92,347 g in 1 L.) entsteht Diisopropylglykol (S. 91). Bei der Reduction mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure + Alkohol entsteht ebenfalls Diisopropylglykol, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  + verd. Schwefelsäure 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure(1) (S. 231).

Acetylderivat  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{16}O_2 \cdot C_2H_3O$ .  $Kp_{18}$ :  $136-139^\circ$  (BRAUCHBAR, M. 17, 644).

**6. Aldol**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ . B. Durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Isovaleraldehyd mittels Pottasche oder festem Kali (LILLENFELD, TAUSS, M. 19, 71).

**7. 2,6-Dimethyl-3-Methylal-Heptanol(4), Valeraldol**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isovaleraldehyd (S. 481) durch Einwirkung von wenig festem KOH (KOHN, M. 18, 189). — Dickes, farbloses Oel, von schwachem Geruch.  $Kp_{18}$ :  $120^\circ$ . Wird bei längerem Aufbewahren zäh. Spaltet sehr leicht Wasser ab unter Bildung des ungesättigten Aldehydes  $C_{10}H_{18}O$  (S. 482), so durch längere Einwirkung von KOH oder Pottasche, beim Erhitzen unter Luftdruck, oder mit Schwefelsäure. Bildet ein Oxim. Wird durch Permanganat zu 2,6-Dimethyl-3-Methylsäure-Heptanol(4) (S. 232—233) oxydirt.

## F. \*Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 965—967).

**1. \*Glyoxal, Aethandial**  $C_2H_2O_2 = CHO \cdot CHO$  (S. 965). Darst. {In einem Cylinder von  $\frac{1}{4}$  L. Inhalt . . . eingegossen}. Nach 5—8 Tagen verdunstet man die (homogen gewordene, farblose) Lösung bei 25—30 mm Druck (SPIEGEL, B. 28 Ref., 986) und fällt mit conc. Natriumsulfatlösung (LIEBOWIN, B. 10, 1366). — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, Ph. Ch. 25, 297. Verbindet sich mit HCN zu Mesoweinsäure- und Traubensäurenitril. Beim Abdampfen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht der Körper  $C_4H_5N_3O_3$  (S. 492, Z. 23 v. u.) (MIOLATI, B. 28 Ref., 620; SCHÖLL, B. 30, 1288).

Glyoxaldiäthylenat, Aethan-1,2-Tetroxydiäthan  $C_6H_{10}O_4 = C_2H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \cdot CH \cdot O \\ O \cdot CH \cdot O \end{array} \right\rangle C_2H_4$ .

B. Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 20 g Glyoxal und 40 g Glykol (DONCIU, M. 16, 8). Man versetzt das Product nach einigen Stunden mit 2 Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. Beim Behandeln der Verbindung  $C_8H_{11}O_4Cl$  (s. u.) mit Natriumäthylat (D.). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $134-135^\circ$ . Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  entsteht Aethylenbromid.

Verbindung  $C_6H_{11}O_4Cl$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von Chlor in auf  $140^\circ$  (zuletzt bis auf  $180^\circ$ ) erhitztes Aethylen glykol (DONCIU, M. 16, 4). Man extrahirt mit Aether. — Dickflüssig. Nicht destillirbar. Mit Natriumäthylat entsteht Aethantetroxydiäthan.

Verbindung  $C_{10}H_{18}O_4$ . B. Bei der Condensation der alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Glyoxal mittels concentrirter wässriger Pottaschelösung. Es entstehen eine mono- und eine dimolekulare Modification. Estere ist ein Oel vom  $Kp_{21}$ :  $110^\circ$ ; letztere bildet Krystalle vom Schmelzp.:  $54^\circ$  und  $Kp_{21}$ :  $139^\circ$  (v. HORNOSTEL, SIEBNER, M. 20, 835).

Verbindung  $C_{10}H_{19}O_4$ ? B. Bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit Glyoxal mittels alkoholischen Kalis (v. HORNOSTEL, SIEBNER, M. 20, 836). Bei der Reduction der Verbindung  $C_{10}H_{18}O_4$  (s. o.) (v. H., S.). — Farbloses, krystallinisches Product. Schmelzp.:  $123-124^\circ$ .  $Kp_{18}$ :  $184^\circ$ .

**2. \*Aldehyde**  $C_3H_4O_2$  (S. 966).

**1) \*Methylglyoxal, Propanonal**  $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$  (S. 966). B. Bei der Destillation der Lösung von symmetrischem Dioxyceton (S. 100) in verdünnter Schwefelsäure (PINKUS,

B. 31, 36). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Bromwasser auf Propylenglykol (S. 89) im Sonnenlicht (KLING, *C. r.* 129, 219).

2) **Malonsäurealdehyd, Propandial**  $\text{CH}_2(\text{CHO})_2$ .

Nitromalonsäurealdehyd  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{N} = \text{CH}(\text{NO}_2)(\text{CHO})_2$ . B. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Mucobromsäure (S. 253) in verdünntem Alkohol bei ca.  $50^\circ$  entsteht das Na-Salz (HILL, SANGER, B. 15, 1908; H., TORREY, *Am.* 22, 89). Der freie Aldehyd entsteht aus dem Silbersalz durch Einwirkung von HCl in trockenem Aether. — Kleine Prismen aus Aether. Schmelzp.:  $50-51^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; ziemlich leicht in Ligroin. Zersetzt sich in wässriger Lösung unter Bildung von Ameisensäure und Trinitrobenzol. Giebt mit Aceton in alkalischer Lösung p-Nitrophenol. —  $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne Nadeln aus Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Scheint in reinem Zustande farblos zu sein. —  $\text{K}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Cu}\cdot\text{A}_2$ . Nadelchen. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

3. \* **Acetessigaldehyd, Butanon(3)-al, Oxymethylenaceton**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{OH})$  (S. 966). B. {Das Natriumsalz entsteht ... alkohol-freiem Natriumäthylat oder einfacher Natrium (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 274) und {10 Thln. absolutem Aether ... (CLAISEN, STYLOS, B. 21, 1144)}. Vgl. Höchster Farbw. D.R.P. 45 367; *Frtd.* II, 546. — Mit Hydrazinhydrat entsteht Methylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 515, Nr. 3). {Das Natriumsalz erzeugt mit Hydroxylamin} 1-Methyl-3- $\alpha$ - $\gamma$ -Dioximinobutylisoxazolin (S. 493). (Vgl. SCHOLL, B. 30, 1292.)

3a. **Aldehyde**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ .

1) **Lävulinaldehyd, Pentanon(4)-al**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ . B. Beim  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen seines in der 6-fachen Menge siedenden Wassers gelösten Dimethylacetals (s. u.) mit 40%iger Salzsäure (HARRIES, B. 31, 43). — Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-21^\circ$ .  $\text{Kp}_{85}$ :  $66^\circ$ .  $\text{Kp}_{12}$ :  $70^\circ$  (Faden i. D.).  $\text{Kp}_{760}$ :  $186-188^\circ$  unter geringer Zersetzung.  $\text{D}_{16}^{16}$ : 1,0156. Riecht aldehydartig, doch etwas stechend. In jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Flüchtig mit Wasserdampf. Reducirt FEHLING'sche oder ammoniakalische Ag-Lösung momentan in der Kälte. Aetzt die Haut stark. Wird von conc. Natronlauge tiefbraun, von conc. Schwefelsäure roth gefärbt. Wird von  $\text{Ag}_2\text{O}$  leicht zu Lävulinsäure (S. 241) oxydirt. Das in ätherischer Lösung erhältliche Ammoniakadditionsproduct liefert beim Kochen mit verdünnter Essigsäure und bei der trockenen Destillation  $\alpha$ -Methylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 68). Mit Phenylhydrazin entsteht Methylphenyldihydropyridazin (Spl. zu Bd. IV, S. 525).

Na-Bisulfitverbindung. Eisblumenartige Gebilde aus 60%igem Alkohol. Färbt beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure einen mit Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. — Das gut krystallisirende Semicarbazon ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether.

Dimethylacetal  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ . *Darst.* Man löst 500 g  $\alpha$ -Methylfurfuran (Spl. zu Bd. III, S. 692) in 1500 ccm Methylalkohol, fügt 20 g 80%ige alkoholische Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden; die dunkelbraune Lösung wird dann in  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser gegossen, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsäuert und getrocknet; nachdem der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt worden ist, liefert das mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknete Rohöl bei 10 mm Druck eine Fraction von  $60-110^\circ$ , die das Dimethylacetal, und eine von  $180-220^\circ$ , welche Polymerisations- und Condensations-Producte desselben enthält (HARRIES, B. 31, 41). — Wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{13}$ :  $79-80^\circ$ .  $\text{Kp}_{17}$ :  $87-88^\circ$ .  $\text{D}_{16}^{16}$ : 0,9684. Riecht eigenthümlich brenzlich. Löslich in ca. 6 Thln. siedenden Wassers, ziemlich leicht in kaltem Wasser. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nur schwach, ammoniakalische Ag-Lösung dagegen sofort schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wird sofort reducirt. Alkalische Bromlösung spaltet  $\text{CHBr}_2$  ab. Liefert mit Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, welches allmählich in Methylphenyldihydropyridazin übergeht. Das Oxim ist gleichfalls ölig. Polymerisirt sich beim Stehen mit verdünnten Säuren zu einem in Wasser unlöslichen Oel, das im Vacuum bei  $180-220^\circ$  siedet. Wird von verdünnter Schwefelsäure nur langsam, von verdünnter Salzsäure dagegen schon bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen in Lävulinaldehyd übergeführt.

Diäthylacetal  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Methylfurfuran mit alkoholischer Salzsäure (HARRIES, B. 31, 43). — Flüssig. Stark lichtbrechend.  $\text{Kp}_{11-12}$ :  $92-93^\circ$ . Riecht angenehm. In Wasser ziemlich schwer löslich.

2) **Isobutrylformaldehyd, 2-Methyl-Butanon(3)-al(4)**  $(CH_3)_2CH.CO.CHO$ . B. Aus Glyoxylisobuttersäure bezw. dem Lacton der Dioxycetyl-dimethylsigsäure (S. 318) beim Erhitzen mit Wasser durch Abspaltung von  $CO_2$  (CONRAD, RUFFERT, B. 30, 861). — Prismen. Schmelzp.:  $95^\circ$ . Löslich in Alkohol und Aether. Flüchtig mit Wasserdampf. Schmeckt süßlich, später kratzend. Riecht caramellartig. Wird von NaOH in  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure übergeführt.

**5. Doppelaldehyd der Korksäure, Oktandial**  $C_8H_{14}O_2 = HOC.(CH_2)_6.CHO$ . Darst. Man leitet Wasserdampf durch die Mischung von dioxysebacinsäurem Baryum (60 g),  $PbO_2$  (98 g) und der zur Bindung des Ba und Pb nöthigen Menge 25%iger Phosphorsäure und äthert das mit Ammonsulfat gesättigte Destillat aus (BAEYER, B. 30, 1963). — Farbloses Oel.  $Kp_{30}$ :  $140-145^\circ$ .  $Kp_{76}$ :  $230-240^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung riecht önantholartig. Polymerisirt sich schnell. Wird von  $KMnO_4$  zu Korksäure oxydirt.

Polymeres Oktandial  $(C_8H_{14}O_2)_x$ . B. Beim Aufbewahren von reinem Oktandial (BAEYER, B. 30, 1963). — Kautschukartige Masse. Geht beim Destilliren ( $230-240^\circ$  unter gewöhnlichem Druck) oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in den monomolekularen Aldehyd über.

## G. \* Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_2$ bis $C_nH_{2n-6}O_2$ (S. 967).

**Aldehydalkohol**  $C_8H_{12}O_2$  bezw.  $C_8H_{10}O_2$  aus grünen Pflanzentheilen. Das reducirende Destillat, welches durch Destillation von Pflanzenblättern mit Wasserdampf erhalten wird, giebt mit m-Nitrobenzhydrazid  $C_6H_4(NO_2).CO.NH.NH_2$  krystallisirbare Condensationsproducte (Schmelzpunkt wechselnd) von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{17}O_4N_3$  bezw.  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ . Durch Destillation dieser Condensationsproducte mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein Oel, welches unter 20 mm Druck zur Hälfte bei  $70^\circ$ , zur Hälfte bei  $90^\circ$  siedet. Dieses Oel liefert bei erneuter Behandlung mit m-Nitrobenzhydrazid a) ein Hydrazon  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , Schmelzp.:  $235-237^\circ$ , gelbe Nadelchen, schwer löslich in Alkohol, und b) ein Hydrazon  $C_{15}H_{17}O_4N_3$ , Schmelzp.:  $154^\circ$ , farblose Blättchen, leicht löslich in Alkohol (CURTIUS, REINKE, C. 1897 II, 364).

**2-Methyl-Okten(2)-on(6)-al(8)**  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CHO = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH:CH(OH)$ . B. Beim Erhitzen von Methylhexenonbrenztraubensäure (S. 350) auf  $90-100^\circ$  (LÉSER, C. r. 128, 109). — Darst. Durch Condensation von Methylhepton und Aethylformiat in Gegenwart von Na-Aethylat (L., Bl. [3] 21, 969). — Farblose, angenehm wie Citronellal riechende Prismen. Schmelzp.:  $73^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $108-110^\circ$ .  $Kp$ :  $205-210^\circ$ . Durch Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure entsteht das isomere 2,8-Oxy-2-Methylokten(7)-on(6). Das Acetat siedet unter 13 mm bei  $138^\circ$ . Bei Einwirkung von Hydroxylamin entsteht ein Isoxazol, bei Einwirkung von Anilin ein Anilid ( $Kp_{20}$ :  $210-212^\circ$ ) (LÉSER, C. r. 128, 371). —  $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$ .

## H. \* Aldehyde $C_nH_{2n}O_3$ (S. 967).

**I. \* Glycerinaldehyd** (S. 967) des Hauptwerkes ist **Glycerose**, ein Gemenge von relativ wenig Glycerinaldehyd mit relativ viel Dioxyceton (S. 100). B. Beim Erhitzen von Glycerin mit  $HgCl_2$  auf  $160^\circ$  (FONZES-DIACON, Bl. [3] 13, 863). — Ist durch Hefe ebenso wenig, wie seine beiden Bestandtheile, vergärbbar; nur wenn die Glyceroselösung durch Erwärmen vorher verändert wird, tritt nach Einsaat von Hefe schwache Entwicklung von  $CO_2$  ein (EMMERLING, B. 32, 543).

Durch Oxydation von Glycerin mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroverbindungen entsteht als Hauptproduct oder ausschliesslich Glycerinaldehyd (FENTON, JACKSON, Soc. 75, 5).

Reiner **Glycerinaldehyd, Propandiol(2,3)-al(I)**  $C_3H_6O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CHO$ . B. Durch 2-tägige Einwirkung von  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure auf Glycerinaldehyddiäthylacetal (S. 488) (WOHL, B. 31, 1800). — Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Schmilzt unscharf gegen  $132^\circ$ . Schmeckt süß und zugleich bitter. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Nicht hygroskopisch. Langsam löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether. Verbreitet beim Zersetzen durch Erhitzen einen intensiven Geruch nach verbranntem Zucker. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Ist in

fester Form wahrscheinlich (wie sich aus dem Gefrierpunkt der frisch bereiteten wässrigen Lösung schliessen lässt) bimolekular, geht aber in wässriger Lösung wieder allmählich in den monomolekularen Zustand über (WOHL, B. 31, 2394).

Glycerinaldehyddiäthylacetal  $C_7H_{16}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$ . B. Durch Kochen von Oxychlorpropionacetal (S. 484) mit  $K_2CO_3$ -Lösung (WOHL, B. 31, 1799). Durch Oxydiren von Acroleinacetal mit  $KMnO_4$ -Lösung in wässriger Lösung bei 2—3° (W). — Farblos, dickes Liquidum.  $Kp_{20.7}$ : 130°. Miscbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt brennend, nicht süß. Wird von verdünnten Säuren leicht gespalten. Reducirt FERRING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert mit Phenylhydrazin Glycerosazon.

Ephidrinaldehyddiäthylacetal  $C_7H_{14}O_3 = CH_2.CH.CH(OC_2H_5)_2$ . B. Durch Destil-

liren von Oxychlorpropionacetal über fein gepulvertem KOH unter vermindertem Druck (WOHL, B. 31, 1799). — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp$ : 165°. Fast unlöslich in Wasser. Wird von verdünnten Säuren leicht unter Abspaltung von Alkohol (und Anlagerung von Wasser?) gelöst.

### I. \* Aldehyd $C_nH_{2n-2}O_3$ (S. 967—968).

3. \* Brassylaldehyd  $C_{11}H_{20}O_3$  (S. 968) ist zu streichen; vgl. v. Grossmann, B. 26, 640.

### K. \* Aldehyd $C_nH_{2n-4}O_3$ (S. 968).

\* Aldehyd  $C_4H_4O_3$  von LIMPRICHT (S. 968, Z. 12 v. o.). HILL und ALLEN (Am. 19, 650) konnten diesen Aldehyd nach den Angaben von LIMPRICHT nicht erhalten.

## XXVIIa. Aldazine.

1. Formalazin  $(C_2H_4N_2)_x$  (vgl. CURTIUS, ZINKEISEN, J. pr. [2] 58, 312). B. Beim Vermischen von Formaldehydlösung mit Hydrazin (PULVERMACHER, B. 26, 2360). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 100°. Unlöslich. Wird von Kalilauge nicht verändert. Säuren spalten rasch in Formaldehyd und Hydrazin. Mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Methylamin. —  $(C_2H_4N_2)_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ . Gelber, amorpher Niederschlag.

Tetrabromformalazin, Isocyanatetrabromid  $C_2Br_4N_2 = CBr_2.N.N:CBr_2$ . B. Aus Dibromformaltetraazylhydrazon (1 Mol.-Gew.) und Br (4 At.-Gew.) oder direct aus Hydrazotetraazol (Hptw. Bd. IV, S. 1509) (1 Mol.-Gew.) und Br (8 At.-Gew.) in wässriger Lösung (THEILE, B. 26, 2645; A. 303, 69). — Glänzende, farblose Prismen aus Eisessig, die im Exsiccator rasch matt werden. Schmelzpt.: 42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. Greift besonders in der Wärme die Schleimhaut der Augen an. Zersetzt sich leicht bei längerem Aufbewahren. Sehr beständig gegen verdünnte Säuren. Conc. Schwefelsäure spaltet in Hydrazin, Kohlensäure und Bromwasserstoff:  $Br_2C:N.N:CBr_2 + 4H_2O = 4HBr + 2CO_2 + N_2H_4$ . Wird durch Natronlauge in der Wärme rasch zersetzt. Giebt mit methylalkoholischem Kali Azinomethylcarbonat  $(CH_3O)_2C:N.N:C(OCH_3)_2$  (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

2. Aethylidenazin  $C_4H_8N_2 = CH_3.CH:N.N:CH.CH_3$ . Darst. Man löst 40 g Acetaldehyd in der doppelten Menge Aether und versetzt unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 23 g Hydrazinhydrat in 50 ccm Wasser. Nach dem Abscheiden der ätherischen Lösung wird noch mehrmals ausgeäthert (CURTIUS, ZINKEISEN, J. pr. [2] 58, 325). — Wasserklare Flüssigkeit.  $Kp_{76.0}$ : 95—96°.  $D^{17}$ : 0,832. Lagert sich mit Maleinsäure in heftiger Reaction zu Methylpyrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 489 und Spl. dazu) um.

Tetrasulfosäure  $C_4H_8O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2CH.CH:N.N:CH.CH(SO_3H)_2$ . B. Das Kaliumsalz  $K_4.C_4H_4O_{12}N_2S_4 + 2H_2O$  entsteht bei Einwirkung von Semicarbazid auf Kaliumacetaldehyddisulfonat (S. 478) (SCHRÖTER, A. 303, 127). —  $Ba_2.C_4H_4O_{12}N_2S_4 + 6H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser. — Hydrazinsalz  $C_4H_{16}O_{12}N_6S_4 + 2H_2O$ . Entsteht bei der

Einwirkung von Hydrazinsulfat auf das Ba-Salz der Acetaldehyddisulfosäure. Zersetzt sich bei 200° unter Gasentwicklung.

**3. Isobutylidenazin**  $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH.CH:N.N:CH.CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von äquivalenten Mengen Isobutyraldol (S. 484) und wässriger 50% iger Hydrazinhydratlösung (FRANKE, M. 19, 526). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isobutyraldehyd (F.). — Schwach gelbe, durchdringend riechende, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 163—165°. Kp<sub>14</sub>: 63°. Addirt lebhaft Brom. Liefert durch Reduction mit Natrium und Alkohol Isobutylamin unter intermediärer Bildung von Diisobutylhydrazin, zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Isobutyraldehyd und Hydrazin. —  $C_8H_{16}N_2.HCl$ . Monoklinhohödrische Säulen oder Tafeln (MUNTEANU-MURGOCI, C. 1899 II, 414). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether. —  $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Schwefelgelber Niederschlag. Schmelzp.: 146° unter Zersetzung. —  $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$ . Krystallinischer Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen explosionsartig.

Isomere Verbindung ( $C_8H_{16}N_2$ ) *B.* Bei der Zersetzung des Isobutylidenazinchlorhydrates mit verdünnter Natronlauge (FRANKE, M. 19, 534). — Farbloses, nach Campher riechendes Oel. Kp: 192°.

### XXVIII. \*Aldoxime (S. 968—972).

Bei den Oximen — namentlich in der aromatischen Reihe — werden häufig Isomeriefälle beobachtet, welche durch Strukturformeln nicht befriedigend erklärt werden können, dagegen eine plausible Erklärung durch Annahme einer *Stereoisomerie* finden, welche auf den räumlichen Verhältnissen des Stickstoffatoms beruht. Nach HANTZSCH und WERNER (B. 23, 11) sind die drei Valenzen des Stickstoffatoms bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird. Im Sinne dieser Anschauung ergeben sich am Modell für die unsymmetrisch constituirten Oxime  $R.C:(N.OH).R_1$ , zu denen auch die Aldoxime  $R.C:(N.OH).H$  gehören, zwei Configurationsmöglichkeiten, welche in abgekürzter Weise durch die Raumformeln:



dargestellt werden können; man unterscheidet die beiden Configurationen durch die Vorsilben „Syn-“ und „Anti-“ derart, dass die Vorsilbe die räumliche Stellung der OH-Gruppe zu demjenigen Radicale angiebt, welches unmittelbar nach der Vorsilbe genannt wird (z. B.: a) Syn-RR<sub>1</sub>-Ketoxim, b) Anti-RR<sub>1</sub>-Ketoxim). Näheres über die Stereochemie der Oxime siehe: HANTZSCH'S Grundriss der Stereochemie (Breslau 1893), S. 106 ff.; französische Ausgabe, von GUYE und GAUTIER besorgt (Paris 1896), S. 156 ff.

Da die Oxime sowohl basischen als sauren Charakter haben, enthalten sie in saurer Lösung das Kation =  $NH(OH)^+$  und in alkalischer Lösung das Anion =  $N\bar{O}$ . Es werden daher bei stereoisomeren Oximen nach ABEGO (B. 32, 291) in saurer bzw. alkalischer Lösung diejenigen Formen die beständigeren sein, in denen der positiv oder negativ geladene Sauerstoff in correspondirender Stellung zu relativ negativen bzw. positiven Atomen oder Radicalen stehen. Von den Formen:



werden I und IV die beständigsten sein.

Aldoxime entstehen aus den entsprechenden primären Nitroverbindungen  $R.CH_2.NO_2$  durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (KONOWALOW, Z. 30, 960; C. 1899 I, 597).

Durch directe Einwirkung der Halogenalkyle auf Oxime entstehen N-Alkyläther der Isooxime  $>C \begin{array}{l} N.R \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$  (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 71, 573). — Mit wasserfreier Blausäure verbinden sich die Aldoxime zu Nitrilen der Hydroxylaminosäuren (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1545).

A. \*Aldoxime  $C_nH_{2n+1}ON$  (S. 968—970).

**I. \*Formaldoxim, Methanoxim**  $CH_3ON = CH_2:N.OH$  (S. 968). *B.* Durch Vermischen von Formaldehyd und Hydroxylamin in wässriger Lösung; man extrahirt schnell mit Aether, trocknet die ätherische Lösung und fällt durch Einleiten von Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat, welches bei vorsichtigem Zersetzen mit der berechneten Menge Alkali und Fractioniren das freie Oxim giebt (DUNSTAN, BOSSI, *Soc.* 73, 353). Das Chlorhydrat entsteht auch durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Oxymethylen (S. 467) (BACH, *C. r.* 126, 363). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 84°. Polymerisirt sich sehr schnell. Bei Reduction entsteht Ammoniak. Giebt mit verdünnten Säuren theils Ameisensäure und Ammoniak, theils Hydroxylamin und Formaldehyd. Mit conc. Salzsäure erfolgt quantitative Spaltung in Hydroxylamin und Formaldehyd.  $HgCl_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $AuCl_3$ ,  $CuSO_4$  werden reducirt. Phosphorsäureanhydrid bildet in der Wärme Cyanwasserstoff. Jodmethyl giebt die Verbindung  $C_4H_{12}O_3N_3J$  (s. u.).

Salze:  $(CH_3ON)_3.HCl$ . Entsteht auch aus dem polymeren Formaldoxim (Trioximidomethylen, s. Hptw.) durch  $HCl$ -Gas (D., B.). Prismen. Schmelztp.: 136°. Giebt mit sehr verdünnter  $CuSO_4$ -Lösung in Gegenwart von  $KOH$  intensive Violettfärbung, welche bei Gegenwart von 1 Thl.  $CuSO_4$  in 1 000 000 Thln. Wasser noch sichtbar ist. Mit  $NiSO_4$  wird eine orangefarbene Färbung erhalten. —  $(CH_3NO)_3.HBr$ . Prismen. — Hydrojodid. Prismen. Schmelztp.: 136° unter Zersetzung. — Natriumverbindung  $CH_2:NO.Na$ . Durch Natrium aus der ätherischen Lösung. Krystallinisch, explosiv, hinterlässt bei der Explosion Cyanatrium.

Verbindung  $C_4H_{12}O_3N_3J = (CH_2NOH)_3.CH_3J$ . *B.* Beim Digeriren von Formaldoxim mit überschüssigem Methyljodid in starker ätherischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 575). — Krystallinisch. Schmelztp.: ca. 102° (unter Zersetzung).

Polymeres Acetylformaldoxim  $C_6H_{15}O_6N_3 = (CH_2:NO.CO.CH_3)_3$ . *B.* Aus Formaldoxim und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (DUNSTAN, BOSSI, *Soc.* 73, 357). — Lange Krystalle aus Aether oder Wasser. Schmelztp.: 133° unter Zersetzung. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub oder mit Schwefelsäure und Natriumamalgam giebt  $\frac{1}{3}$  des Stickstoffs Ammoniak,  $\frac{2}{3}$  Methylamin.

Chlorformaldoxim, Formylechloridoxim  $CH_3ONCl = CHCl:N.OH$ . *B.* Man tröpfelt eine auf 0° abgekühlte Lösung von Knallnatrium (aus 32 g Knallquecksilber) in 150 cem Wasser in abgekühlte Salzsäure (114 Thele. vom spec. Gew. 1,18 und 114 Thele. Wasser) und schüttelt sofort dreimal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird im Vacuum, zuletzt bei 0°, verdunstet (NEF, *A.* 280, 307). — Man trägt 1 Thl. Knallnatriumlösung in 2 Thele. Salzsäure ( $D^{150}$ : 1,183) ein, filtrirt rasch vom abgeschiedenen  $NaCl$  und extrahirt mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Aether unter Kühlung (SCHOLL, *B.* 27, 2819). Man wäscht den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung sofort mit Ligroin. — Nadeln. Riecht stechend, in verdünnter Lösung wie Blausäure. Greift heftig die Augen an. Nur bei 0° beständig. Fast unlöslich in Ligroin, ziemlich schwer löslich in  $CS_2$ , sehr leicht in Wasser, Alkohol u. s. w. Zersetzt sich heftig schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $NH_3O$ ,  $HCl$ ,  $CO$  u. s. w. Wird weder durch Wasser noch durch Alkohol zersetzt. Sehr giftig.  $NH_3$  erzeugt das Ammoniumsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (s. Spl. zu Bd. I, S. 1244),  $AgNO_3$ : Knallsilber, Anilin in Gegenwart von Aether: Phenylisoretin  $C_7H_8ON_2$ .

**2. \*Acetaldoxim, Aethanoxim**  $C_2H_5ON = CH_3.CH:NOH$  (S. 969). {*B.* Durch Vermischen von Aldehydammoniak mit 1 Mol.-Gew.  $NH_3O.HCl$  (V. MEYER, ... PETRACZEK, ...; DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 61, 473; } 65, 209). — {Bei längerem Schmelzen sinkt der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz } auf 13°. Ueber die Beziehungen zwischen den bei 13° und bei 47° schmelzenden Formen vgl.: CARVETH, *C.* 1898 II, 178.  $D^{20}$ : 0,9645.  $n_D$ : 1,4270 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432).  $D^{17}$ : 0,940. Mol. Brechungsvermögen: 25,14 (EYKMAN, *R.* 12, 180).  $D^{17}$ : 0,9544 (flüssig). Magnetische Rotation: 3,4 (PERKIN, *Soc.* 65, 211). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 786. Beim Behandeln der ätherischen Lösung, unter Abkühlen, mit  $PCl_5$  und dann mit Wasser entsteht Acetamid und wenig Methylformamid. Essigsäureanhydrid erzeugt bei starker Abkühlung ein sehr unbeständiges Acetylderivat (D., *Soc.* 65, 213; vgl. DOLLFUS, *B.* 25, 1914). Einwirkung von Jodmethyl: DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 577.

Chloral-Acetaldoxim  $C_4H_6O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:CH.CH_3$ . Schmelztp.: 74° (v. HEYDEN Nachig. D.R.P. 66 877, *Frdl.* III, 994).

Acetaldoximidisulfosäure  $C_2H_5O.NS_2 = HON:CH.CH(SO_3H)_2$ . —  $K_2.C_2H_5O_7.NS_2 + H_2O$ . Glasglänzende Nadeln (SCHRÖTER, *A.* 303, 125).

S. 969, Z. 15 v. o. statt: „ $C_2H_4Cl_2NO$ “ lies: „ $C_2H_4Cl_2NO_2$ “.

**3. \* Propionaldoxim, Propanoxim(I)**  $C_3H_7ON = CH_3.CH_2.CH:NOH$  (S. 969). Erstartet bei  $-20^\circ$  krystallinisch und schmilzt dann bei  $+21,5^\circ$ . Hält man die Substanz längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie erst durch Abkühlen auf  $-11^\circ$  (DUNSTAN, DYMOND, Soc. 65, 221). Schmelzpt.: gegen  $40^\circ$ . Kp:  $135^\circ$ . Kp<sub>100</sub>:  $77^\circ$  (BOURGEIS, DAMBMANN, B. 26, 2860). Kp:  $131-131,5^\circ$  (corr.). D<sup>15</sup>: 0,9372 (flüssig) (D., D.). D<sup>20</sup><sub>4</sub>: 0,9258. n<sub>D</sub>: 1,4287 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1432). D<sup>16</sup>: 0,9298. Mol. Brechungsvermögen: 32,91 (EYKMAN, R. 12, 180).

**4. \* Oxime**  $C_4H_9ON$  (S. 969).

1) \* *Butyraldoxim, Butanoxim(I)*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:NOH$  (S. 969). Flüssig. Kp<sub>115</sub>:  $152^\circ$  (v. MILLER, PLÜCHL, B. 26, 1553). Bleibt bei  $-80^\circ$  flüssig (DUNSTAN, DYMOND, P. Ch. S. Nr. 122).

2) \* *Isobutyraldoxim, Methylpropanoxim(I)*  $(CH_3)_2CH.CH:NOH$  (S. 969). D<sup>20</sup><sub>4</sub>: 0,8943. n<sub>D</sub>: 1,4297 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1432). D<sup>1</sup>: 0,91059. D<sup>25</sup>: 0,89432. Magnetische Rotation: 5,5 (DUNSTAN, DYMOND, Soc. 65, 226). Beim Behandeln der abgekühlten ätherischen Lösung mit  $PCl_5$  und dann mit Wasser entstehen Isobutyramid und wenig Isopropylformamid.

**5. \* Isovaleraldoxim, 2-Methylbutanoxim(4)**  $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:NOH$  (S. 969). Erstartet im Kältgemisch. Schmelzpt.:  $48,5^\circ$ . Kp:  $164-165^\circ$ . Kp<sub>14</sub>:  $67,5-68^\circ$  (corr.) (BOURGEIS, DAMBMANN, B. 26, 2859). Die Krystalle verflüssigen sich nach einigen Tagen. Kp:  $162-163^\circ$ . D<sup>20</sup><sub>4</sub>: 0,8934. n<sub>D</sub>: 1,4367 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1432; BRÜHL, Ph. Ch. 16, 215).

**6. \* Oenanthaldoxim, Heptanoxim(I)**  $C_7H_{15}ON = C_6H_{13}.CH:NOH$  (S. 969). Schmelzpunkt:  $57-58^\circ$  (PONZIO, J. pr. [2] 53, 432). Schmelzpt.:  $55,5^\circ$ . Kp<sub>14</sub>:  $100,5^\circ$  (BOURGEIS, DAMBMANN, B. 26, 2860). D<sup>83</sup><sub>4</sub>: 0,8341. Mol. Brechungsvermögen: 63,13 (EYKMAN, R. 12, 180). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218. Verhalten gegen Kupferbromür: COMSTOCK, Am. 19, 490.

\* *N-Methyläther*  $C_8H_{17}ON = C_6H_{13}.CH \left\langle \begin{array}{l} N \cdot CH_3 \\ O \end{array} \right.$  (S. 969). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218.

## B. \* Aldoxime $C_nH_{2n-1}ON$ (S. 970).

(Vor I.) *Acroleinoxim, Propen(I)-oxim(3)*  $C_3H_5ON = CH_2:CH.CH:NOH$ .

Dibromacroleinoxim  $C_3H_3ONBr_2 = OH.N:CH.C_2HBr_2$ . B. Aus Tribrombernsteinaldoximsäure (S. 184) beim Erwärmen mit der 40-fachen Menge Wasser auf  $40^\circ$ :  $C_3H_3ONBr_3 = C_3H_3ONBr_2 + HBr + CO_2$  (HILL, ALLEN, Am. 19, 662). — Dünne Nadeln. Schmelzpt.:  $104^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird Hydroxylamin frei, und es entsteht nebea etwas Dibrommaleinsäure ein nach Acrolein riechender flüchtiger Stoff, Dibromacrolein, welcher durch Oxydation mit  $Ag_2O$   $\alpha\beta$ -Dibromacrylsäure (Hptw. Bd. I, S. 503) liefert.

**3. Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene \*Verbindung**  $C_8H_{13}O_3N_3$  ist *1-Methyl-3- $\alpha$ -Dioximinobutyl-Isoaxolin*. Siehe darüber S. 493.

**4. 2,6-Dimethyl-3-Methyloxim-Hepten(3)**  $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:C \left\langle \begin{array}{l} CH:NOH \\ CH(CH_3)_2 \end{array} \right.$ . Flüssig. Kp<sub>30</sub>:  $125^\circ$  (KOHN, M. 17, 136). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylacrylsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469).

## Ba. Aldoxime $C_nH_{2n+1}O_2N$ .

**I. Oxime**  $C_6H_{13}O_2N$ .

1) *Propionaldoxim, 2-Methylpentanol(3)-Oxim(I)*  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CH:NOH$ . Dickes, gelbes Oel. Kp<sub>22</sub>:  $140^\circ$  (THALBERG, M. 19, 156).

2) *2,2-Dimethylbutanol(3)-Oxim(I)*  $(CH_3)_2C[CH(OH).CH_3].CH:NOH$ . B. Man kocht das Aldol  $C_6H_{12}O_2$  aus Isobutyryl- und Acet-Aldehyd (S. 484, Z. 8 v. u.) mit Hydroxyl-



$\beta$ -Nitroisoxazol  $C_3H_2O_3N_2 = \begin{matrix} \text{CH:N} \\ \text{NO}_2\text{C:CH} \end{matrix} \text{O}$ . B. Aus Natriumnitromalonaldehyd und salzsauerm Hydroxylamin (HILL, TORREY, *Am.* 22, 106). — Farblose, rhombische Tafeln aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in  $CS_2$ , sehr wenig in Ligroin. Löst sich in Aetzkalkalien unter Zersetzung mit tiefgelber Farbe.

### 3. \* Oxime $C_4H_5O_2N_2$ (S. 971).

1) \* *Dimethylglyoxim*  $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$  (S. 971). Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. *Diacyldioxim* Hptw. Bd. I, S. 1033 u. Spl. dazu.

3) *Hydroxylaminderivat des Acetessigaldehyds. 1-Methyl-3- $\alpha\gamma$ -Dioximino-butyl-Isoxazolin*  $C_8H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3.C(NOH).CH_2.C(NOH).CH.CH_2.C.CH_3 \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{matrix}$  (vgl. SCHOLL, B. 30, 1292). B. Man versetzt eine Lösung von (40 g) rohem Natriumacetessigaldehyd (S. 486) in (60 cem) Wasser bei 0° mit einer Lösung von (26 g)  $NH_3O.HCl$  und lässt das Ganze einige Tage über  $H_2SO_4$  stehen (CLAISEN, HORI, B. 24, 139). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

### 4. \* Oxime $C_5H_{10}O_2N_2$ (S. 972).

1) \* *Methyläthylglyoxim, Pentandioxim(2, 3)*  $(CH_3.C(NOH).C(NOH).C_2H_5)$  (S. 972). B. Aus 1 Mol.-Gew. 3,3-Dichlorpentanon(2), 6 Mol.-Gew.  $NH_3O.HCl$  und wässriger  $Na_2CO_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 537). — Seideartige Kristalle (aus Aether-Alkohol). Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172° bis 173° (unter theilweiser Sublimation) (FILETI, PONZIO, G. 25 1, 239; J. pr. [2] 55, 192). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Methyläthylfurazan (Hptw. Bd. IV, S. 525). Liefert bei der Reduktion ein Gemisch von salzsauerm Aminomethylpropylketon und salzsauerm Aminodiäthylketon, neben Salmiak (JÄNICKE, B. 32, 1099).

2) *Lävulinatdehyddioxim, Pentandioxim(1, 4)*  $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CH:N.OH$ . Sternförmig angeordnete, dicke Prismen aus Aether. Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in heissem Benzol, Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Erwärmen (HARRIES, B. 31, 45).

3) *Dioxim des Isobutyrylformaldehyds, 2-Methyl-Butandioxim(3, 4)*  $(CH_3)_2CH.C(N.OH).CH(N.OH)$ . B. Beim 15—20-stdg. Erhitzen der alkoholischen Lösung des entsprechenden Aldehyds (S. 487) mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und  $Na$ -Bicarbonat auf 60—80° (CONRAD, RUPPERT, B. 30, 862). — Feine, weisse Nadeln aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 110°.

### 5. \* Oxime $C_6H_{12}O_2N_2$ (S. 972).

1) \* *Methylpropylglyoxim, Hexandioxim(2, 3)*  $CH_3.C(NOH).C(NOH).C_3H_7$  (S. 972). B. Aus 3,3-Dichlorhexanon(2) und  $NH_3O$  (FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 346). — Nadeln (aus Aether). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 242).

6. *Dioxim des Korkaldehyds, Oktandioxim(1, 8)*  $C_8H_{16}O_2N_2 = OHN:CH.(CH_2)_6.CH:N.OH$ . Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 150—155°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (BAEYER, B. 30, 1964).

## D. Oxime $C_nH_{2n-1}O_3N_3$ .

**Propantrioxim, Triisonitrosopropan**  $C_3H_5O_3N_3 = HON:CH.C(NOH).CH:NOH$ .  
Siehe Hptw. Bd. I, S. 1029.

## XXIX. \* Ketone (S. 972—1027).

### A. \* Ketone $C_nH_{2n}O$ (S. 972—1006).

*Bildungsweisen:* \* 1) (S. 972) Die Kohlenwasserstoffe  $RC:CR$  verbinden sich bei 325° direct mit Wasser zu Ketonen. Unsymmetrische Carbüre liefern hierbei zwei isomere

Ketone (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 244):  $C_2H_5.C:C_4H_9 + H_2O = C_2H_5.CO.CH_2.C_4H_9$  bezw.  $C_2H_5.CH_2.CO.C_4H_9$ .

\*5) (S. 973) Ketone können auch aus den Natriumsalzen . . . Säureanhydriden . . . erhitzt (PERKIN, *Soc.* 49, 322), vgl. FITTIG, *B.* 30, 2150.

14) 2-Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  liefern mit Zinkstaub und Essigsäure neben Aminoderivaten auch Ketone (KONOWALOW, *Z.* 25, 472):  $C_5H_{11}.CH(NO_2).CH_3 + H_4 = C_5H_{11}.CO.CH_3 + NH_3 + H_2O$ .

In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich die Ketone mit *Bernsteinsäure-ester* zu Estern der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  (vgl. S. 283, Z. 1—6 v. o.).

In Gegenwart von Kalk verbinden sich Ketone mit *Formaldehyd* zu mehratomigen Alkoholen (vgl. S. 98). — Verhalten verschieden constituirter Ketone gegen *Benzaldehyd*: vgl. VORLÄNDER, *B.* 30, 2261.

Die Fettketone geben beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von *Quecksilberoxyd* in verdünnter Schwefelsäure Quecksilberverbindungen der allgemeinen Formel  $(HgSO_4)_3.3HgO.CO(R)_2$ . Beim Einleiten von  $H_2S$  wird das Keton regeneriert (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1868).

*Halogenirte Ketone.*  $\alpha$ -Halogenketone  $R.CH_2.CHX.CO.R$  geben mit  $NH_3O$  Glyoxime  $R.C(N.OH).C(N.OH).R$  (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 285).

Die Ketone nehmen bei Gegenwart von  $2NaO.C_2H_5$  4 Mol.-Gew. *Stickoxyd* auf zu *Diisonitraminketonen*. Die sehr unbeständigen Natriumsalze dieser Verbindungen zerfallen durch Säuren sofort unter Abspaltung der CO-Gruppe in Form einer Carbonsäure und Bildung von Alkylendiisonitraminen:  $CH_3.CO.CH(N_2O_2H)_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + H_2C(N_2O_2H)_2$ . Sind in einfachen Ketonen dem Carbonyl ein Methyl und ein Methyl bebauchbar, so tritt NO in das Methylen, bei Nachbarschaft von Methyl und Methin aber in das Methyl (W. TRAUBE, *A.* 300, 95).

\**Isonitrosoketone* (S. 974, Z. 22 v. oben). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone  $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$  entstehen stets zwei Isonitrosoketone, wenn R normal ist, dagegen nur ein Isonitrosoketon, wenn R tertiäre Structur besitzt; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe zwischen  $CH_3$  und CO in die Gruppe C:NOH verwandelt (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 269; *J. pr.* [2] 58, 392). Nach FARMER, HANTZSCH (*B.* 32, 3101) sind die  $\alpha$ -Isonitrosoketone ( $\alpha$ -Oximidoketone) „Pseudosäuren“, deren Salze nicht der Oximform entsprechen, sondern vielleicht die Gruppe  $\begin{matrix} O.N.ONa \\ | \\ -C-C- \end{matrix}$  enthalten. Die Iso-

nitrosoketone geben mit salzsaurem Hydroxylamin, neben Glyoximen als Nebenproducten, substituirte Isoxazolonoxime, die durch Condensation zweier Moleküle entstehen (SCHOLL, *B.* 30, 1287). Durch Einwirkung von  $N_2O_4$  auf aliphatische Isonitrosoketone entstehen „Acyldinitrokohlenwasserstoffe“  $R.C(N_2O_4).CO.R'$  (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 191; *G.* 27 I, 271). Diese Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung von  $HNO_3$  auf aliphatische Ketone  $R.CH_2.CO.R'$  neben  $\alpha$ -Diketonen, Dinitrokohlenwasserstoffen und Fettsäuren. Charakteristisch für die Acyldinitrokohlenwasserstoffe ist die mehr oder weniger leicht erfolgende Zersetzung derselben (durch Wasser) in Dinitrokohlenwasserstoff  $R.CHN_2O_4$  und Fettsäure  $R'.CO_2H$  (F., P., *J. pr.* [2] 55, 191).

Bei der Einwirkung von *Salpetersäure* (s. oben) auf Ketone  $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$  entstehen zwei Diketone, wenn R normale Structur hat, dagegen nur ein Diketon, wenn R tertiäre Structur besitzt; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe zwischen  $CH_3$  und CO zur Ketogruppe oxydirt. Ueberall, wo zwei Diketone entstehen, bilden sich auch zwei Dinitrokohlenwasserstoffe; wo nur ein Diketon entsteht, bildet sich auch nur ein Dinitroparaffin (F., P., *G.* 28 II, 262; *J. pr.* [2] 58, 362).

*Acetate der Ketone* entstehen beim Stehenlassen einer Lösung des zu acetalisirenden Ketons in ca. 5 Mol.-Gew. des Alkohols bei Gegenwart von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in der Kälte, wobei der Formiminoäther durch Uebergang in Orthoameisensäureester wirkt (CLAISEN, *B.* 31, 1011).

Verhalten der Ketone im *thierischen Organismus*: vgl. SCHWARZ, *A. Pth.* 40, 168.

*Nachweis von Ketonen*: Man versetzt eine wässrige Lösung von salzsaurem Semi-carbazid mit alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton und lässt 4—5 Tage stehen (THIELE, *B.* 27, 1918). Nachweis und Abscheidung als p-Nitrophenylhydrazon: BAMBERGER, *B.* 32, 1806; HYDE, *B.* 32, 1810. Nachweis von Ketonen durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung (LEGELSCHE Reaction): DENIGÈS, *Bl.* [3] 17, 381. Farbenreactionen der Ketone: vgl. Hptw. Bd. I, S. 910 u. Spl. dazu.

I. \* **Dimethylketon, Aceton, Propanon** (S. 976). V. Im Theeöl: SCHIMMEL & Co., Bericht vom April 1898, S. 53. Ueber das Vorkommen im Organismus vgl.: COTTON, *Bl.* [3] 21, 978. — B. Beim Erhitzen von Tetrolsäure (S. 208) mit Wasser auf  $330^\circ$

(DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 225). Neben einer ziemlich grossen Menge von Aldehyd aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Aethan im Ozonisator mittels dunkler elektrischer Entladungen (DE HEMPTINNE, *C.* 1897 II, 1045). Ueber Gewinnung von Aceton durch Destillation von essigsäuren Salzen bei Gegenwart von Hydraten der Erdalkalien oder der Magnesia, vgl. BAUSCHLICH, D.R.P. 81 914, *B.* 28 Ref., 698. Zur Abscheidung aus „Acetonölen“ vgl. auch JÜRGENSEN, B., D.R.P. 83 439, *B.* 28 Ref., 950.

Schmelzp.: — 94,9° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 1821). D<sub>4</sub><sup>0</sup>: 0,81378. D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,79705. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,77986 (SAPOSCHNIKOW, *Z.* 28, 229). Spec. Gew. und Brechungsvermögen wässriger Lösungen: S., *Z.* 28, 233, 274. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* 16, 1. Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564; ABEGG, *W.* 60, 56. Elektromagnetische Drehung 3,481 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* II, 785). Dielektricitätsconstante, Dichte und Brechungsexponent der Mischungen mit Wasser und mit Benzol: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308, 313. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: CARRARA, *G.* 27 I, 207; DUTOIT, *A.* 125, 240.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 292. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C.* r. 126, 674. Aceton liefert bei der Oxydation mit genügenden Mengen KMnO<sub>4</sub> in alkalischer Lösung hauptsächlich Oxalsäure; bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels entstehen Essigsäure und Ameisensäure (v. COCHENHAUSEN, *J. pr.* [2] 58, 451). Mit Wasserstoff-superoxydlösung von 50% entsteht Tricycloacetonsuperoxyd, mit „CARO's Reagens“ dimoleculares Acetonsuperoxyd (S. 497). Aceton wird von Salpetersäure (D: 1,37) nicht angegriffen. Rothe, rauchende Salpetersäure erzeugt in erheblicher Menge Acetyl-methylnitrosäure (S. 505) (BEHREND, SCHMITZ, *A.* 277, 313); über die ausserdem entstehenden Producte (s. S. 505) vgl. ferner: APETZ, HELL, *B.* 27, 939. Mit *Salpetrigsäureäthylester* und alkoholischer Salzsäure entsteht Isonitrosoacetone. Beim Einleiten von Stickoxyd in ein Gemisch aus Aceton und alkoholischem Natriumäthylat entsteht das Natriumsalz des Methylendiisonitramins Na<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (Spl. zu Bd. I, S. 1161). Natrium löst sich in entwässertem Aceton ohne Wasserstoffentwicklung. Verdünnt man aber Aceton mit dem 100fachen Volumen absoluten Aethers, so entweicht beim Eintragen von Natrium Wasserstoff, und es scheiden sich die Natriumverbindungen des Isopropylalkohols und Pinakons ab; gelöst bleibt die Natriumverbindung des Acetons C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Na (FREER, *A.* 278, 122). Natriumacetone liefert mit Chlorameisensäureester NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Alkohol, Pinakon, Kohlensäureäthylisoacetonester CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>).O.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 497) und Kohlensäureäthylisomethylisoester C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 497) (FREER, *A.* 283, 381). Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumacetone: F., *A.* 278, 181. Bei der Condensation des Acetons durch Natriumäthylat in der Kälte entsteht zunächst nur Mesityloxyd (S. 515), bei längerem Stehen Isoacetophoron (S. 526), Xyliton (S. 525) und höher siedende Producte (KEPP, MÜLLER, *A.* 299, 194, 211). Das gleiche Isoacetophoron entsteht bei der Condensation mit gebranntem Kalk (BREDT, RÜBEL, *A.* 299, 160; vgl. FITTIG, *A.* 110, 32). Condensation durch Chlorzink: RAIKOW, *B.* 30, 905. Beim Destilliren von Aceton mit conc. Schwefelsäure entstehen neben Mesitylen: Propylen, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Phoron (S. 525), Mesityloxyd, Essigsäure, ein Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> und ein bei 183—185° siedendes Oel C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O (D<sub>4</sub>: 0,8865) (ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 255). Aceton verbindet sich in Gegenwart von etwas Salzsäure mit drei- und vierwerthigen Alkoholen unter Wasseraustritt (s. S. 496 Acetonglycerin u. s. w.). Mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Zink entsteht Trimethyläthylennilchsäure (S. 228, Nr. 22). Mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und Zink entsteht Tetramethyläthylennilchsäureester (S. 230). Beim Stehen mit Formaldehyd und Kalkmilch entsteht Anhydroenneheptit (S. 107). Bei dreiwöchentlichem Stehen von Aceton mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entsteht Pinakolythioharstoff C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (Spl. zu Bd. I, S. 1325) (HEILPERN, *M.* 17, 244). Aceton verbindet sich in Gegenwart von Ammoniak oder primären Basen mit Cyanessigsäureester zu Nitrilen der Pyridinreihe:  $2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{NH}_2\text{R} + \text{CH}_3(\text{CN}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{RN} \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2 \\ \text{CO}.\text{C}(\text{CN}) \end{matrix} \gg \text{C}.\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mit Hydrazinsulfat und Cyankalium entsteht Hydrazoisobutyronitril C<sub>3</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (Spl. zu Bd. I, S. 1466). Aceton liefert bei längerem Stehen mit wässriger Natronlauge und gelbem Quecksilberoxyd eine weissliche Substanz, welche von Salpetersäure in ein krystallinisches Nitrat C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> übergeführt wird, aus welchem durch NaOH ein explosives, gelbes Pulver der Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> entsteht (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 1908; vgl. auch *B.* 31, 2215).

Aceton, subcutan eingespritzt, wird zum Theil vom thierischen Organismus verbrannt, zum Theil durch Lunge und Harn ausgeschieden (GEELEMUYDEN, *H.* 23, 433).

*Nachweis und Bestimmung des Acetons.* Zum *Nachweis* von Spuren von Aceton wird das bei 112° schmelzende Dibenzylacetone dargestellt (VORLÄNDER, HOBOM, *B.* 29, 1840). Aceton giebt mit primären Aminen in Gegenwart von Nitroprussidnatrium intensive Roth-

violettfröbung (mit secundären und tertiären Aminen dagegen erfolgt nur orangerothe Fröbung) (RIMINI, *C.* 1898 II, 133). Nachweis durch Ueberföhrung in Acetonsuperoxyd (S. 497): BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 125. Nachweis im Harn: STUDER, *C.* 1898 I, 1152. Nachweis und Bestimmung mittels Mercurisulfat: DENIGES, *C. r.* 127, 963; *Bl.* [3] 21, 241; *A. ch.* [7] 18, 400; OPPENHEIMER, *B.* 32, 986; *C.* 1899 II, 888. Bestimmung des Acetons im Harn (durch Ueberföhrung in Jodoform): ARGENSON, *Bl.* [3] 15, 1055.

Quecksilbersulfatverbindung des Acetons  $(\text{HgSO}_4)_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . *B.* Beim Kochen von 1 ccm Aceton mit 250 ccm einer L6sung von 5 g HgO in 20 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  (DENIGES, *C. r.* 126, 1870; *A. ch.* [7] 18, 399). — Weisse, krystallinische Verbindung, l6slich in Salzsäure. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  wird das Aceton regenerirt.

\*Aceton und Disulfite (*S.* 978)  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + (\text{HSO}_3)_2\text{Sr}$ . Krystalle. Sehr leicht l6slich in Wasser, schwer in Alkohol (FAGARD, *Bl.* [3] 13, 1068). —  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + (\text{HSO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Fettglänzende Blättchen. Sehr leicht l6slich in Wasser (F.).

\*Acetonchloroform  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_3$  (*S.* 978). *Die im Hauptwerk unter a) als „Flüssiges Acetonchloroform“ beschriebene Substanz ist keine chemische Verbindung, sondern eine L6sung des festen Acetonchloroforms (s. u.) in Aceton und Wasser.*

Das \*feste Acetonchloroform (*S.* 979)  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$  schmilzt wenig über  $97^\circ$ , ist unl6slich in kaltem, ziemlich l6slich in heissem Wasser. Es bildet kein bestimmtes Hydrat, sondern eine feste L6sung mit Wasser, deren Schmelzpunkt je nach dem Wassergehalt bis auf  $75,2^\circ$  sinkt. Bei  $75,2^\circ$  bilden sich neben den Krystallen zwei flüssige Schichten (CAMERON, HOLLY, *C.* 1898 II, 277). Es liefert in alkoholischer L6sung bei der Einwirkung von Zinkstaub Isobutylene, Isocrotylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCl}$  und Dichlorisobutylene  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CCl}_2$  (JOCIRSCH, *Z.* 30, 920; *C.* 1899 I, 606). Mit kalter, verdünnter Kalilauge entsteht  $\alpha$ -Chlorisobuttersäure, mit sehr conc. Kalilauge Aceton,  $\text{CHCl}_3$  und Methacrylsäure (*S.* 193).

\*Chloralacetoxim  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 979). {*B.* Bei 15-stdg. Erhitzen . . . . . Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 794; } J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* 26, 909). — *Darst.*: USCHAKOW, *Z.* 29, 115; *C.* 1897 I, 1019. — Trimerische Pyramiden (aus Ligroin). Wird durch 10%ige Kalilauge in eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$  übergeföhrt (U.). Beim Erwärmen mit Soda entsteht  $\beta$ -Acetylacrylsäure. Beim Behandeln mit Brom und  $\text{CS}_2$  entsteht Dibromchloralacetoxim (s. u.).

Chloralacetoxim  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpt.:  $95-105^\circ$  (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 555). Schmelzpt.:  $104-106^\circ$  (J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* 26, 910). Leicht l6slich in Wasser, Alkohol u. s. w.

Dibromchloralacetoxim  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2$ . *B.* Beim Behandeln einer L6sung von 1 Mol.-Gew. Chloralacetoxim in  $\text{CS}_2$  mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (J. WISLICENUS, KIRCHEISEN, *B.* 26, 909). — Seideglänzende Nadeln (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzpt.:  $117-118^\circ$ .

Acetondimethylacetal  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ . *Darst.* Durch Stehenlassen von Aceton, Methylalkohol und salzsaurem Forminomethyläther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1012). — Kp:  $83^\circ$ .

Acetondiäthylacetal  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . *Darst.* Durch Stehen von in Aethylalkohol gel6stem Aceton mit salzsaurem Forminoäthyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1012). — Kp:  $114^\circ$ . Wird von Wasser, das weniger als 0,01% Schwefelsäure enthält, beim Schütteln sofort in Aceton und Alkohol gespalten. Liefert beim Kochen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Gegenwart von Chinolin Aethylisopropenyläther (*S.* 112) (CLAISEN, *B.* 31, 1021).

Acetonglycerin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 1 Thl. wasserfreiem Glycerin mit 5 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 1% Salzsäure) (FISCHER, *B.* 28, 1169). Man neutralisirt mit  $\text{PbCO}_3$ , verdampft die filtrirte L6sung im Vacuum und destillirt den Rückstand im Vacuum. Zur Reinigung kocht man das Destillat mit 3 Thln. Wasser, fällt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und extrahirt mit Aether. Die ätherische L6sung wird verdunstet, und der Rückstand im Vacuum destillirt. —  $\text{Kp}_{25}$ :  $104-106^\circ$ .  $\text{Kp}_{16}$ :  $82-83^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,064. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Aceton und Glycerin. Mit Benzoylchlorid + Natroulauge entsteht Tribenzoylglycerin.

Diaceton-Erythrit  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ . *B.* Beim Schütteln von gepulvertem Erythrit mit 8 Thln., 1% Salzsäuregas enthaltendem, trockenem Aceton (SPEIER, *B.* 28, 2531). Man lässt 12 Stunden stehen. — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.:  $56^\circ$ .  $\text{Kp}_{25}$ :  $105-106^\circ$ . Flüchtigt mit Wasserdämpfen. Sehr leicht l6slich in Wasser,  $\text{CHCl}_3$ , Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwer in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Erythrit und Aceton. Schmeckt bitter.

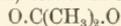
Diaceton-Arabit  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ . *B.* Aus 1 Thl. gepulvertem Arabit und 20 Thln. Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* 28, 2532). — Syrup.  $\text{Kp}_{25}$ :

145—152°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w., viel schwerer in warmem Wasser. Schmeckt bitter.

**Diaceton-Adonit** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Wie der Diaceton-Arabit (s. o.) (SPEIER, *B.* 28, 2532). — Syrup. Kp<sub>17</sub>: 150—155°. Schmeckt bitter.

**Triaceton-Mannit** C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. *B.* Beim Schütteln bis zur Lösung von 1 Thl. gepulvertem Mannit mit 10 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 1% Salzsäure) (FISCHER, *B.* 28, 1168). Man neutralisirt nach 12 Stunden mit PbCO<sub>3</sub> und dampft die filtrirte Lösung ein. — Monokline, hemimorphe Säulen (TIETZE, *C.* 1898 II, 1081). Schmelzpunkt: 68—70°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die Lösung in absolutem Alkohol ist bei c = 9,6 [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +12,4°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub>, Aceton und Essigäther, recht schwer in heissem Wasser. Schmeckt bitter. Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit 20 Thln. Salzsäure von 0,5% in Aceton und Mannit.

**Diaceton-Dulcitol** C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Bei 3-stdg. Schütteln von 1 Thl. gepulvertem Dulcitol mit 20 Thln. Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* 28, 2533). Man lässt 4 Stunden stehen. — Säulen aus Benzol. Schmelzpt.: 98°. Kp<sub>15</sub>: 193° bis 195°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.



**Aceton-Rhamnosid** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH.CH(OH).CH—CH(?). *B.* Man

löst 1 Thl. wasserfreie, gepulverte Rhamnose in 20 Thln. Aceton (mit 0,2% Salzsäure), lässt 1 Stunde stehen und dampft die durch Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von Salzsäure befreite Lösung zum Syrup ein. Dieser wird mit 10 Thln. Aether extrahirt, der Aether verjagt und der Rückstand abermals mit 5 Thln. Aether extrahirt (FISCHER, *B.* 28, 1162). — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 90—91°. Destillirt im Vacuum fast unzersetzt. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 9 und t = 20°, [α]<sub>D</sub>: +17,45°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Aceton und Rhamnose.

**Triaceton-Sorbit** C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. *B.* Aus 1 Thl. Sorbit und 20 Thln. trockenem Aceton, enthaltend 1% Salzsäuregas (SPEIER, *B.* 28, 2533). Man lässt 2 Tage stehen. — Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzpt.: 45°. Kp<sub>25</sub>: 170—175°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**Triaceton-α-Glykoheptit** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. *B.* Wie beim Triaceton-Sorbit (s. o.) (SPEIER, *B.* 28, 2534). — Syrup. Kp<sub>24</sub>: 200—201°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

**Kohlensäureäthylisoacetonester** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.C(:CH<sub>3</sub>).O.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Chlorameisenester zu 1 Mol.-Gew. Natriumaceton (FREER, *A.* 283, 381). — Kp: 129—130°. Verbindet sich mit Brom. Wird von Barytwasser in CO<sub>2</sub>, Alkohol, Isopropylalkohol und Aceton zerlegt. Beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> entstehen 2-Chlorpropen und Chlorameisensäureester.

**Kohlensäureäthylisomesityloxydester** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C(:CH<sub>3</sub>).O.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Entsteht neben Kohlensäureäthylisoacetonester u. s. w. aus 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und 1 Mol.-Gew. Natriumaceton (FREER, *A.* 283, 389). Man fractionirt das Product im Vacuum. — Kp<sub>30</sub>: 114°. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure in CO<sub>2</sub>, Alkohol und Aceton.

**Dimolekulares Acetonsuperoxyd** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} O.O \\ O.O \end{matrix}$ >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Man verreibt 25 g Kaliumpersulfat mit 27,5 g conc. Schwefelsäure, giebt nach 10 Minuten 75 g gepulvertes Kaliumsulfit hinzu, verreibt, bis ein trockenes Pulver entstanden ist, und fügt letzteres (trockenes „CARO'sches Reagens“) auf einmal bei 10° unter Kühlung zu einer Lösung von 5 g Aceton in 40 g Aether (BAEYER, VILLIGER, *B.* 32, 3632; 33, 858). — Prismen (aus Essigester). Schmelzpt.: 132—133°. Sehr flüchtig mit Wasser- und Aether-Dämpfen. Schwer löslich in Wasser. Explodirt heftig beim Schlag und beim Reiben.

**Tricycloacetonsuperoxyd** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} O.O.C(CH_3)_2.O \\ O.O.C(CH_3)_2.O \end{matrix}$ >. *B.* Bei vierwöchentlichem Stehen eines, unter Kühlung bereiteten Gemisches von 11,6 g Aceton mit 13,6 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 50% und einem Tropfen Phosphorsäure (WOLFFENSTEIN, *B.* 28, 2267; D.R.P. 84 953, *B.* 29 Ref., 195). Entsteht augenblicklich, wenn man zu einer Mischung von etwa gleichen Gewichten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung von 50% und Aceton conc. Salzsäure unter Kühlung giebt (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 859). — Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 94—95° (B., V., *B.* 32, 3632). Unlöslich in Wasser, Säuren und

Alkalien, leicht löslich in Benzol u. s. w. Flüchtig. Sehr explosiv. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und  $H_2O_2$ .

\* **Blausäureaceton, Oxyisobuttersäurenitril**  $C_4H_7ON = (CH_3)_2C(OH)CN$  (S. 979). Bei Einwirkung von  $PCl_5$  entsteht ein Gemenge von  $\alpha$ -Chlorisobuttersäurenitril mit Methylacrylsäurenitril (HENRY, C. 1898 II, 661).

**Acetat**  $C_6H_5O_2N = (CH_3)_2C(O.C_2H_5O)CN$ . Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 180—182°.  $D^{19}$ : 0,997 (HENRY, C. 1898 II, 661).

\* **Ammoniakabkömmlinge des Acetons** (S. 980—985).

1) \* **Diacetonamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$  (S. 980). Beim Kochen mit  $KCNO$  entsteht Anhydrodiacetonharnstoff  $C_7H_{12}N_2O$  (Spl. zu Bd. I, S. 1315). Verbindet sich direct mit Phenylsenföhl zu Diacetonphenylthioharnstoff  $C_{13}H_{18}N_2SO$  (W. TRAUBE, B. 27, 277).

**Diacetonalkamin**  $CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1176 (Z. 3 v. u.) u. Spl. dazu*.

\* **Diacetonamin und Aldehyde** (S. 982). Die hierunter aufgeführten Verbindungen sind ihrer Constitution nach Abkömmlinge von Homologen des Piperidins und würden daher in Bd. IV aufzuführen sein. Wegen ihres Zusammenhanges mit dem Aceton sind sie hier belassen; ihre Combinationsproducte mit aromatischen Componenten s. *in* *dess im Spl. zu Bd. IV, S. 40—43*.

\* **Vinyldiacetonamin**  $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$  (S. 982). *Darst.* { Man kocht 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin } mit 7 Thln. 80%igem Alkohol und 1 Thl. Paraldehyd 60 Stunden lang am Kühler, filtrirt das ausgeschiedene Oxalat und dampft die Mutterlauge zur Gewinnung des Restes ein (HARRIES, Privatmittheilung; vgl. { FISCHER, B. 17, 1793 }). — Vereinigt sich mit Aethyl- und Phenyl-Mercaptan zu Trimethylpiperidin-Diäthylmercaptol (vgl. Spl. zu S. 994) bzw. Diphenylmercaptol (PAULY, B. 31, 3148).

\* **Vinyldiacetonalkamine**  $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CH-NH-C(CH_3)_2 \end{matrix}$  (S. 982). Das durch Reduction des Vinyldiacetonamins entstehende Präparat ist ein Gemisch von zwei stereoisomeren Verbindungen ( $\alpha$  und  $\beta$ ); ein solches Gemisch bildet sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -p-Aminotrimethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 485), während in gleicher Reaction aus  $\beta$ -Aminotrimethylpiperidin nur das  $\beta$ -Alkamin entsteht. Die beiden Isomeren krystallisiren gewöhnlich zusammen in schönen sechseckigen Prismen vom Schmelzp.: 120—121°, die ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht ändern. Sie lassen sich als Chlorhydrate von einander trennen, da das  $\alpha$ -Chlorhydrat in Alkohol-Aether nicht löslich, das  $\beta$ -Chlorhydrat darin löslich ist (HARRIES, A. 294, 337, 358, 369; Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 96 539, 95 621, 95 622; C. 1898 I, 1048, 1253).

a)  **$\alpha$ -Vinyldiacetonalkamin (stabile Modification)**. B. Durch Behandlung des labilen Vinyldiacetonalkamins oder des bei der Reduction des Vinyldiacetonamins erhaltlichen Gemisches der beiden isomeren Vinyldiacetonalkamine mit Natriumamylat (HARRIES). — Würfel. Schmelzp.: 137—138°.  $Kp$ : 208—211°. 1 g löst sich in ca. 9—10 ccm siedendem Benzol.

b)  **$\beta$ -Vinyldiacetonalkamin (labile Modification)**. Durch elektrolytische Reduction von Vinyldiacetonamin in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird von der stabilen Modification nichts gebildet) (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 95 623; C. 1898 I, 647). — Prismen. Schmelzp.: 160—161°.  $Kp$ : 204—205°. 1 g löst sich in ca. 30 ccm siedendem Benzol. Geht durch 20-stdg. Kochen mit einer Lösung von 10 g Natrium in 40 g Amylalkohol in die  $\alpha$ -Verbindung über (HARRIES).

Vinyldiacetonalkamin giebt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure  $\gamma$ -Brom- bzw.  $\gamma$ -Jodtrimethylpiperidin (s. S. 499) (PAULY, HARRIES, B. 31, 666).

**Vinyldiacetonaminnoxim**  $C_8H_{16}ON_2 = OH.N:C < \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ | \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$ . B. Aus Vinyldiacetonamin und salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung (HARRIES, A. 294, 350); man fällt durch gesättigte Pottaschelösung (H., Privatmitth.). — Tafeln. Schmelzp.: 150—151°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Geht durch Reduction in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Aminotrimethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 485—486) über; bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-salzsaurer Lösung unterhalb 5° entsteht hauptsächlich die  $\alpha$ -Verbindung, bei der Reduction mit Natrium in heissem Amylalkohol hauptsächlich die  $\beta$ -Verbindung (H., A. 294, 352, 364). — Einfach salzsaures Salz  $C_8H_{16}ON_2.HCl$ . B. Aus dem zweifach

salzsauren Salz bei 120°. Blätterige Gebilde aus absolutem Alkohol. — Zweifach salzsaures Salz C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl. *B.* Aus mit Salzsäure gesättigter alkoholischer Lösung des Oxims durch Fällung mit absolutem Aether. Zunächst dickes Oel, dann weisse Prismen; sehr hygroskopisch.

**N-Methylvinylidiacetonalkamin** C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH.N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ . a) *α-Verbindung.* *B.* Durch Methyliren des stabilen Vinylidiacetonalkamins (S. 498). — Aus dem *β*-N-Methylvinylidiacetonalkamin (s. u.) durch 20-stdg. Kochen mit Natriumamylat (HARRIES, A. 296, 336). — Hellgelbes Oel. Erstarrungspunkt unterhalb -20°. K<sub>P744</sub>: 225—226°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Hydrat C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON + 2H<sub>2</sub>O, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 39—40°. — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat, Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Chloraurat, Tafeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Bromhydrat C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.HBr, sechsseitige Tafeln.

b) *β-Verbindung.* *B.* Durch Methyliren des labilen Vinylidiacetonalkamins (S. 498) (HARRIES, A. 296, 340). — Feine Prismen oder Säulen. Schmelzp.: 70—72°. K<sub>P744</sub>: 220°. Leicht löslich in Wasser. 1 g löslich in 2—3 ccm Petroleumäther. Wird durch 20-stdg. Kochen mit Natriumamylat in die *α*-Verbindung verwandelt. — Chlorhydrat. Löslich in absolutem Alkohol. — Chloroplatinat. Gefiederte Krystalle. — Chloraurat. Dicke Prismen.

*α-N-Dimethylvinylidiacetonalkammoniumjodid* C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>ONJ = CH(OH) <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ . C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J. *B.* Durch Einwirkung von CH<sub>3</sub>J auf stabiles Vinylidiacetonalkamin (S. 498) (HARRIES, A. 296, 324). — Blättchen. Zersetzungspunkt ca. 270°. 1 g löslich in ca. 25 ccm siedendem, absolutem Alkohol.

\***Vinylidiacetonin** C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH.NH.C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH.NH.C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  (S. 982). — Mandelsaures Salz C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH[OH].CO<sub>2</sub>H). *B.* Aus *γ*-Jodtrimethylpiperidin (s. u.) und mandelsaurem Ag in petrolätherischer Lösung. Aus Vinylidiacetonin und Mandelsäure (PAULY, HARRIES, B. 31, 668). — Nadelchen aus Toluol. Schmelzp.: 147°.

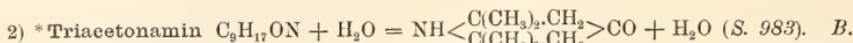
**γ-Bromtrimethylpiperidin** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NBr =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CHBr}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 Thl. *α*- oder *β*-Vinylidiacetonalkamin (S. 498) mit 4 Thln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,8) auf 150° (PAULY, HARRIES, B. 31, 667). — Schmelzp.: 16°. In organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich. — C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NBr.HBr. Kleine, zugespitzte Prismen aus Wasser. Löslich in 7 Thln. Wasser von 100°. — Pikrat C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NBr.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 188—190°.

\***γ-Jodtrimethylpiperidin** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NJ =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CHJ}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH.NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  (S. 982). *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 1 Thl. *α*- oder *β*-Vinylidiacetonalkamin (S. 498) mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (PAULY, HARRIES, B. 31, 667). — Setzt sich mit mandelsaurem Ag zu mandelsaurem Vinylidiacetonin und AgJ um. — Jodhydrat. Löslich in 18—20 Thln. siedendem Wasser.

**Isovalerdiacetonalkamin** C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ . a) *Labile Modification.* *B.* Durch elektrolitische Reduction von \*Isovalerdiacetonamin (S. 982) in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird von der stabilen Modification nichts gebildet) (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 95 623; C. 1898 I, 647). Durch Reduction von Isovalerdiacetonamin mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung und Krystallisation des freien Basengemisches aus Petroleumäther, wobei die labile Form zuerst auskrystallisiert und die stabile Form im Filtrat verbleibt (SCH., D.R.P. 95 620, 95 621, 95 622; C. 1898 I, 1048). Durch Zersetzung des p-Aminodimethylisobutylpiperidins (Spl. zu Bd. IV, S. 486) mit salpetriger Säure (HARRIES, D.R.P. 99 004, 99 005; C. 1898 II, 1190). — Prismen. Schmelzp.: 93—94°. Lagert sich bei der Behandlung mit Natriumamylat in die stabile Form um.

b) *Stabile Modification.* *B.* Aus der labilen Form mittels Natriumamylats (SCH., D.R.P. 95 621; C. 1898 I, 1048). — Schmelzp.: 80—82°.

**Oenanthdiacetonalkamin** C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ . *B.* Durch elektrolitische Reduction von \*Oenanthdiacetonamin (S. 983) in schwach alkalischer Lösung (SCH., D.R.P. 95 623; C. 1898 I, 647). — Schmelzp.: 77—79°.



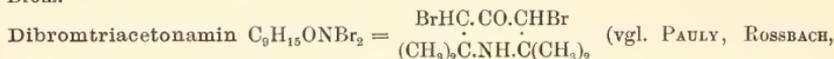
Bei mehrtägigem Schütteln von 25 g Phoron (S. 525) mit 80 ccm Ammoniak (D: 0,925) (GUARESCHI, B. 28 Ref., 160) — Schmelzp.: 59–60° (wasserhaltig). Schmelzp.: 35,1° (wasserfrei). Wird in wässriger Lösung von Brom-Bromkaliumlösung in das Perbromid seines Bromhydrates und N-Bromtriacetamin (s. u.) übergeführt (PAULY, B. 31, 668). Reagirt mit Mercaptanen unter Bildung von Alkyltriacetamininsulfiden (vgl. Aethyltriacetamininsulfid, S. 507) (P., B. 31, 3145). — Triacetaminbromhydrat-Perbromid  $C_9H_{17}ON \cdot HBr \cdot Br_2$  (?). B. Bei der Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf die wässrige Lösung des Triacetamins, neben N-Bromtriacetamin (P., B. 31, 669). — Goldgelbe, flache Nadeln aus  $CHCl_3$  + Aether; zersetzt sich bei 71–72°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Bromwasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol,  $CHCl_3$  und Aceton, welch' letzteres dabei bromirt wird; sehr unbeständig; spaltet sich bei 80–90° in die Bromhydrate des Triacetamins und Dibromtriacetamins (s. u.). —  $(C_9H_{17}NO \cdot HSCN)_2 \cdot Pt(SCN)_4$ . Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung).

**N-Methyltriacetamin**  $C_{10}H_{19}ON = CH_3N \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CO$ . B. Bei 24-stdg. Schütteln von 18 g Phoron mit 15 g Methylaminlösung von 33% (GUARESCHI, B. 28 Ref., 160). — Flüssig. Kp: 200° (nicht unzersetzt). —  $(C_{10}H_{19}ON \cdot HCl)_3 \cdot PtCl_4$ . Orangefarbener Niederschlag, aus Nadeln bestehend. —  $C_{10}H_{19}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. —  $(C_{10}H_{19}ON \cdot HSCN)_2 \cdot Pt(SCN)_4$ . Niederschlag. Orangerothe, dicke Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 137–139°.

**N-Aethyltriacetamin**  $C_{11}H_{21}ON = C_2H_5N \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CO$ . B. Aus 6,4 g Phoron und 7 g Aethylaminlösung von 33% (GUARESCHI). — Flüssig. —  $(C_{11}H_{21}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangerothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 157–158° (unter Zersetzung).

**N-Allyltriacetamin**  $C_{12}H_{21}ON = C_3H_5N \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CO$ . B. Aus Phoron und Allylamin (GUARESCHI). — Flüssig. —  $(C_{12}H_{21}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in heissem Wasser und absolutem Alkohol.

**N-Bromtriacetamin**  $C_9H_{16}ONBr = \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} \cdot NBr \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Durch Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf wässrige Triacetaminlösung unter Kühlung (PAULY, B. 31, 668). — Lange, zerschlissene Bänder aus Petroleumäther. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in organischen Solventien, sehr wenig in Wasser. Vereinigt sich mit Brom.

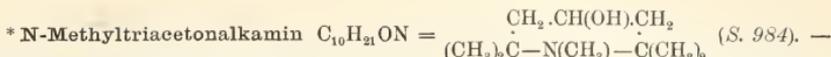


B. 32, 2000). B. Durch Erhitzen des Triacetaminbromhydrat-Perbromids auf 80–90°, neben Triacetaminbromhydrat. — Darst. Man lässt in die 80–90° warme, stark bromwasserstoffsäure Lösung von 1 Mol.-Gew. Triacetamin die Lösung von 4 At.-Gew. Br in KBr-Lösung einlaufen (PAULY, B. 31, 670). — Atlasglänzende Nadelchen aus 10 Thln. Benzol; zersetzt sich zwischen 140–150°; beim Kochen mit Wasser entsteht ein isomeres Dibromtriacetamin (s. u.) bezw. ein bromfreies, mentholartig riechendes, basisches Oel vom Kp: ca. 170°, das leicht verharzt. — Wird von conc. wässrigem Ammoniak in  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -Carbonsäureamid (s. Spl. zu Bd. IV, S. 61) übergeführt (P., R.), von Zinkstaub und Eisessig zu Triacetamin reductirt (P., R.). — Bromhydrat. Sechseckige Tafelchen aus viel siedender Bromwasserstoffsäure, zersetzt sich bei ca. 203°. Sehr wenig löslich.

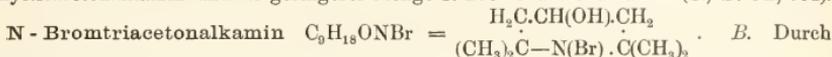
**Isomeres Dibromtriacetamin**  $C_9H_{15}ONBr_2$ . B. Durch Destillation des aus Triacetaminbromhydrat-Perbromid entstehenden Dibromtriacetamins (s. o.) mit Wasserdampf (PAULY, B. 31, 671). — Blass smaragdgrüne Prismen aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 60–61°. Leicht löslich; riecht stechend campherartig.

**\* Triacetonalkamin**  $C_9H_{19}ON = NH \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH(OH)$  (S. 984). B. Durch elektrolytische Reduction von Triacetamin in schwach alkalischer Lösung (hierbei wird kein Pseudotriacetonalkamin gebildet) (Chem. Fabr. vorm. SCHERING, D.R.P. 95 623; C. 1898 I, 647).

Perbromid des Bromhydrats  $C_9H_{20}ONBr_3 = C_9H_{19}ON \cdot HBr \cdot Br_2$ . B. Durch Einwirkung von Br auf Triacetonalkaminbromhydrat (SAMLEBEN, B. 31, 1147). — Orangerothe Nadeln aus  $CHCl_3$ ; zersetzt sich bei 160°. Verliert das addirte Brom leicht; liefert bei der Einwirkung von Alkalien N-Bromtriacetonalkamin.



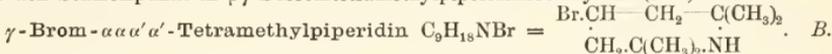
Perbromid des Bromhydrats C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON.HBr.Br<sub>2</sub>. B. Durch Einwirkung von Brom auf N-Methyltriacetonalkaminbromhydrat (SAMTLEBEN, B. 31, 1148). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und CHCl<sub>3</sub>. — Bei der Einwirkung von Soda entstehen Methyltriacetonalkamin und in geringerer Menge N-Bromtriacetonalkamin (S., B. 32, 664).



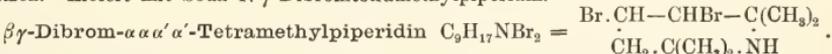
Schütteln von frisch gefälltem Perbromid des Triacetonalkamins mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung. Durch Einwirkung von Br auf Triacetonalkamin, neben Perbromtriacetonalkaminbromhydrat (SAMTLEBEN, B. 31, 1148). Entsteht, neben N-Methyltriacetonalkamin, bei der Einwirkung von Soda auf das Perbromid des N-Methyltriacetonalkaminbromhydrats in geringer Menge (S., B. 32, 664). — Mattgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 101°. Sehr leicht löslich in CHCl<sub>3</sub> und Aceton, etwas in siedendem Wasser.



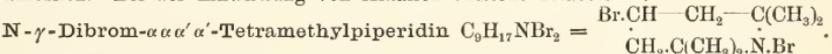
steht durch Umlagerung beim Aufbewahren von  $\gamma$ -Brom- $\alpha\alpha\alpha'$ -Tetramethylpiperidin (s. u.) (SAMTLEBEN, B. 32, 665). — Perbromid des Bromhydrats C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N.HBr.Br<sub>2</sub>. B. Durch Einwirkung von Br auf in Alkohol + HBr gelöstes Triacetonin bei gewöhnlicher Temperatur (S., B. 32, 667). Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 55°. Fast unlöslich in Aether und CHCl<sub>3</sub>, leicht löslich in Alkohol. Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in  $\beta\gamma$ -Dibromtetramethylpiperidinbromhydrat (s. u.) um.



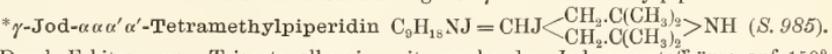
Durch 1-stdg. Erhitzen von Triacetonalkamin (S. 500) mit der 4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (SAMTLEBEN, B. 32, 664). Durch Einwirkung von heissen Säuren oder Ammoniak auf das N- $\gamma$ -Dibromderivat (s. u.) (S.). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 45°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroïn; sublimiert theilweise unzersetzt. Lagert sich langsam in Triacetoninbromhydrat (s. o.) um. — C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NBr.HBr. Nadeln aus Wasser. — Perbromid des Bromhydrats C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NBr.HBr.Br<sub>2</sub>. Orange-gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert mit Soda N- $\gamma$ -Dibromtetramethylpiperidin.



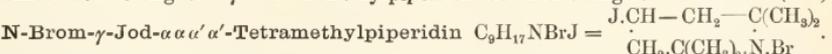
B. Durch Erhitzen des Triacetoninbromhydratperbromids (s. o.) über den Schmelzpunkt (SAMTLEBEN, B. 32, 667). — C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NBr<sub>2</sub>.HBr. Kurze, sechsseitige, mikroskopische Prismen aus Wasser, die sich bei 170° zersetzen. Löslich in Alkohol oder 60 Thln. Wasser, sonst fast unlöslich. Bei der Einwirkung von Alkalien entsteht Triacetonin.



B. Durch Verreiben von  $\gamma$ -Brom- $\alpha\alpha\alpha'$ -Tetramethylpiperidinbromhydratperbromid (s. o.) mit verdünnter Sodalösung (SAMTLEBEN, B. 32, 665). — Lange, gelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser; riecht stark nach Campher; sehr beständig gegen heisses Wasser und Alkali; wird von verdünnten Säuren und Ammoniak unter Bildung von  $\gamma$ -Bromtetramethylpiperidin zersetzt.



B. Durch Erhitzen von Triacetonalkamin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (SAMTLEBEN, B. 32, 665). — Perbromid des Bromhydrats. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr unbeständig. Liefert bei der Einwirkung verdünnter Sodalösung viel  $\gamma$ -Jodtetramethylpiperidin und nur wenig N-Bromderivat (s. u.)



B. Durch Einwirkung verdünnter Sodalösung auf das Perbromid des  $\gamma$ -Jodtetramethylpiperidinbromhydrats (s. o.), neben viel  $\gamma$ -Jodtetramethylpiperidin (SAMTLEBEN, B. 32, 666). — Warzenförmig angeordnete Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 98°. Löslich in Alkohol. Riecht campherähnlich.

Triacetonhydroxylaminderivate s. Spl. zu Bd. I, S. 1033 unter Phoronoxim u. s. w.

3) \* Triacetondiamin C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 985). B. Bei der Reduction von Triacetonhydroxylaminhydrat (Spl. zu Bd. I, 1033) mit Zinkstaub

+ Salzsäure (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2733). Beim Behandeln von Phoron (S. 525) mit Ammoniak unter Vermeidung jeder Erwärmung (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 98 705; C. 1898 II, 951). —  $KP_{12}$ : ca.  $95^{\circ}$  (H., L.). Durch Reduction entsteht Triacetonalkadiamin (s. u.). Durch Erwärmen mit Wasser auf  $70-80^{\circ}$  entsteht Triacetonamin (S. 500). —  $C_9H_{21}ON_3 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + 3H_2O$ . Monokline Krystalle (REUTER, C. 1899 II, 178). Zersetzt sich bei  $208^{\circ}$ . Unlöslich in Alkohol und Aether. — Oxalat  $C_9H_{20}ON_2 \cdot 2C_2H_2O_4$ . Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp.:  $189^{\circ}$  unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Triacetonalkadiamin  $C_9H_{22}ON_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduction von Triaceton-dihydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1033) oder seinem Anhydrid mit starkem Natriumamalgam in verdünnter, schwefelsaurer Lösung (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2735). Durch Reduction von Triaceton-diamin (s. o.), z. B. mit Natriumamalgam (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 96 657, 98 705, C. 1898 II, 157, 951). — Rhombische Prismen aus Aether. Schmelzp.:  $98-99^{\circ}$  (H., L.). Kp:  $205-210^{\circ}$  (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Aether und Petroleumäther. Geht durch erschöpfende Methylierung mit Jodmethyl unter Zulauf von Alkali in Dimethylheptadienol (S. 87) über. Bildet leicht lösliche Salze.

\* *Substitutionsproducte des Acetons (S. 986—993).*

\* **Monochloraceton**  $C_3H_5OCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 986). *Darst.* Man leitet unter Wasserkühlung in 40 Thle. Aceton, in welchem sich 10 Thle. Marmor befinden, Chlor ein, während man 18—20 Thle. Wasser zutropfen lässt. Die Reaction ist beendet, wenn nur noch wenig Marmor vorhanden ist; dann überlässt man das Reactionsproduct 24 Stunden sich selbst und fractionirt die obere Schicht desselben (FRITZSCH, B. 26, 597; A. 279, 313; D.R.P. 69 039; *Frdl.* III, 9). —  $NH_3$  erzeugt Methylglyoxim (S. 492). —  $(HgSO_4)_2 \cdot 3HgO$ .  $C_3H_5OCl$  (DENIGÈS, A. ch. [7] 18, 400).

S. 986, Z. 17 v. o. statt: „262“ lies: „2629“.

\* **Dichloracetone**  $C_3H_4OCl_2$  (S. 986). a) \* ***a*-Dichloraceton, 1,1-Dichlorpropanon**  $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$  (S. 986). Beim Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lösung von 10% entsteht Acrylsäure.

b) \* ***s*-Dichloraceton, 1,3-Dichlorpropanon**  $(CH_2Cl)_2CO$  (S. 986). *Darst.* Beim Einleiten von Chlor, unter Zutropfen von 7 Thln. Wasser und anfangs unter Kühlung, in ein Gemisch aus 4 Thln. Aceton und 6 Thln. Marmor (FRITZSCH, A. 279, 316).

Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin liefert mit Phtalimidkalium nicht Diphtalimidoaceton, sondern ein Isomeres (POSNER, B. 32, 1250).

\* **Tetrachloraceton**  $C_3H_2OCl_4$ . a) \* **1,3,3,3-Tetrachloraceton**  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl_3$  (S. 987). B. Beim Einleiten von Chlor in gekühlten Isopropylalkohol (BROCHET, Bl. [3] 13, 117; A. ch. [7] 10, 134). — Flüssig bei  $-21^{\circ}$ . Kp:  $183^{\circ}$ .  $D_{15}^{20}$ : 1,624 (Br.).  $n_D^{15}$ : 1,497. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen  $CHCl_3$ , Chloressigsäure und Trichloressigsäure. Reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat, FEHLING'sche Lösung, färbt nicht Rosanilinbisulfid. — Das \*Hydrat  $C_3H_2OCl_4 \cdot 4H_2O$  (S. 987, Z. 8 v. u.) schmilzt nicht bei  $38^{\circ}$ , sondern bei  $46^{\circ}$ .

\* **Pentachloraceton**  $C_3HOCl_5 = ClCH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$  (S. 988). B. Entsteht neben Hexachloraceton beim Chloriren von Aceton am Sonnenlichte, später unter Erwärmen (FRITZSCH, A. 279, 317). —  $D_{15}^{15}$ : 1,69. Geht durch Erhitzen mit  $PCl_5$  auf  $180^{\circ}$  in Heptachlorpropan über. Liefert mit verdünnter Kalilauge  $CHCl_3$  und Dichloressigsäure. Mit Anilin und verdünnter Essigsäure entstehen  $CHCl_3$  und Dichloressigsäureanilid.

\* **Monobromaceton**  $C_3H_5OBr = CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 989). B. Bei mehrtägigem Stehen von Chloraceton mit wässriger-methylalkoholischer KBr-Lösung (SCHOLL, ΜΑΤΘΑΙΟΡΡΗΤΟΣ, B. 29, 1555). Entsteht neben Dibromaceton durch Einleiten bei  $28-31^{\circ}$  von Bromdämpfen, unter allmählichem Zugießen von  $2\frac{1}{2}$  Thln. Wasser, in 4 Thln. Aceton und 1 Thl. Marmor (SCH., M.). — Reinigung durch Vacuumdestillation: BRENDLER, TAFEL, B. 31, 2683. —  $KP_{25-26}$ :  $48-53^{\circ}$  (B., T.).  $KP_5$ :  $31,4^{\circ}$ .  $KP_{25}$ :  $136,5^{\circ}$  (in kleinen Mengen unzerst) (SCH., M.). Der Dampf reizt heftig zu Thränen.

\* **Tetrabromacetone**  $C_3H_3OBr_4$ . a) \* ***a*-Tetrabromaceton, 1,1,1,3-Tetrabrompropanon**  $CBBr_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$  (S. 989). B. Entsteht neben anderen Producten aus 4,5-Diphenylotandion(2,7) (Hptw. Bd. III, S. 301) mit Brom und Eisessig (HARRIES, ESCHENBACH, B. 29, 2127).

b) \* ***s*-Tetrabromaceton, 1,1,3,3-Tetrabrompropanon**  $CHBr_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$ . B. Neben Pentabromaceton beim Versetzen einer conc. Lösung von Acetondicarbonsäure mit Brom (LEDERER, D.R.P. 98 009; C. 1898 II, 742). — Gelblich gefärbtes Oel. Zersetzt sich beim Erwärmen. Mit Alkalien wird kein Bromoform gebildet.

\* **Pentabromaceton**  $C_3HOBr_5 = CHBr_2 \cdot CO \cdot CBr_3$  (S. 989). B. Durch Oxydation des Tetrabromdiacetyls mit  $H_2O_2$  in einer Ausbeute von 30—40% (KELLER, MAAS, C. 1898 I,

24). Aus Acetondicarbon säure und Brom (BERGESIO, SABBATANI, C. 1899 I, 596; LEDERER, D.R.P. 98 009; C. 1898 II, 742). — Lange Prismen aus Aether. Schmelzp.: 72,8° (K., M.); 76° (L.). Sublimirt bei höherer Temperatur anscheinend ohne Zersetzung. Riecht eigenartig durchdringend. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den organischen Solventien. Giebt an AgNO<sub>3</sub> drei Atome Brom ab. Mit verdünnten Alkalien entsteht Bromoform.

\* Jodacetone C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OJ = CH<sub>3</sub>J.CO.CH<sub>3</sub> (S. 991). B. Bei 48-stdg. Stehen von 20 g Chloracetone mit einer conc., wässrigen, Holzgeist versetzten Lösung von 40 g KJ (SCHOLL, MATTHAIPOPOULOS, B. 29, 1558). — Kp<sub>11</sub>: 58,4°.

\* s-Dijodacetone C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OJ<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>J.CO.CH<sub>2</sub>J (S. 991). B. Beim allmählichen Zugeben einer Lösung von 2 Thln. Krystallsoda in 20 Thln. Wasser zu einem Gemenge von 1 Thl. Acetondicarbon säure, gelöst in der 20fachen Menge Wasser und 4 Thln. Jod (LEDERER, D.R.P. 95 440; C. 1898 I, 811). — Geruchlos. Schmelzp.: 65—66°.

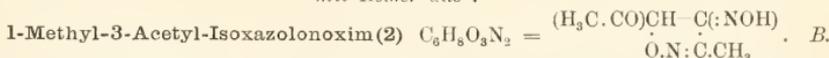
s-Tetraiodacetone C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OJ<sub>4</sub> = CO(CH<sub>2</sub>J)<sub>2</sub>. B. Beim Stehen von 1 g Acetondicarbon säure mit 10 g HJO<sub>3</sub>, gelöst in 15 ccm Wasser (ANGELL, LEVI, G. 23 II, 97). Aus Acetondicarbon säure durch Einwirkung von Jod in Gegenwart von HgO (LEDERER, D.R.P. 95 440; C. 1898 I, 811). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 142° (unter Bräunung). Sehr leicht löslich in Aceton.

Pentajodacetone C<sub>3</sub>HOJ<sub>5</sub> = J<sub>5</sub>C.CO.CHJ<sub>2</sub>. B. Aus Pyromeconsäure (S. 264) durch Jodsäure (PERATONER, LEONARDI, G. 28 II, 299). In eine Lösung von 6 Thln. Acetondicarbon säure und 4 Thln. Kaliumbromat in 15 Thln. Wasser werden allmählich 20 Thle. Jod eingebracht (LEDERER, D.R.P. 95 440, C. 1898 I, 811). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: gegen 164°. Sehr leicht zersetzlich, nur unter Kohlenwasserstoffen aufzubewahren. Wird durch HJ zu Aceton reducirt, durch verdünnte Kalilauge in Jodoform, CO<sub>2</sub> und Formaldehyd gespalten. Beim Erwärmen mit Sodalösung wird es in Dijodacetone übergeführt.

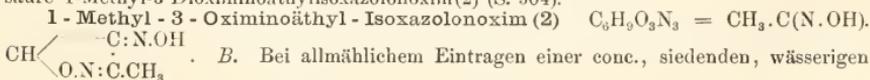
Perjodacetone C<sub>3</sub>OJ<sub>6</sub> = CJ<sub>5</sub>.CO.CJ<sub>3</sub>. B. Zu einem Gemenge von 10 Thln. Acetondicarbon säure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Thln. Jod werden allmählich 9 Thle. Jodsäure hinzugefügt (unter Kühlung) (LEDERER, D.R.P. 95 440; C. 1898 I, 811). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt gegen 78° unter vorübergehendem Sintern. Beim Kochen mit Wasser spaltet es Jod ab und geht dabei in Pentajod-, bezw. Tetraiod-Aceton über. Auch die meisten organischen Lösungsmittel zersetzen es. Verdünnte Natronlauge bildet Jodoform.

\* Isonitrosoacetone, Propanon(2)-Oxim(1) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.CH(N.OH) (S. 991). Ist gegen Lakmus neutral und hat nur eine minimale elektrische Leitfähigkeit (FARMER, HANTZSCH, B. 32, 3103). Wird durch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in eine zähe, weisse, selbstentzündliche Substanz verwandelt (PONZIO, G. 27 I, 272). Liefert mit HNO<sub>3</sub> Acetylmethylnitrosäure (S. 505). Wird von Zinn und Salzsäure zunächst zu Aminoacetone reducirt, welches dann in 2,5-Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821) übergeht. Bei der Elektrolyse einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Dimethylpyrazin (AHRENS, MEISSNER, B. 30, 532). Liefert mit Hydroxylamin Methylglyoxim (s. S. 971 des Hptw.). Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Methylglyoxim und Methyloximinoäthylisoxazoloxim C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (siehe unten!). Liefert mit NaHSO<sub>3</sub> ein in Nadeln krystallisirendes Salz CH<sub>3</sub>.C(OH,SO<sub>3</sub>Na).CH(SO<sub>3</sub>Na).NH.SO<sub>3</sub>Na + 3H<sub>2</sub>O, das beim Erwärmen mit Salzsäure in Methylglyoxal (S. 485), NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> zerfällt (v. PECHMANN, B. 20, 2542). Isonitrosoacetone vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Aethylmercaptan in Aether bei Behandlung mit trockener Salzsäure zu einem Mercaptol (gelbrothes Oel), während die O-Alkyläther des Isonitrosoacetons mit 3 Mol.-Gew. Aethylmercaptan unter Bildung von Verbindungen der muthmasslichen Constitution R.O.NH.CH(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>3</sub> reagiren (POSNER, B. 32, 1241, 1246). — Bildet mit trockenem Ammoniak kein Ammoniumsalz (H., F.).

S. 992, Z. 1 v. o. statt: „und säuert dann an“ lies: „säuert dann an und schüttelt mit Aether aus“.



Bei Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,51) auf 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazoloxim(2) (s. u.). Nur in Form seines Phenylhydrazons C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (gelbe Krystalle. Schmelzp.: ca. 208°) isolirt (SCHOLL, BAUMANN, B. 30, 1308). — Liefert mit Hydroxylamin 1-Methyl-3-Oximinoäthylisoxazoloxim(2) zurück und giebt bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure 1-Methyl-3-Dioximinoäthylisoxazoloxim(2) (S. 504).



Lösung von 32 g  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  in eine siedende, wässrige Lösung von 32 g Isonitrosoacetone (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1297; vgl. SCH., *B.* 23, 3578; JOVITSCHITSCH, *B.* 28, 2673). Aus Oximinomethylisoxazolone  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  (S. 183) beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. KOH oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 15% (Jov.). Neben Oximinomethylisoxazolone, bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester (Jov., *B.* 30, 2421). — Nadelchen (aus heissem Wasser). Verpufft bei 245—246°. Löslich in ca. 500 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol, leicht in starken Basen und Säuren, unlöslich in Essigsäure. Zerfällt bei 8—10-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure von 30% auf 140° in Ameisensäure, Essigsäure und  $\text{NH}_3\text{O}$ .  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  erzeugt 1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2)  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  (s. u.) und die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$  (s. u.) —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$ . HCl. Glänzende Nadelchen. Schmelzpt.: 112—113°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

**1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2)**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{N.OH}).\text{CO}$ .

$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C:N.OH} \\ \diagdown \text{O.N:C.CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man trägt 18 g  $\text{NO}_2$  in eine gekühlte Lösung von 20 g 1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2) (S. 503) in 300 g Aether ein, filtrirt nach 2 Tagen, verdunstet das Filtrat zum grössten Theil und fügt 100 ccm Wasser hinzu (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1301). Bei 2-tägigem Stehen scheiden sich Krystalle des Oxims  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  aus, die man mechanisch von einer klebrigen Masse (*B.*) trennt. Aus der abfiltrirten, wässrigen Lösung lässt sich durch Aether noch mehr Oxim gewinnen. Die klebrige Masse (*B.*) kocht man einige Zeit mit Wasser, aus der wässrigen Lösung krystallisirt dann der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$  (s. u.), gelöst bleibt etwas Oxim  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ . Dieses Oxim wird im Vacuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwässert, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, daraus durch Ligroin gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 91°. Verliert das Krystallwasser im Vacuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Unlöslich in  $\text{CS}_2$ , leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, löslich in Säuren und Alkalien. Verbindet sich mit  $\text{NH}_3\text{O}$  zu Methylidioximinomethylisoxazoloneoxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4$  (s. u.). Mit Anilin entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (s. u.) mit Dimethyl-p-Phenyldiamin die Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$  (s. Hptw. Bd. IV, S. 598), mit Phenylhydrazin der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$  (s. Hptw. Bd. IV, S. 768) und mit Diazobenzolchlorid der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_5$  (Hptw. Bd. IV, S. 1477). —  $\text{Na.C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$ . Feine Nadelchen. —  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3)_2.\text{Ag}(\text{OH})$ . Feine Nadelchen.

**Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$ .** *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g Methyloximinomethylisoxazoloneoxim (s. o.) in eine gekühlte Lösung von 15 g  $\text{NO}_2$  in 300 g Aether (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1299). Man lässt 7 Tage unter Umschütteln stehen, giesst dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, verjagt den Aether und kocht die zurückbleibende, wässrige Flüssigkeit sammt dem darin befindlichen Oele  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. — Feine Nadelchen, erhalten durch Fällen der kalten Lösung in  $\text{CHCl}_3$  durch Aether. Schmelzpt.: 267° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$ , ziemlich leicht in heissem Aceton, fast gar nicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

**Anilinderivat  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}(\text{NOH}).\text{C}(\text{N.C}_6\text{H}_5).\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C:N.OH} \\ \diagdown \text{O.N:C.CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}?$**  *B.* Bei

mehrtägigem Stehen im Vacuum einer kaltgesättigten, wässrigen Lösung von 0,5 g Methyloximinomethylisoxazoloneoxim mit einer wässrigen Lösung von 0,22 g salzsaurem Anilin, 0,37 g Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure (SCH., *B.*). — Grosse Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser.

**1-Methyl-3-Dioximinomethylisoxazoloneoxim(2)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{HO.N:CH.C}(\text{NOH}).\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C:N.OH} \\ \diagdown \text{O.N:C.CH}_3 \end{array}$

*B.* Aus 1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2) (s. o.) und  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{O.N:C.CH}_3$ . Aus 1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2) (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1298). — Gelbliche Platten oder Nadelchen aus heissem Wasser. Schmelzpt.: 221° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in NaOH mit dunkelgelber Farbe, liefert beim Uebergiessen mit  $\text{NH}_3$  ein in Wasser schwer lösliches, gelbes Ammonsalz. Wird bei weiterer Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in 1-Methyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2) und eine Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$  (s. o.) (Adehyd des ersteren?), von grüner Salpetersäure in 1-Oximinomethyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2) (s. u.) übergeführt.

**1-Oximinomethyl-3-Oximinomethylisoxazoloneoxim(2)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4 = (\text{HON:})\text{CH}.\text{CO}.\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C:N.OH} \\ \diagdown \text{O.N:C.CH}(\text{NOH}) \end{array}$

*B.* Bei Einwirkung grüner Salpetersäure (durch Verdünnung von mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  gesättigter, rauchender Salpetersäure mit Wasser erhalten) auf 1-Methyl-3-Dioximinomethylisoxazoloneoxim(2) (s. o.) (SCHOLL, BAUMANN, *B.* 30, 1310). — Gelbliche, glänzende Prismen aus Aceton +  $\text{CHCl}_3$ . Schmelzpt.: ca. 158° unter Zersetzung. Färbt

FEHLING'sche Lösung dunkelgrün, ohne selbst beim Kochen aus ihr Cu<sub>2</sub>O abzuschcheiden. Das Ag-Salz ist gelb, amorph und beim Erhitzen in wässriger Lösung beständig.

\* Diisonitrosoacetone C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CO(CH:NOH)<sub>2</sub> (S. 992). Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht 1,3-Diaminoacetone (KALISCHER, B. 28, 1520).

\* Triisonitrosopropan C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = (NOH):C(CH:NOH)<sub>2</sub> s. *Hptw. Bd. I, S. 1029*.

\* Chlorisonitrosoacetone C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NCl = CH<sub>3</sub>.CO.CCl(:NOH) (S. 992, Z. 13 v. u.). B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isonitrosoacetone in CHCl<sub>3</sub> (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 98). Beim Behandeln von Acetone mit Aethylnitrit und alkoholischer Salzsäure (KISEL, Z. 27, 121). — *Darst.* Man lässt 21 ccm käufliches Acetone mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,37) und 8—10 Tropfen rother, rauchender Salpetersäure 1—3 Tage lang unter Kühlung (auf höchstens 40—50°) stehen, giesst in wenig Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Acetylmethylnitrosäure (s. u.) löst man in 2—3 Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure und lässt die Lösung zuerst bei 0°, dann 1 Tag lang bei Zimmertemperatur stehen, giesst auf Eis und extrahirt mit Aether (BEHREND, SCHMITZ, A. 277, 316). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 96° (unter Zersetzung) (K.); 104—105° (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in conc. Salzsäure (B., TRYLLER, A. 283, 225). — Beim Erwärmen mit Ligroin tritt geringe Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub>O.HCl und Wasser entsteht Chlormethylglyoxim (s. Spl. zu Bd. I, 1029). Die wässrige Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> kirschroth gefärbt. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Salzsäure und Destillation des Productes (schliesslich im Vacuum) entstehen NH<sub>3</sub>, Acetone und zwei Verbindungen C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (Kp<sub>12</sub>: 67° und Kp<sub>12</sub>: 126—130°). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure, NH<sub>3</sub>O und Salzsäure. Beim Erwärmen mit Alkalien wird HCN abgespalten.

Nitroacetone von Henry (nach LUCAS, B. 32, 604, 3182, kein Nitroacetone; vgl. dagegen HENRY, B. 32, 865) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N. B. Durch Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf Nitroisopropylalkohol (HENRY, DE BATTICE, C. 1898 II, 887; R. 17, 398; vgl. auch HENRY, B. 32, 865). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp<sub>17</sub>: 152°. D<sup>14</sup>: 1,070. Hat die Eigenschaften einer Säure und macht CO<sub>2</sub> aus Carbonaten frei.

Nitroacetone von Lucas C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CH:NO.OH. B. Aus Jodacetone und Silbernitrit in ätherischer Lösung (LUCAS, B. 32, 604, 3179). — Tafeln (aus Aether). Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 49°; ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. K = 0,001026. Sublimirt bei 100° theilweise unzersetzt; wird von Natronlauge erst bei längerem Erwärmen zersetzt. Reagirt nicht mit Hydroxylamin oder α-Benzylhydroxylamin, giebt aber ein Phenylhydrazon. Durch Reduction entsteht Aminoacetone. — Ammonsalz CH<sub>3</sub>.CO.CH:NO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>. Weisses, hygroskopisches, zersetzliches Krystallpulver; giebt leicht Ammoniak ab.

Acetylmethylnitrosäure C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.C(NO<sub>2</sub>):N.OH. B. Man vermischt in einem Cylinder 21 ccm Acetone mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,14), bringt unter die Mischung wenig rothe, rauchende Salpetersäure, stellt den Cylinder auf 8 Tage in Wasser von Zimmertemperatur und schüttelt dann mit Aether aus (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 222). Bei der Oxydation von Isonitrosoacetone (S. 503) mit HNO<sub>3</sub> (B., Tr.). — Tafeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 55—62° sehr Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroin. Unbeständig. Mit conc. Salzsäure entsteht Chlorisonitrosoacetone (s. o.).

Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>18</sub>. *Darst.* Man giesst 10 g Acetone in zwei Portionen in eiskalte Salpetersäure (D: 1,5) und giesst nach dem Abkühlen in Eiswasser. Das gefüllte und ausgewaschene Oel trägt man in überschüssiges Ammoniak ein (APETZ, HELL, B. 27, 939). Man saugt die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit heissem Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus verdünnter Essigsäure und Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, schwer in heissem Alkohol. Liefert ein Diacetylderivat. Conc. Salzsäure spaltet bei 150° Ammoniak ab. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Trinitroderivat.

Diacetylderivat C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>18</sub> = C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>18</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. B. Beim Erhitzen der Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>18</sub> mit Acetylchlorid auf 100° (APETZ, HELL, B. 27, 941). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 164—165°.

Tribenzoylderivat C<sub>45</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>18</sub> = C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>18</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>. B. Beim Erhitzen der Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>18</sub> mit Benzoylchlorid im Rohre auf 100° (APETZ, HELL, B. 27, 941). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzpt.: 193—194°.

Bromderivat  $C_{24}H_{14}O_6N_8Br_8$  (?). *B.* Beim Erhitzen der Verbindung  $C_{24}H_{22}O_6N_8$  mit Brom auf  $100^\circ$  (APETZ, HELL, *B.* 27, 943). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Trinitroderivat  $C_{24}H_{19}O_{12}N_{21} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3$ . *B.* Beim Lösen der Verbindung  $C_{24}H_{22}O_6N_8$  (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,5) (APETZ, HELL, *B.* 27, 942). Man giesst sofort in Wasser. — Lange, gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminoaceton  $C_3H_7ON = CH_2(NH_2).CO.CH_3$  s. *Bd. I, S. 1230 u. Spl. daru.*

\* 1,3-Diaminoaceton  $C_3H_8ON_2 = NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2$  (*S.* 992). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln und Kühlung, von 11,6 g gepulvertem Diisonitrosoaceton (*S.* 505) in die Lösung von 135 g  $SnCl_2$  in 180 ccm Salzsäure (D: 1,19) (KALISCHER, *B.* 28, 1520). Je 20 g des nach 2 Tagen in der Kälte ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes werden in 250 ccm heissem Wasser und 15 ccm conc. Salzsäure gelöst und durch  $H_2S$  zerlegt. —  $C_3H_8ON_2.2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung.  $HNO_3$  erzeugt Dioxyceton (*S.* 100). —  $C_3H_8ON_2.2HCl + H_2O$ . Glänzende, lange Prismen (aus Wasser) —  $C_3H_8ON_2.2HCl.SnCl_2$ . Derbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei  $203^\circ$  (unter Schwärzung). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_8H_8ON_2.2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb  $180^\circ$ , ohne zu schmelzen.

\* Triacetontrisulfon  $C_6H_{18}O_6S_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C & \text{---} & SO_2 & \text{---} & C(CH_3)_2 \\ & & SO_2.C(CH_3)_2.SO_2 & & \end{matrix}$  (*S.* 993). { *B.* . . .

Entsteht aus dem Sulfon  $C_6H_{12}S_3O_6$  . . . (*B., FR.*)<sub>1</sub>, LOMNITZ, *B.* 27, 1673.

\* Acetonäthylmercaptol  $C_7H_{16}S_2 = (CH_3)_2C(S.C_2H_5)_2$  (*S.* 994). *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf äthylunterschweflige Säure Salze (*S.* 121) in Gegenwart von Aceton (BAYER & Co., D.R.P. 46 333; *Frdl.* II, 520).

\* Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan  $C_7H_{16}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$  (*S.* 994). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLEWSKY, *Ph. Ch.* 27, 593.

Nitrosoaceton-diäthyl-disulfon (Nitrososulfonal)  $C_8H_{16}O_5NS_2 = NOCH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$ . *B.* Nitrosoacetonäthylmercaptol (aus Isonitrosoaceton und Aethylmercaptan) wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (POSNER, *B.* 32, 1246). — Sechseckige, wahrscheinlich rhombisch-hemimorphe Tafeln. Schmelzp.:  $104-105^\circ$  (corr.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

Methylisonitrosoaceton-triäthyl-trisulfon (Methoxyaminopropan- $\alpha\beta\beta$ -Triäthyl-trisulfon)  $C_{10}H_{23}O_7NS_3 = CH_3ONH.CH(SO_2.C_2H_5).C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$ . *B.* Trithioäthylmethylisonitrosoaceton (das Reactionsproduct von Aethylmercaptan auf Isonitrosoacetonmethyläther) wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (P.). — Farblose, anscheinend trikline Tafeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.:  $72^\circ$  (corr.).

Aethylisonitrosoaceton-triäthyl-trisulfon (Aethoxyaminopropan- $\alpha\beta\beta$ -Triäthyl-trisulfon)  $C_{11}H_{25}O_7NS_3 = C_2H_5ONH.CH(SO_2.C_2H_5).C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$ . *B.* Analog dem Methylisonitrosoaceton-triäthyl-sulfon aus Isonitrosoacetonäthyläther (P.). — Krystalle aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.:  $76^\circ$  (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht gespalten.

2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfid  $C_6H_{12}S_2 = CH_2 < \begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.S \end{matrix} > C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Trimethylenmercaptan und Aceton mittels  $HCl$ -Gas (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1385). — Oel von aromatischem Geruch.  $Kp_{-10}$ :  $79-81^\circ$ .

2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfon  $C_6H_{12}O_4S_2 = CH_2 < \begin{matrix} CH_2.SO_2 \\ CH_2.SO_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$ . *B.* Durch Oxydation von 2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-Disulfid mit  $KMnO_4$  und Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1385). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.:  $246^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Schwefelderivate der Acetonbasen.

Trimethylpiperidindiäthylmercaptol  $C_{12}H_{25}NS_2 = (C_2H_5)_2N.C < \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$ .

*B.* Aus Vinyldiacetonamin (*S.* 498) und Aethylmercaptan in alkoholischer Salzsäure (PAULY, *B.* 31, 3148). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. —  $C_{12}H_{25}NS_2.HCl + H_2O$ . Längliche, rechteckige Täfelchen aus Wasser. Schmilzt wasserhaltig bei  $100^\circ$ , wasserfrei bei  $161-163^\circ$ .

Trimethylpiperidindiäthylsulfonal  $C_{12}H_{25}O_4NS_2 = (C_2H_5)_2N.C < \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$ . *B.* Durch Oxydation von Trimethylpiperidindiäthylmercaptol mit  $KMnO_4$  in verdünnter

Schwefelsäure (PAULY, B. 31, 3149). — Glänzende, federartige Kryställchen. Schmelzp.: 135°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton, Benzol und heissem Alkohol. — Chlorhydrat. Rautenförmige Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Platinsalz. Goldgelbe, würfelförmliche Kryställchen. Wasserhaltig.

**Aethyltriacetoninsulfid** C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NS = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<<CH.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>>>NH. B. Aus Triacetonamin (S. 499—500) und Aethylmercaptan in alkoholischer Salzsäure (PAULY, B. 31, 3150). — Oel. Unlöslich in Wasser. — C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NS.HCl. Rhombische Kryställchen aus Alkohol und Aether. — Platinsalz. Gelbliche, feine Nadelchen.

**Dichlorselenoacetone** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Se = (CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>. B. Aus Aceton und SeCl<sub>4</sub> in ätherischer Lösung (MICHAELIS, KUNCKELL, B. 30, 2826). — Weisse Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Aether. Verändert sich leicht, greift die Schleimhäute heftig an.

## 2. \* Ketone C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (S. 995—996).

1) \* **Methyläthylketone**, **Butanon** CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 995). B. Das aus den Wollwässern durch Eindampfen mit Kalk und trockene Destillation der Calciumsalze gewonnene rohe Acetonöl liefert eine bei 70—90° destillirende Hauptfraction (bis 80%<sub>0</sub>), welche grösstentheils aus Methyläthylketone besteht (BUISINE, C. r. 128, 561; vgl. indess DUCHEMIN, Bl. [3] 21, 798). — *Technische Darstellung*: B., C. r. 126, 351.

Kp: 78,6° (LOUGUINE, A. ch. [7] 13, 289). Gegenseitige Löslichkeit von Methyläthylketone und Wasser: ROTHMUND, Ph. Ch. 26, 458. Molekulares Brechungsvermögen: 33,06 (EYKMAN, R. 12, 171). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, Bl. [3] 15, 47; A. ch. [7] 13, 289. Ausdehnung 1 + 0,00118654 t + 0,0337043 t<sup>2</sup> — 0,0533645 t<sup>3</sup> (THORPE, JONES, Soc. 63, 283). Verbrennungswärme: ZOUHOW, Z. 30, 926; C. 1899 I, 586. Dielektricitätsconstante: TRUDE, Ph. Ch. 23, 308. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, C. r. 125, 240.

Liefert mit HNO<sub>2</sub>-haltiger Salpetersäure Aethylnitrosäure (S. 62) wenig Dinitroäthan u. s. w. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,388) entstehen Diacetyl (S. 530), Essigsäure, NH<sub>3</sub> und Dinitroäthan. Verhalten gegen Cyanessigester und NH<sub>3</sub>: GUARESCHI, GRANDE, C. 1897 I, 903, 928.

**3,3-Dichlor-Butanon(2)**, **Methyl-α-Dichloräthylketone** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CCl<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 3%<sub>0</sub>iger HClO-Lösung in Dimethylacetylen (DESBOUT, J. pr. [2] 51, 549). — Flüssig. Kp<sub>750</sub>: 113—114°. Kp<sub>25</sub>: 36—38°. D<sup>0</sup>: 1,2217. D<sup>17</sup>: 1,2025. Mit NH<sub>3</sub>O entsteht Diacetyldioxim (Hptw. 1, 1033 u. Spl. dazu), bei längerem Kochen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung Methacrylsäure (S. 193).

**1,3-Dichlorbutanon(2) (?)** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>Cl.CO.CHCl.CH<sub>3</sub>. B. Beim Chloriren von Methyläthylketone (VLADESCO, Bl. [3] 6, 830; vgl. FAWORSKY, J. pr. [2] 51, 555). — Flüssig. Kp: 165°. D<sup>0</sup>: 1,096.

S. 995, Z. 13—11 v. u. sind zu streichen.

**Dichlormethyl-α-Chloräthylketone (?)** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>3</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CO.CHCl.CH<sub>3</sub>. B. Beim Zersetzen von 1-Methyl-1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexantrion(2,4,6) (s. S. 542) mit Wasser (SCHNEIDER, M. 20, 411). — Oel von stark reizendem Geruch. Kp<sub>25—26</sub>: 72—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol. Erstarrt noch nicht bei —20°.

\* **Isonitrosomethyläthylketone**, **Butanon(2)-Oxim(3)** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(N.OH).CO.CH<sub>3</sub> (S. 995). B. Aus Methyläthylketone, Amylnitrit und Salzsäure (KALISCHER, B. 28, 1518).

**Acetyldinitroäthan** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).CO.CH<sub>3</sub>. B. Aus Isonitrosomethyläthylketone und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PONZIO, G. 27 I, 279). — Schweres Oel.

\* **{3-Aminomethyläthylketone,} 3-Amino-Butanon(2)** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub> (S. 996). B. Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 9 g Isonitrosomethyläthylketone in die Lösung von 50 g SnCl<sub>2</sub> in 70 ccm rauchende Salzsäure (D: 1,19) (KÜNNE, B. 28, 2036; vgl. {GUTKNECHT, B. 12, 2291}). Man erwärmt die mit 25 g Zinn versetzte Lösung 15 Minuten lang auf 100°, verdünnt mit 1 L. heissem Wasser und verdampft die entzinnete Lösung erst bis auf 200 ccm und dann im Vacuum zur Trockne. — Mit CNSK entsteht Dimethylimidazolylmercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 525), mit KCN Dimethylimidazolone (Hptw. Bd. IV, S. 525), mit KOH + und HgCl<sub>2</sub> Tetramethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 827). Mit Phenylhydrazin + Natriumacetat entsteht Biacetylosazon (Hptw. Bd. IV, S. 780). — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON.HCl. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). Schmelzp.: 111° unter Braunfärbung. Sehr zerflüsslich. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON.

HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Rothbraune, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 191—192° (unter Aufblähen) (K).

\* Diäthylsulfonmethyläthylmethan, Trional C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 996). B. { . . . (FROMM, . . . ) vgl. BAYER & Co., D.R.P. 49 073; *Frdl.* II, 521).

Methyl- $\alpha$ -Chloräthylketondiäthylsulfon C<sub>5</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>ClS<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CHCl.C(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Methylchloräthylketonmercaptol (aus Methylchloräthylketon und Aethylmercaptan) wird mit kalter Kaliumpermanganatlösung oxydirt (POSNER, FAHRENHORST, B. 32, 2755). — Nadeln aus Alkohol oder Wasser. Schmelzpz.: 70—71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, heissem Wasser und Aether.

Trimethyläthyltrimethylentrisulfon C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>)—SO<sub>2</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

SO<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).SO<sub>2</sub>. B. Siehe Trimethyltriäthyltrimethylentrisulfon (s. u.) (LOMNITZ, B. 27, 1674). Findet sich in der alkalischen Mutterlauge von der Darstellung dieses Körpers. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 239—240°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Natronlauge.

Bromderivat C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>BrS<sub>3</sub>. B. Durch Bromirung von Trimethyläthyltrimethylentrisulfon (LOMNITZ, B. 27, 1674). — Nadelchen (aus Essigsäure). Schmelzpz.: 221° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Trimethyltriäthyltrimethylentrisulfon C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>).SO<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
|  
SO<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>

B. Entsteht neben Trimethyläthyltrimethylentrisulfon (s. o.) bei längerem Kochen von Trimethyltrimethylentrisulfon mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J und Natronlauge (LOMNITZ, B. 27, 1673). — Feine, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 269°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Natronlauge.

S. 996, Z. 28 v. u. die Worte: „Limpricht, A. 90, 111“ sind zu streichen.

### 3. \* Ketone C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (S. 996—998).

1) \*Methylpropylketon, Pentanon(2) CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 996). V. Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (BUISINE, C. r. 128, 885). — Verbrennungswärme: Zoubow, *Ж.* 30, 926; C. 1899 I, 586. Ausdehnung 1 + 0,00113087 t + 0,021255 t<sup>2</sup> + 0,098644 t<sup>3</sup> (THORPE, JONES, Soc. 63, 284). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: DETROIT, ASTON, C. r. 125, 240. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Pentandion(2,3) (S. 530) und Dinitropropan. Natrium, einwirkend auf eine verdünnte Lösung von Methylpropylketon in Aether, bildet unter heftiger Entwicklung von Wasserstoff eine weisse, wenig luftbeständige Natriumverbindung C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>.C(O<sub>2</sub>Na):CH<sub>2</sub>, welche durch Wasser sofort zersetzt wird (FREER, LACHMANN, *Am.* 19, 879). Methylpropylketon vereinigt sich mit Benzaldehyd zu einem Gemisch öfliger Benzalverbindungen und einem aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpz.: 197° krystallisirenden Körper (VORLÄNDER, B. 30, 2267).

4-Chlor-Pentanon(2) C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl = CH<sub>3</sub>.CHCl.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. Darst. Man sättigt unter zeitweiligem Kühlen ein Gemisch aus Acetylchlorid und wenig ZnCl<sub>2</sub> mit Propylen und giesst dann in Eiswasser (KONDAKOW, *Ж.* 26, 15). — Oel. Kp: 159—160°.

3,3-Dichlor-Pentanon(2), Methyl- $\alpha$ -Dichlorpropylketon C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. B. Entsteht neben  $\alpha$ -Dichlorbutyraldehyd (S. 480) aus Methyläthylacetylen und 2 Mol.-Gew. HClO-Lösung von 3% (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 534). — Flüssig. Kp<sub>756</sub>: 138°. Kp<sub>20</sub>: 55—58°. D<sup>0</sup>: 1,19519. D<sup>25</sup>: 1,17112. Wird von PCl<sub>5</sub> nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub>O erzeugt Methyläthylglyoxim (S. 493). Beim Erwärmen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung entstehen Durochinon (Hptw. Bd. III, S. 369), Angelicasäure (S. 194) und  $\alpha$ -Aethylacrylsäure (S. 196) (vgl. hierzu SSEMENOW, *Ж.* 30, 1009; C. 1899 I, 738).

\* 5-Brom-Pentanon(2), Methyl- $\gamma$ -Brompropylketon C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OBr = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Br (S. 997). Kp<sub>60—64</sub>: 105—107° (HELSCHER, B. 31, 277). Wird von alkoholischem Ammoniak in  $\alpha$ -Methylpyrrolin (Spl. zu Bd. IV, S. 48), von Methylamin in N- $\alpha$ -Dimethylpyrrolin umgewandelt.

5-Jod-Pentanon(2) C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OJ = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.J. B. Aus Acetylpropylalkohol CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>(OH) (Hptw. Bd. I, S. 268) und rauchender Jodwasserstoffsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 192). — Flüssig. Kp<sub>25</sub>: 109—110°. D<sup>0</sup>: 1,391.

\* Isonitrosomethylpropylketon, Pentanon(2)-Oxim(3) C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.C:(N.OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 997). \*a- und \*b-Derivat sind identisch (KALISCHER, B. 28, 1515). Verdampfungswärme: LOUGUINE, *Bl.* [3] 15, 47. Liefert bei der Reduction mit salzsaurem SnCl<sub>2</sub> 3-Aminopentanon(2) (s. Spl. zu Bd. I, S. 1231).

**Amylketopseudonitrol** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.C(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isonitrosomethylpropylketon (S. 508) in Aether durch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei -18° (PONZIO, *J. pr.* [2] 59, 493). — Weisse Prismen mit bläulichem Schimmer. Schmilzt bei 64° zu blauer Flüssigkeit. Zersetzt sich bei 65°. In Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, in Chloroform löslich mit blauer Farbe. Zerfällt in einigen Tagen; beim Erhitzen zersetzt es sich zu Acetylpropionyl (S. 530) und Acetyldinitropropan (in Form seiner Spaltungsprodukte nachgewiesen). Letzteres entsteht auch durch Einwirkung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Kalilauge von 10% spaltet zu Essigsäure und Propylnitrosäure (S. 64).

**2-Methyl-2-Propyltetramethylen-1,3-Disulfon** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub><CH<sub>2</sub>.

SO<sub>2</sub>>C<CH<sub>3</sub>. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Methylpropylketon mittels HCl-Gas entstehenden öligen Mercaptols mit KMnO<sub>4</sub> und Schwefelsäure (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1385). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 202—204°.

**2) \* Diäthylketon, Pentanon(3)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 997). *B.* Durch Spaltung des Diäthylphtalids (Hptw. Bd. II, S. 1593 u. Spl. dazu) mit NaOH (GUCCI, *R. A. L.* [5] 6 I, 296). — Kp: 101,08° (LOUGUINE, *A. ch.* [7] 13, 289). Gegenseitige Löslichkeit von Diäthylketon und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 459. Molekulares Brechungsvermögen: 40,40 (EYKMAN, *R.* 12, 172; BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *Bl.* [3] 15, 47; *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 285. Dielektricitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Elektromagnetische Drehung 5,434 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Liefert mit HNO<sub>3</sub> Acetylpropionyl (S. 530) und Dinitroäthan. Einwirkung von „CARO'S Reagens“: BAEYER, VILGIGER, *B.* 33, 125.

S. 997, Z. 30 v. o. statt: „Acetylchlorid“ lies: „Propionylchlorid“.

**\* 2-Chlor-Pentanon(3), α-Chlordiäthylketon** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.CHCl.CH<sub>3</sub>. (S. 997). *B.* Beim Kochen von Methyläthylchlorisoxazolone (S. 185) mit Salzsäure (HANNIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] 21, 14). — Kp: 135°.

**\* Isonitrosodiäthylketon, Pentanon(3)-Oxim(2)** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 997). Schmelzp.: 69—72° (JAENICKE, *B.* 32, 1095 Anm.).

**Propionyläthylketon** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isonitrosodiäthylketon (s. o.) und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Aether (PONZIO, *G.* 27 I, 273). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 43—44°. Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Besitzt campherartigen Geruch. Wird durch Wasser in Dinitroäthan und Propionsäure zersetzt.

**\* Diäthylsulfondiäthylmethan (Tetronal)** C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 997). *B.* { . . . (BAUMANN, KAST, . . . ) }, vgl. D.R.P. 49 366, *Frtd.* II, 523.

**3) \* Methylisopropylketon, Methylbutanon** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O = CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 998). *V.* Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (BUISINE, *C. r.* 128, 885). — { *B.* Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332) } oder besser (6 Tage lang) mit 1/4 des Gewichtes an verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure, 3 Thle. Wasser) (SCHRYVER, *Soc.* 63, 1336). Entsteht neben Isovaleraldehyd bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 135° von 1 Thl. 2,3-Dibrom-2-Methylbutan mit 1 Thl. PbO und 10 Thln. Wasser (MICHALENKO, *Ж.* 27, 57; IPATJEW, *C. r.* 27, 359). — Kp: 92,40°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *Bl.* [3] 15, 47; *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586.

**4,4,4-Trichlor-2-Methylbutanon(3), Trichlormethyl-Isopropylketon** C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH.CO.CCl<sub>3</sub>. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Carbinols (S. 80) mit Chromsäuremischung (JOCICZ, *Ж.* 29, 109; *C.* 1897 I, 1014). — Schmelzp.: +5°. Kp<sub>765</sub>: 164,5°—165°. Wird durch 30% Kalilauge in Isobuttersäure und HClCl<sub>3</sub> gespalten.

#### 4. \* Ketone C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (S. 998—1000).

**1) \* Methylbutylketon, Hexanon(2)** CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 998). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrohexan mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *Ж.* 25, 479). — Kp: 127,37°. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *Bl.* [3] 15, 46; *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOUBOW, *Ж.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Isonitroso-Methylbutylketon (S. 510), Hexandion(2,3) (S. 532) und Dinitrobutan.

**3,3-Dichlor-Hexanon(2)** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Methylpropylacetylen und HClO (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 544) — Kp<sub>765</sub>: 162—164°. Kp<sub>15</sub>: 55°. D<sub>15</sub>: 1,14695. D<sub>21</sub>: 1,12631. Wird von PCl<sub>5</sub> nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub>O erzeugt Methylpropylglyoxim (S. 493). Beim Erwärmen mit wässriger

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung entstehen anscheinend Diäthyl-dimethylchinon,  $\alpha$ -Propylacrylsäure und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylacrylsäure.

\* **6-Brom-Hexanon(2)** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OBr = CH<sub>3</sub>.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>Br (S. 998). *Darst.* Man erwärmt 1 Vol. Hexanon(1,5) (S. 93)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 65°, giesst nach dem Erkalten in das 5,5-fache Volumen kaltes Wasser und schüttelt drei Mal mit Aether aus (LIEP, A. 289, 195). — Kp<sub>720</sub>: 214—215° (i. D.). D<sup>0</sup>: 1,3496 (L.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in HBr und Hexanon(1-on(5)). Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Tetrahydrocolin (Hptw. Bd. IV, S. 49). Anilin erzeugt in Kälte Phenylaminohexanon.

\* **Isonitrosomethylbutylketon, Hexanon(2)-Oxim(3)** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.C(NOH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 998). *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Erwärmen von Hexanon(2) mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 240). — Bei der Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> + HCl entsteht 3-Aminohexanon(2) (s. Spl. zu Bd. I, S. 1231).

\* **Dimethylacetobutylamin** (S. 998) *ist hier zu streichen*, s. Spl. zu Bd. I, S. 1231.

2) \* **Aethylpropylketon, Hexanon(3)** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 999). Liefert mit HNO<sub>3</sub> die isomeren Isonitrosoketone: CH<sub>3</sub>.C(NOH).CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C(NOH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (PONZIO, DE GASPARI, G. 28 II, 271). Bei der Oxydation durch HNO<sub>3</sub> entstehen Hexandion(2,3), Hexandion(3,4) (S. 533), Dinitroäthan, Dinitropropan (FILETI, PONZIO, J. pr. [2] 55, 196).

4) \* **Aethylisopropylketon, 2-Methyl-Pentanon(3)** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 999). *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBBr.CBr.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit Wasser + PbO auf 145° (ПРАТJEW, Ж. 27, 369). — Bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> entstehen 2-Methylpentandion(3,4) (S. 532), Dinitroäthan und Isobutyryldinitroäthan (s. u.) (FILETI, PONZIO, J. pr. [2] 55, 199).

Isonitrosoäthylisopropylketon, **2-Methyl-Pentanon(3)-Oxim(4)** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(NOH).CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Glänzende Nadeln aus Wasser. Schmelzpt.: 93—94°. Löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Petroleumäther. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (PONZIO, G. 27 I, 274).

Isobutyryldinitroäthan C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon mit HNO<sub>3</sub> (FILETI, PONZIO, J. pr. [2] 55, 198). Aus Isonitrosoäthylisopropylketon und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PONZIO, G. 27 I, 275). — Campherartig riechende Nadeln (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzpt.: 58°.

5) \* **Methylisobutylketon, 2-Methyl-Pentanon(4), Isopropylacetone** CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 999).

$\beta$ -Nitrosoisopropylacetone, **2-Nitroso-2-Methyl-Pentanon(4)** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(NO)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Kochen von Diacetonydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1032) mit HgO in CHCl<sub>3</sub> (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 549, 1379). — Dicke Prismen aus Petroleumäther, die bei 75—76° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen; sehr leicht flüchtig; riecht stechend; zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction.

6) \* **Methylpseudobutylketon, Dimethylbutanon, Pinakolin** CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 999). Zur Constitution vgl. auch: POMERANZ, M. 18, 575; VORLÄNDER, KALKOW, B. 30, 2268. — *B.* Entsteht aus Pinakon (S. 91) beim 12-stdg. Erhitzen desselben mit der zehnfachen Menge Wasser und dem halben Gewicht Oxalsäure oder beim 3—4-stdg. Kochen mit ca. 50%igen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure (VORLÄNDER, B. 30, 2266). Aus wasserfreiem Pinakon und Vitriolöl bei 0° (SCHOLL, BORN, B. 28, 1364). Aus 2,2-Dimethyl-3-Nitrobutan (S. 66) durch Behandlung mit einer Lösung von Zinnchlorid in überschüssiger Salzsäure (MARKOWNIKOW, B. 32, 1446). *Entsteht nicht bei der trockenen Destillation von Calciumisobutytrat* (vgl. M. 16, 905). — Verbrennungswärme: ZOUBOW, Ж. 30, 926; C. 1899 I, 586. Dielektricitätsconstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308. Völlig pinakoufreies Pinakolin giebt mit HBr keine Fällung (VORLÄNDER, KALKOW, B. 30, 2269 Anm.).

## 5. \* Ketone C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (S. 1000--1001).

1) \* **Normalamylmethylketon, Heptanon(2)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub> (S. 1000). *V.* Im Nelkenöl (SCHIMMEL & Co., Bericht April 1897, 50). — *B.* Beim Behandeln von 2-Nitroheptan mit Sn und HCl (KONOWALOW, Ж. 25, 487). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Heptin(1) oder Heptin(2) mit 5 Thln. Wasser auf 325° (DESOREZ, A. ch. [7] 3, 228). — Kp: 151—152°. Besitzt durchdringenden Fruchtgeruch.

2) \* **Dipropylketon, Heptanon(4)** (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>CO (S. 1000). Kp: 143,52° (LOUGUININE, A. ch. [7] 13, 289). D<sup>15,4</sup>: 0,8205. Molekulares Brechungsvermögen: 55,50 (EYKMAN, R. 12, 172; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140). D<sup>14,8</sup>: 0,8210. D<sup>90</sup>: 0,7804 (PERKIN, Soc. 69, 1236).

Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: *L.*, *Bl.* [3] 15, 46; *A. ch.* [7] 13, 289. Verbrennungswärme: ZOTBOW, *Ж.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Dielektricitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,47 bei 14,8° (P.). Salpetersäure oxydirt zu Heptandion(3,4) (S. 533) und Dinitropropan. Giebt mit Benzaldehyd ein Gemenge von Benzaldipropylketon und Diäthylidiphenyltetrahydro- $\gamma$ -Pyron (Spl. zu Bd. III, S. 737); die Reaction verläuft viel langsamer als die analoge Reaction beim Diäthylketon (VORLÄNDER, *B.* 30, 2262).

3) \* **3-Methyl-Hexanon(2)** CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 1000).

**6-Brom-3-Methyl-Hexanon(2)**,  $\gamma$ -Acetoamylbromid C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>OBr = CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Br. *B.* Durch Einwirkung von HBr auf den entsprechenden Acetoamylalkohol (S. 94) (A. SACHS, *B.* 32, 62). — Schwere Flüssigkeit. Kp<sub>20</sub>: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Liefert mit alkoholischem Ammoniak  $\alpha\beta$ -Dimethyltetrahydropyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 51).

4) \* **Aethylisobutylketon, 2-Methyl-Hexanon(4)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 1000). Mit HNO<sub>3</sub> entstehen 2-Methylhexandion(4,5) (S. 533), Isovaleryldinitroäthan (s. u.) und Dinitroäthan (FILETTI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 199).

**Isonitrosoäthylisobutylketon, 2-Methyl-Hexanon(4)-Oxim(5)** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(NOH).CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Aethylisobutylketon und Amylnitrit (PONZIO, *G.* 27 I, 276). — Platte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 64—65°. Wird durch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Isovaleryldinitroäthan (s. u.) verwandelt.

**Isovaleryldinitroäthan** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Bei der Oxydation von Aethylisobutylketon mit HNO<sub>3</sub> (FILETTI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 201). Aus Isonitrosoäthylisobutylketon und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PONZIO, *G.* 27 I, 278). — Campherartig riechende Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroin. Zerfällt durch Alkali in Dinitroäthan und Isovaleriansäure.

10) \* **Diisopropylketon, 2,4-Dimethyl-Pentanon(3)** [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>CO (S. 1001). *B.* Entsteht neben 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure bei der Oxydation von 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3) mit KMnO<sub>4</sub> (FRANKE, *M.* 17, 92). Bei der Oxydation von 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Säure mit 1 Mol.-Gew. KMnO<sub>4</sub> (FR.). — Wird von Chromsäure zu CO<sub>2</sub>, Aceton und Isobuttersäure oxydirt.

12) \* **Methylisopropylacetone, 2,3-Dimethyl-Pentanon(4)** CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 1001).

**2-Chlor-2,3-Dimethyl-Pentanon(4)** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>OCl = CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. käuflichem Fuselölamylen und sehr wenig ZnCl<sub>2</sub> unter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (KONDAKOW, *Ж.* 26, 6). Man gießt in Eiswasser, neutralisirt mit Soda und fractionirt die Oelschicht im Vacuum. — Oel. Kp<sub>31</sub>: 75—78°. Das erhaltene Product ist ein Gemenge aus Dimethylchlorpentanon und 3-Methyl-3-Chlorhexanon(5). Bei der Destillation an der Luft wird HCl abgespalten. Kalilauge spaltet in HCl, 2,3-Dimethylpenten(2)-on(4) (S. 517) und wenig 3-Methylhexen(3)-on(5) (S. 517). Das Phenylhydrazon liefert bei 140° 1-Phenyl-3,4,5,5-Tetramethylpyrazolin.

**2,3-Dibrom-2,3-Dimethyl-Pentanon(4)** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CBr(CH<sub>3</sub>).CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus 2,3-Dimethylpenten(2)-on(4), gelöst in CCl<sub>4</sub>, und Brom (KONDAKOW, *Ж.* 26, 9).

15) **Heptanon(3), Aethyl-n-Butylketon** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. *B.* Entsteht neben Heptanon(2) bei 3-stdg. Erhitzen von Heptin(2) mit 5 Thln. Wasser auf 325° (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 235). Aus Zinkäthyl und norm. Valerylchlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 272). — Kp<sub>742,2</sub>: 147—148°. Liefert mit HNO<sub>3</sub> die isomeren Isonitrosoketone: CH<sub>3</sub>.C(NOH).CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C(NOH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Liefert bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> Acetylvaleryl und Propionylbutyryl (als Dioxime isolirt) neben Dinitrobutan und Dinitroäthan (FILETTI, PONZIO, *G.* 28 II, 263). Verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>.

**4,4-Dichlorheptanon(3)** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Aethylpropylacetylen und HClO (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 558). — Flüssig. Kp: 174—178°. D<sup>0</sup>: 1,1176. D<sup>21</sup>: 1,0953. Mit NH<sub>3</sub>O entsteht Propionylbutyryldioxim (Spl. zu Bd. I, 1033). Bei längerem Kochen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung entsteht  $\alpha\beta$ -Diäthylacrylsäure bezw.  $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -Methylacrylsäure (s. S. 199, Nr. 13).

6) \* **Ketone C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (S. 1002).**

1) \* **Methylhexylketon, Oktanon(2)** CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (S. 1002). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 325° von 1 Thl. Oktan(1) oder Oktan(2) mit 20 Thln. Wasser (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 230). — Schmelzp.: — 16° (KRAMERS, *R.* 16, 119 Anm.). Kp: 172,92° (LOUGUINE,

*A. ch.* [7] 13, 289).  $D^{15,3}_4$ : 0,8201.  $D^{81,2}_4$ : 0,7665. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 171; 14, 187. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE. Verbrennungswärme: ZOUROW, *Z.* 30, 926; *C.* 1899 I, 586. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Beim Erwärmen mit Salpetersäure ( $D$ : 1,38) entstehen Dinitrohexan, Capronsäure und Oktandion(2,3) (s. S. 534).

**Pentachlormethylhexylketon**  $C_6H_{11}OCl_5 = CCl_3.CO.CCl_2.C_5H_{11}$  (?). *B.* Aus Methylhexylcarbinol durch Einwirkung von Chlor, zuletzt unter Erwärmung (BROCHET, *Bl.* [3] 13, 120; *A. ch.* [7] 10, 141). — Farbloses Oel, bei  $-21^\circ$  flüssig.  $Kp_{15}$ :  $174^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,401.  $n_D$  bei  $21^\circ$ : 1,506. Giebt die Isonitrilreaction, reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat und FEHLING'sche Lösung, färbt nicht Fuchsinbisulfit.

\* **Isonitrosohexylmethylketon** (*S.* 1002), **Oktanon(2)-Oxim(3)**  $C_8H_{15}O_2N = CH_3.CO.C(N.OH).C_5H_{11}$  (nicht  $C_6H_{13}.CO.CH:N.OH$ ). *B.* Aus norm. Amylacetessigester durch folgende Verseifung mit KOH und Behandlung mit salpetriger Säure (PONZIO, PRANDI, *G.* 28 II, 250; vgl. HOLLEMAN, *R.* 10, 214). — Schmelzpt.:  $55-56^\circ$ . — *Darst.* Man versetzt 50 g Methylhexylketon mit 5–6 cem conc. Salzsäure und giebt unter Kühlung 44 g Amylnitrit allmählich hinzu (BEHR, BREGOWSKI, *B.* 30, 1515).

2) \* **Aethylamylketon**, **Oktanon(3)**  $C_8H_{15}.CO.C_5H_{11}$  (*S.* 1002). *B.* Entsteht neben Oktanon(2) bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Oktan(2) mit 3 Thln. Wasser auf  $350^\circ$  (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 239). Aus Zinkäthyl und Caproylchlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 273). —  $Kp_{77,8}$ :  $169-170^\circ$ . Liefert mit  $HNO_2$  die isomeren Isonitrosoketone:  $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$  und  $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_3.CH_3$ . Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  Oktandion(2,3), Oktandion(3,4) (*S.* 534), Dinitropentan und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 265).

4) \* **Isoamylacetone**, **2-Methyl-Heptanon(6)**, **Methylisohexylketone**  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$  (*S.* 1002). *B.* Beim Verseifen von Isoamylacetessigsäureester, durch Kali (WELT, *A. ch.* [7] 6, 134). Durch Verseifung von  $\alpha$ -Isoamyl- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Cyanbuttersäureester mit Salzsäure neben anderen Producten (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* 75, 913). — Flüssig.  $Kp_{77,2}$ :  $167-168^\circ$ .  $D^{19}$ : 0,8174.  $D^{57}$ : 0,7893.  $[\alpha]_D$ :  $5,06^\circ$  bei  $20^\circ$ .

**2-Chlor-2-Methyl-Heptanon(6)**  $C_8H_{15}OCl = CH_3.CO.(CH_2)_3.CCl(CH_3)_2$ . *B.* Bei Einwirkung von HCl auf Methylheptanon und Trimethyldehydrohexon (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 178). — Fruchtartig riechendes Oel.  $Kp_{30}$ :  $112-113^\circ$  (nicht ganz unzersetzt). Wird von Wasser und Alkalien in HCl und 2-Methylhepten(2)-on(6) zerlegt.

**2-Brom-2-Methyl-Heptanon(6)**  $C_8H_{15}OBr = CH_3.CO.(CH_2)_3.CBr(CH_3)_2$ . Himbeerartig riechendes Oel (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 179).

**Isoamylisonitrosoacetone**, **2-Methyl-Heptanon(6)-Oxim(5)**  $C_8H_{15}O_2N = CH_3.CO.C(N.OH).(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isoamylacetessigester durch Einwirkung von salpetriger Säure (BEHR, BREGOWSKI, *B.* 30, 1515). — Gelbes Oel, das in der Kältemischung zu einer gelblichen Masse erstarrt; zersetzt sich beim Erhitzen.

5) \* **Aethylamylpinakolin**, **3,3-Dimethyl-Hexanon(4)**  $C_8H_{15}.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$  (*S.* 1002). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Dimethyläthyllessigsäure (vgl. HERSCHMANN, *M.* 14, 238).

9) \* **Ketone**  $C_8H_{16}O$  (*S.* 1002). Dieser Absatz ist hier zu streichen; vgl. dagegen Tetramethyltetramethylenoxyd *S.* 115.

11) **Aethylisoamylketone**, **2-Methyl-Heptanon(5)**  $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobutylessigsäurechlorid und Zinkäthyl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 275). —  $Kp_{34,2}$ :  $163-163,5^\circ$ . Liefert mit  $HNO_2$  Isonitrosoäthylisoamylketone (s. u.), mit  $HNO_3$  Acetylisocaproyl (*S.* 534) und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 266).

**Isonitrosoäthylisoamylketone**, **2-Methyl-Heptanon(5)-Oxim(6)**  $C_8H_{15}O_2N = CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Aethylisoamylketone, Amylnitrit und HCl. — Flüssig (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 275).

7. \* **Ketone**  $C_9H_{18}O$  (*S.* 1003).

3) \* **Valeron**, **Diisopropylacetone**, **2,6-Dimethyl-Heptanon(4)**  $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2CO$  (*S.* 1003).

Tertiäres Dinitrosodiisopropylacetone, **2,6-Dinitroso-2,6-Dimethyl-Heptanon(4)**  $(C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C(NO).CH_2.CO.CH_2.C(NO)(CH_3)_2)$ . *B.* Bei der Oxydation von Triacetondihydroxylamin (Spl. zu Bd. I, 1033) mit HgO in  $CHCl_3$ -Lösung (HARRIES, JABLONSKI, *B.* 31, 550, 1379). — Undeutlich ausgebildete Knöpfchen aus Benzol oder Toluol, die bei  $132-133^\circ$  mit tief blauer Farbe schmelzen. Schwer löslich in Petroleumäther; zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction.

9) *Aethylisohexylketon, 2-Methyl-Oktanon(6)*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isoamylessigsäurechlorid und Zinkäthyl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 277). —  $Kp_{740,34}$ : 185°. Liefert mit Amylnitrit und HCl Isonitrosoäthylisohexylketon (s. u.) (P., G.), mit  $HNO_3$  Acetyl-Isoamylacetyl (S. 534) und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 267).

Isonitrosoäthylisohexylketon, 2-Methyl-Oktanon(6)-Oxim(7)  $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Aethylisohexylketon durch  $HNO_2$  (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 277). — Flüssig.

9. \* **Ketone**  $C_{11}H_{22}O$  (S. 1004).

1) \* *Methylnonylketon, Undekanon(2)*  $CH_3 \cdot CO \cdot C_9H_{19}$  (S. 1004).  $Kp_{766}$ : 230,65° (corr.).  $Kp_{24}$ : 122—123° (corr.) (CARETTE, *C.* 1899 II, 822). — Kochende Salpetersäure (D: 1,2) erzeugt Nonansäure, Essigsäure, Dinitrononan und Undekandion(2,3) (S. 534) (FILETI, PONZIO, *G.* 24 II, 291).

4) \* *Tetraäthylacetone, 3,5-Diäthylheptanon(4)*  $[(C_2H_5)_2CH]_2CO$  (S. 1004). B. Entsteht beim Kochen von Dibromtetraäthylphloroglucin (Hptw. Bd. II, S. 1016) mit verdünnter Natronlauge (HERZIG, ZEISEL, *M.* 14, 378).

13. \* **Ketone**  $C_{15}H_{30}O$  (S. 1005).

2) \* *Diheptylketon, Caprylon, Pentadekanon(8)*  $(C_7H_{15})_2CO$  (S. 1005). B. Beim Erhitzen von 15 g Caprylsäure (S. 157) mit 8,5 g  $P_2O_5$  auf 210° (KIPPING, *Soc.* 63, 453).

15. \* **Ketone**  $C_{17}H_{34}O$  (S. 1005).

3) *Nonylon, Heptadekanon(9)*  $(C_8H_{17})_2CO$ . B. Aus 15 g Nonansäure und 8 g  $P_2O_5$  bei 210° (KIPPING, *Soc.* 63, 456). — Grosse, glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 50,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

16. \* **Ketone**  $C_{18}H_{36}O$  (S. 1005).

2) *Oktadekanon(3), Aethylpentadekylketon*  $C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$ . B. Aus Zinkäthyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 765; PONZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 471). — Perlmutterglänzende Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 53°.  $Kp_{11}$ : 197,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroin.

Isonitrosoäthylpentadekylketon, Oktadekanon(3)-Oxim(2)  $C_{18}H_{36}O_2N = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von 20 g  $HNO_3$  auf 5 g Aethylpentadekylketon (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 472). Beim allmählichen Zufügen von 2,5 g Isoamylnitrit zu einer Lösung von 5 g des Ketons in ca. 50 ccm Aether in Gegenwart von 1 ccm rauchender Salzsäure (P., G.). — Aus Petroleumäther feine Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzin; in Alkalien nur in der Wärme löslich. Mit  $N_2O_4$  liefert es Dinitroäthan.

17. \* **Ketone**  $C_{19}H_{38}O$  (S. 1005).

4) *Enneadekanon(4)*  $C_8H_7 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . B. Aus Zinkpropyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 766). — Schmelzp.: 50,5°.  $Kp_{11}$ : 211° (nicht unzersetzt). Schwer löslich in Alkohol.

18. \* **Ketone**  $C_{20}H_{40}O$  (S. 1005).

2) *Eikosanon(3), Aethylheptadekylketon*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3$ . B. Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew.  $Zn(C_2H_5)_2$  auf 2 Mol.-Gew. Stearinsäurechlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 474). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in den anderen organischen Solventien.

Isonitrosoäthylheptadekylketon, Eikosanon(3)-Oxim(2)  $C_{20}H_{38}O_2N = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3$ . B. Durch Einwirkung von  $HNO_3$  oder durch Einwirkung von HCl und Isoamylnitrit auf Aethylheptadekylketon (P., G.). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 80—81°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzin.  $N_2O_4$  spaltet Dinitroäthan ab.

19. \* **Keton**  $C_{22}H_{44}O = C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$  (S. 1006). B. Entsteht in kleiner Menge neben  $(C_6H_{13})_2CO$  und  $(C_{15}H_{31})_2CO$  durch Erhitzen eines Gemisches von Oenanthsäure und Palmitinsäure mit  $P_2O_5$  (KIPPING, *Soc.* 63, 462). — Tafeln. Schmelzp.: 56—57°.

**22. \* Myriston, Heptakosanon (14)**  $C_{27}H_{54}O = (C_{13}H_{27})_2CO$  (S. 1006). B. Aus 15 g Myristinsäure und 8 g  $P_2O_5$  bei 200° (KIPPING, Soc. 63, 458).

S. 1006, Z. 15 r. o. statt: „B. 15, 1723<sup>4</sup> lies: „B. 15, 1713<sup>4</sup>“.

**24. \* Palmiton, Hentriakontanon (16)**  $C_{31}H_{62}O = (C_{15}H_{31})_2CO$  (S. 1006). Einwirkung von Salpetersäure: FILETI, POZZIO, J. pr. [2] 55, 194.

S. 1006, Z. 27 r. o. statt: „A. 166, 267<sup>4</sup> lies: „A. 186, 267<sup>4</sup>“.

### B. \* Ketone $C_nH_{2n-2}O$ (S. 1006—1011).

*Gesättigte Cycloketone*  $C_nH_{2n-2}O$  entstehen bei der Destillation der Calciumsalze der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , z. B.:  $C_5H_{10}(CO_2)_2Ca = CaCO_3 + CH_2 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CO$ . (Vgl. WISLICENUS, A. 275, 309.) Diese Ketone sind flüssig. Sie bilden mit  $NaHSO_3$  schwer lösliche Additionsproducte. Von verdünnter Salpetersäure werden sie zu zweibasischen Säuren oxydiert:  $CH_2 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CO + O_3 = CO_2H[CH_2]_6 \cdot CO_2H$ .

Ueber Reduktion der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone siehe: HARRIES, HÜBNER, A. 296, 295.  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone verbinden sich mit Hydroxylamin zu  $\beta$ -Oxaminoketonen:  $(CH_2)_3C:CH.CO.CH_3 + NH_2.OH = (CH_3)_2C[NH.OH].CH_2.CO.CH_3$  (HA., B. 32, 1317).

### I. \* Ketone $C_5H_8O$ (S. 1007).

1) \* *Aethylidenacetone, Penten(2)-on(4)*  $CH_3.CH.CH.CO.CH_3$  (S. 1007). B. Aus Pentanol(2)-on(4) (S. 93) beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 250°, beim mehrfägigen Kochen für sich oder rascher mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (CLAISEN, A. 306, 326). — Löslich in Wasser.

Trichloräthylidenacetone, 1,1,1-Trichlorpenten(2)-on(4)  $C_5H_5OCl_3 = CCl_3.CH:CH.CO.CH_3$ . B. Entsteht neben Chloralacetone (S. 496) beim Erhitzen auf 150° von Aceton mit Chloral (J. WISLICENUS, KIRCHHEISEN, B. 26, 909). — Darst. Chloralacetone wird in (9 Thln.) conc. Schwefelsäure gelöst und 12 Stunden stehen gelassen; beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich Trichloräthylidenacetone aus (Ausbeute 75—80%) (SALKIND, Z. 30, 906; C. 1899 I, 596). — Schmelzpt.: 25—26°.  $Kp_{20}$ : 93—94°.  $Kp_{136}$ : 136—140° (W., K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther,  $CHCl_3$  und Aceton, unlöslich in Wasser.

1,1,3,5,5-Hexachlor-Penten(2)-on(4)  $C_5H_2OCl_6 = CHCl_2.CH:CCl.CO.CCl_3$ . B. Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Trichloracetyltrichlorcrotonsäure (S. 256) in 2 Thln. Eisessig mit 20 Thln. Wasser und leitet einen Dampfstrom in die Lösung ein (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 505):  $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H = CO_2 + CCl_3.CO.CCl:CH.CHCl_2$ . — Stark lichtbrechendes Oel.  $Kp_{18-20}$ : 122—124°. Riecht campherartig. Natronlauge spaltet sofort  $CHCl_3$  ab.

Perchlorpenten(2)-on(4)  $C_5OCl_8 = CCl_3.CCl:CCl.CO.CCl_3$ . B. Aus Trichloracetyl-tetrachlorcrotonsäure (S. 256), gelöst in verdünnter Essigsäure und verdünnter Chlorkalklösung (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 510). — Oel.  $Kp_{25}$ : 158—159°.

Chlorimino-Derivate des Aethylidenacetons, wie  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$ , sind die auf S. 522 aufgeführten Amidchloride.

Verbindung  $C_5H_7O_2NCl_2 = CH_2.CO.CH:CH.CCl_2(NH.OH)$ . B. Aus 5,2 g Trichloräthylidenacetone in 52 g Alkohol und 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g Soda (Ausbeute gering) (SALKIND, Z. 30, 906; C. 1899 I, 596). — Prismen aus Benzol. Schmilzt bei 124—126° (unter Zersetzung, welche beim langsamen Erwärmen schon bei 117° beginnt). Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem  $CHCl_3$ , heissem Ligroin und heissem Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in  $CS_2$ .

Verbindung  $C_5H_7O_2N_2Cl_2 = CH_2.C(NH_2).CH:CH.CCl_2(NH.OH)$ . B. Aus Trichloräthylidenacetone und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin oder aus der Verbindung  $C_5H_7O_2NCl_2$  (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (Ausbeute 40—45%) (SALKIND, Z. 30, 906; C. 1899 I, 597). — Schmelzpt.: 155° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, löslich in heissem Benzol, heissem Wasser, ziemlich schwer in heissem  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin.

3) \* *Acetyltrimethylen*  $CH_3.CO.CH(CH_2)_2$  (S. 1007). Darst. Aus 5-Brompentanon(2) (S. 508) durch Behandlung mit wässriger Kalilauge. Ausbeute fast theoretisch

(IDZKOWSKA, WAGNER, *Ж.* 30, 259—269; *C.* 1898 II, 474). — Mit  $KMnO_4$  entsteht Trimethylen-carbonsäure und als Zwischenproduct eine Ketonsäure  $CO_2H.CO.CH_2.CH_2.CH_2$ .

4) \* *Adipinketon, Ketopentamethylen, Cyclopentanon*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CO \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix}$  (= \* *Keton*  $C_5H_8O$  von Claisen und von Pinner) (*S.* 1007). V. Findet sich im rohen Holzgeist (HENTZSCHEL, *A.* 275, 318). In den Destillationsproducten des Buchenholzes (METZNER, VORLÄNDER, *B.* 31, 1885). — B. Bei der trockenen Destillation des bernsteinsäuren Calciums (M., V.). Entsteht neben einem Körper  $C_{10}H_{14}O$  (s. u.) bei der Destillation von entwässertem, adipinsäurem Calcium (H., J. WISLICENUS, *A.* 275, 312). Entsteht beim Erhitzen von Vinyltrimethylenbromid (*S.* 52) mit Bleioxyd und Wasser auf 135—140° während 6 Stunden (GUSTAVSON, BULATOW, *J. pr.* [2] 56, 93). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 130° bis 130,5° (corr.).  $D^{25}_4$ : 0,9416. Condensirt sich, mit HCl-Gas gesättigt, bei längerem Stehen hauptsächlich zu Trisecyclotrimethylenbenzol  $C_{15}H_{18}$  (Spl. zu II, *S.* 220) (WALLACH, *B.* 30, 1094). Verbindet sich in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge mit Aldehyden, z. B.: I.  $C_2H_5O + C_7H_6O = C_{12}H_{10}O + H_2O$ . II.  $C_2H_5O + 2C_7H_6O = C_{12}H_{10}O + 2H_2O$ . Mit Natriumäthylat entstehen Bicyclopentenpentanon (*S.* 529) und Tricyclodipentenpentanon (Spl. zu III, *S.* 167). Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$  und  $CNH$ . Zum Nachweis wird die Dibenzalverbindung dargestellt (V., HOBORN, *B.* 29, 1840). Das Semicarbazon schmilzt bei 200—205° unter Zersetzung (W., *B.* 29, 2963 Anm.).

Körper  $C_{10}H_{14}O$ . B. Siehe oben Adipinketon (HENTZSCHEL, J. WISLICENUS, *A.* 275, 313). — Oel. Kp<sub>30</sub>: 139—141°.

Cyclopentanonsulfonal  $C_5H_8O_3S_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(SO_2C_2H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Schütteln des Mereaptols aus Cyclopentanon und Aethylmereaptan mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, BORSCHKE, *B.* 31, 338). — Federartige Krystalle aus heissem Wasser, bezw. perlmutterglänzende, dünne Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127—128°.

5) *Penten(1)-on(4)*  $CH_2.CH.CH_2.CO.CH_3$ . Trimethyltriallyltrimethylentrisulfon  $CH_3.C(C_3H_5).SO_2.C(CH_3)_3.H_5$ . B. Ans Trimethyltrimethylentrisulfon mit  $C_{15}H_{24}O_6S_3 = \begin{matrix} SO_2.C(CH_3)_3.SO_2 \\ | \\ SO_2.C(C_3H_5).SO_2 \end{matrix}$ . B. Ans Trimethyltrimethylentrisulfon mit Allylbromid und Natronlauge (LOMNITZ, *B.* 27, 1675). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether.

## 2. \* Ketone $C_6H_{10}O$ (*S.* 1007—1009).

1) \* *Mesityloxyd, Isopropylidenacetone, 2-Methylpenten(2)-on(4)*  $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$  (*S.* 1007). B. Man behandelt Isobutylen im Rohr mit Acetylchlorid und wenig  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 26, 12): I.  $(CH_3)_2C:CH_2 + CH_3.COCl = (CH_3)_2C:CH_2.CO.CH_3$ . II.  $(CH_3)_2C:CH_2.CO.CH_3 = (CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + HCl$ . — Entsteht neben tertiärem Essigsäurebutylester beim Stehen im Rohr von Isobutylen mit Essigsäureanhydrid +  $ZnCl_2$  (K., *Ж.* 26, 232). — *Darst.* Man sättigt Aceton in einer Kältemischung mit gasförmiger Salzsäure und giesst schon nach etwa 1/2 Stunde (zur Vermeidung der Phoronbildung) die Flüssigkeit in Eiswasser (FREER, LACHMAN, *Am.* 19, 887 Anm.). — Kp: 128,39°. Löslich in Wasser. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, *A. Ch.* [7] 13, 289. Beim Stehen mit  $H_2O_2$ -Lösung entsteht die Verbindung  $(C_6H_{11}O)_3$  (*S.* 516). Einwirkung von Natrium: FREER, LACHMAN, *Am.* 19, 887. Bei der Reduction mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung entsteht Methylisobutylcarbinol u. s. w. (KERP, *A.* 290, 148). Bei der Reduction mit Na- und Al-Amalgam entsteht Desoxyimesityloxyd  $C_{12}H_{20}O$  (*S.* 528) (HARRIES, HÜBNER, *A.* 296, 308). Durch andauerndes Schütteln mit  $NaHSO_3$ -Lösung geht reines, käufliches Mesityloxyd unter Bildung von Sulfosäuren nur theilweise in Lösung; der aus letzteren durch NaOH oder trockene Destillation des Natriumsalzes abgeschiedene Antheil ist wieder völlig in Bisulfid löslich. Die in  $NaHSO_3$  lösliche und die hierin unlösliche Modification sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften gleich (Kp<sub>15</sub>: 34°;  $D^{15}$ : 0,8568 bezw. 0,85618) und zeigen nur einen Unterschied in der Schnelligkeit, mit welcher sie mit Hydroxylamin, Semicarbazid u. s. w. reagieren, nicht aber in den Reactionsproducten (HARRIES, *B.* 32, 1326). Verbindet sich mit  $N_2H_4$  zu Trimethylpyrazolin (Hptw. Bd. IV, *S.* 491). Bei der Einwirkung einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid entsteht neben dem Semicarbazon vom Schmelzp.: 162—164° eine Base  $C_7H_{13}N_3O$  vom Schmelzp.: 136—137° (H., KAISER, *B.* 32, 1338). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen Diacetonhydroxylamin (Spl. zu I, *S.* 1032), Trimethyldihydroisoxazol (Spl. zu IV, *S.* 50), zwei isomere

Mesityloxime (Spl. zu I, S. 1032) und andere Producte (H., JABLONSKI, *B.* 31, 1372). Mesityloxyd geht bei mehrstündigem Kochen mit Kalilauge von 10% in Aceton über. Mit Oxaläther und Natrium entsteht  $\alpha$ -Mesityloxydoxalsäureäthylester (S. 349). Mit Oxaläther und Natrium + Aether entsteht Oxalyldimesityloxyd (?)  $C_{14}H_{18}O_4$  (Spl. zu I, S. 1027). Aethylen-diamin erzeugt Aethylenaminoimino-2-Methylpentan  $CH_3.C_5H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle > C_2H_4$  (Hptw. Bd. IV, S. 483, Z. 6 v. u.) (GUARESCHI, *B.* 28 Ref., 161). Die Condensation mit Guanidin oder Amidinen führt zu Dihydropyrimidin-Derivaten (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* 32, 3163). Condensation mit Benzaldehyd: VORLÄNDER, *B.* 30, 2267.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1008, Z. 19 v. o. beschriebene Verbindung  $C_{12}H_{20}O$  hat die Constitution  $(CH_3)_2C-CH_2$   
 $\left| \begin{smallmatrix} > C.CH_3 \\ > C.CO.CH_3 \end{smallmatrix} \right.$ . Siehe daher S. 528 unter „Desoxymesityloxyd“.

Verbindung  $(C_6H_{11}O_3)_2 = (CH_3)_2C(OH).C(OH)(CO.CH_3).C(OH)(CO.CH_3).C(OH)(CH_3)$  (?). *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen unter Umschütteln von 10 g Mesityloxyd mit 100 g Wasserstoffsperoxydlösung von 10% (WOLFFENSTEIN, *B.* 28, 2268). — Krystallkörner (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 123°. Verpufft durch Schlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Mesityloxyd und  $H_2O_2$ .

Kohlensäureäthylisomesityloxydester  $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:CH.C:(CH_2).O.CO_2.C_2H_5$  siehe S. 497.

\*Methylisobutylketonsulfosäure, 2-Methyl-Pentanon(4)-Sulfosäure(2)  $C_6H_{12}O_4S = (CH_3)_2C(SO_3H).CH_2.CO.CH_3$  (S. 1008). — \*Na. $C_6H_{11}O_4S + H_2O$ . 1 g löst sich in 2 ccm siedendem Alkohol; wird im Vacuum krystallwasserfrei und schmilzt dann bei 158–160°. Liefert beim Stehenlassen mit NaOH Mesityloxyd und viel Aceton; zerfällt bei der trockenen Destillation ziemlich glatt in Mesityloxyd,  $Na_2SO_3$ ,  $SO_2$  und  $H_2O$  (HARRIES, *B.* 32, 1327). —  $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ . Schöne, weisse Blätter aus Alkohol. — Silbersalz: In Wasser sehr leicht löslich und zersetzlich (KERP, MÜLLER, *A.* 299, 217).

2-Methyl-Pentanol(4)-2,4-Disulfosäure  $C_6H_{14}O_5S_2 = (CH_3)_2C(SO_3H).CH_2.C(SO_3H)(OH).CH_3$ . *B.* Das Na-Salz entsteht in sehr geringer Menge, neben dem Natriumsalz der 2-Methyl-Pentanon(4)-Sulfosäure (s. o.) beim Schütteln von Mesityloxyd mit  $NaHSO_3$ -Lösung (HARRIES, *B.* 32, 1328). —  $Na_2.C_6H_{12}O_7S_2$ . Schmelzp.: 158–160° unter lebhafter Zersetzung.

2) \*Dumasin (S. 1009), wahrscheinlich identisch mit Cyclopentanon, s. S. 515; vgl. VORLÄNDER, HOBBOHM, *B.* 29, 1841.

3) \*Allylacetone, Hexen(1)-on(5)  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$  (S. 1009). Darst. Durch Kochen von Allylacetessigester mit wässriger  $K_2CO_3$ -Lösung (HENRY, *C.* 1893 II, 663). — Giebt mit ClOH ein Chlorhydrin  $C_6H_{11}ClO_2$  (dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser).

6) \*m-Methylketopentamethylen, 1-Methyl-Cyclopentanon(3)  $CH_3.CH \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$   
 CO  
 $\left| \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right.$  (S. 1009). Angenehm riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit.  $K_{p742}$ : 143,5°.  $D_0$ : 0,9314.  $D_{20}$ : 0,9144 (MARKOWNIKOW, *Ж.* 31, 214; *C.* 1899 I, 1211). — Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu Dibenzylidenmethylcyclopentanon  $C_{26}H_{32}O$  und mit Aceton zu einem Keton  $C_9H_{14}O$  (S. 527). Mit Natriumäthylat entsteht Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon  $C_{12}H_{18}O$  (S. 529).

Methylcyclopentanonsulfonal  $C_{10}H_{20}O_4S_2 = \begin{matrix} CH(CH_3).CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \left\langle \begin{smallmatrix} \\ \\ \end{smallmatrix} \right\rangle (SO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Oxydation des aus Methylcyclopentanon und Aethylmercaptan entstehenden Mercaptols mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, BORSCHKE, *B.* 31, 339). — Glänzende, schiefe Prismen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 110,5–111,5°.

7) 1-Methylcyclopentanon(2)  $CH_3.CH \left\langle \begin{smallmatrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ . *B.* 1-Methylcyclopentanon-carbonsäure(2)-Aethylester wird mit Salzsäure gekocht (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1022). — Flüssig. Kp: 139°.

8) Cyclohexanon, Pimelinketon, Hexanaphthenketon  $CH_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ . *V.* Im Holztheeröle (LOOFT, *B.* 27, 1545). — *B.* Bei der trockenen Destillation von pimelinsäurem Calcium (MAGER, *A.* 275, 362). Bei der Destillation von 1 Thl.  $\alpha$ -Pimelinsäure mit 2 Thln. Kalk (BAEYER, *A.* 278, 101). Aus Cyclohexanol (S. 83) und Chromsäuregemisch (BAEYER). Bei der Elektrolyse einer, mit überschüssigem  $MgSO_4$  und  $Mg(HCO_3)_2$  versetzten,

wässrigen Lösung von Phenol mit Wechselströmen (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 38, 67). Aus Nitrocyclohexan (Spl. zu Bd. II, S. 14) durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub (neben Aminohexanaphten) (MARKOWNIKOW, *A.* 302, 18). — Farblose Flüssigkeit mit Acetongeruch. Erstarrungsp.: -45° (M., *Z.* 31, 356; C. 1899 II, 19). Kp<sub>751,4</sub>: 154,5—154,6°. D<sub>20</sub>: 0,9473. Leicht löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert. Verbindet sich mit NaHSO<sub>3</sub> und mit HCN. Mit Natriumäthylat entsteht Hexencyclohexanon C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (S. 529).

### 3. \* Ketone C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O (S. 1009).

2) \* **Suberon, Cycloheptanon**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$  (S. 1009). B. Aus  $\alpha$ -Cycloheptanol(1)-Carbonsäure(1) (S. 246) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und PbO<sub>2</sub> oder mit Chromsäure (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 2507). — *Darst.* Man destilliert innerhalb 1—1½ Stunden ein, mit wenig Wasser angefeuchtetes Gemenge aus 100 g Korksäure und 75 g frisch gelöschtem Kalkpulver (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 367). Zur Reinigung stellt man das Oxim dar. — Kp<sub>742</sub>: 178,5° (i. D.). D<sub>20</sub>: 0,9685 (M.). Molekulare Verbrennungswärme: 1000,4 Cal. (STOHMANN, *Z.* 27, 291). Verbindet sich mit NaHSO<sub>3</sub>. Bei der Reduction mit Natrium und Aether (+ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung) entstehen Suberylalkohol (S. 84) und Suberopinakon (S. 96), mit Natrium und Alkohol Suberylalkohol. Durch Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat in Alkohol entsteht polymeres Suberonsuperoxyd (s. u.) und der Äthylester der Heptanol(7)-Säure (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 862). PCl<sub>5</sub> erzeugt ein bei 171° siedendes Chlorid C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>Cl und andere Chloridivate (M.). Das Semicarbazon schmilzt bei 163—164° (WALLACH, *A.* 289, 346). Vereinigt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (W., *B.* 29, 1600) oder von verdünnter, wässrig-alkoholischer Natronlauge (VORLÄNDER, *B.* 30, 2263) zu Dibenzalsuberon.

Polymeres Suberonsuperoxyd (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. B. Siehe oben bei Suberon (BAEYER, VILLIGER). — Rhombische Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 99—100°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Verpufft mit conc. Schwefelsäure. Beständig gegen Jodkalium.

\* Hydrocyanid C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON = HO.C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.CN (S. 1010). B. {Suberon verbindet sich leicht ... Blausäure ... zu flüssigem Hydrocyanid (SPIEGEL, *A.* 211, 136)}; daneben wird Cycloheptanolcarbonsäureamid erhalten (BUCHNER, *B.* 30, 1949).

Cycloheptanonulfonal C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei der Oxydation des aus Suberon und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SH entstehenden Mercaptols mit 5% iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung (WALLACH, BORSCHKE, *B.* 31, 339). — Sternförmige Krystalle aus Wasser; zerle Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 136—138°.

4) **3-Methyl-Hexen(5)-on(2)** CH<sub>3</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO.CH<sub>3</sub>. B. Aus Methylallyl-acetessigester durch Kochen mit verdünntem Barytwasser (JACOBI, MERLING, *A.* 278, 11). — Aromatisch riechendes Oel. Kp: 138—140°. D<sub>15</sub>: 0,845.

5) **3-Methyl-Hexen(3)-on(5)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH.CO.CH<sub>3</sub>. B. Siehe 2,3-Dimethyl-Penten(2)-on(4) sub Nr. 6 (KONDAKOW, *Z.* 26, 8). — Oel. Kp: 147—153°.

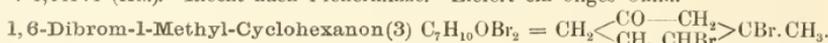
6) **2,3-Dimethyl-Penten(2)-on(4), Methylmesityloxyd** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>).CO.CH<sub>3</sub>. B. Entsteht neben wenig 3-Methyl-Hexen(3)-on(5) beim Behandeln von 2,3-Dimethyl-2-Chlor-Pentan(4) (S. 511) (dargestellt aus käuflichem Fuselölamylen) mit alkoholischem Kali (KONDAKOW, *Z.* 26, 8). Entsteht neben tertiärem Essigsäureamylester und der Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> beim Stehen von Trimethyläthylen mit Essigsäureanhydrid (+ ZnCl<sub>2</sub>) (KONDAKOW, *Z.* 26, 230). Aus der Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> mit Kalilauge (K.). — Oel. Kp: 143—147°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Methyläthylketon.

7) **1-Methyl-Cyclohexanon(2)** CH<sub>3</sub>.CH  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CO}\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ . B. Beim Destillieren von  $\alpha$ -Methylpimelinsäure (S. 305) mit Aetzkalk (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 731). — Flüssig. Kp<sub>770</sub>: 165—166°. D<sub>18,4</sub>: 0,9246.

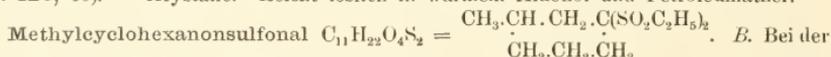
8) **1-Methyl-Cyclohexanon(3)** CH<sub>3</sub>.CH  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ . a) *Rechtsdrehende Modification.* B. Entsteht neben Aceton bei 2-tägigem Kochen von 70 g Pulegon (Hptw. Bd. III, S. 509) (1 Vol.) mit 1 Vol. wasserfreier Ameisensäure, wie auch beim Erhitzen von 100 g Pulegon mit 80 g Wasser auf 250° (WALLACH, *A.* 289, 338). Entsteht neben Aceton beim Kochen von Pulegonoxim oder  $\alpha$ -Isopulegonoxim mit verdünnter alkoholischer

Schwefelsäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 917). Aus Isopulegon (Spl. zu Bd. III, S. 511) durch Kochen mit Ameisensäure (T., SCH., *B.* 30, 23) — *Darst.* Aus Pulegon durch kurze Einwirkung von conc. Schwefelsäure (50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 g H<sub>2</sub>O) (ZELINSKY, *B.* 30, 1532) oder durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (vgl. KLAGES, *B.* 32, 2567) oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoclaven (vgl. WALLACH, *B.* 32, 3338). — Kp: 169° (W.). D<sup>20</sup>: 0,9093. n<sub>D</sub>: 1,44305 (T., SCH., *B.* 30, 23). Drehung im 1/2 dem-Rohre: + 5° 43' (Z.). Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> + Kalilauge entsteht β-Methyladipinsäure (S. 301) (W.), bei der Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure das Lacton einer Methylhexanolsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 861). Bei der Reduction in ätherischer Lösung mit Natrium entsteht ein Pinakon (WALLACH, *C.* 1893 I, 574). Beim Bromiren in der Wärme entsteht ein Bromid, welches mit Chinolin m-Kresol liefert (K.). Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas (oder HBr) entsteht das Keton C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OCl (bezw. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OBr) (S. 528); das Keton C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OCl entsteht auch schon beim Schütteln mit conc. wässriger Salzsäure. Geht ähnliche Condensationen ein, wie Aceton; so entstehen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat die Ketone C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O und C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O. Mit Aceton und alkoholischer Kalilauge entstehen „synthetisches Pulegon“ (Spl. zu Bd. III, S. 511) und eine, im Vacuum bei 179—183° siedende Verbindung C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O (W., *B.* 29, 2959).

b) *Inactive Modification.* *B.* Durch trockene Destillation der β-Methylpimelinsäure (S. 306) mit Aetzkalk (EINHORN, EHRET, *A.* 295, 181). Durch Oxydation von 1-Methylcyclohexanol (3) (S. 84). Aus dem entsprechenden Cyclohexanon (HPTW. Bd. III, S. 511 u. Spl. dazu) durch Behandlung mit HJ, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 154, 178, 183). — Flüssigkeit. Kp: 162—164° (E., E.). Kp<sub>760</sub>: 169—170° (corr.). D<sup>19,3</sup>: 0,9213. n<sub>D</sub><sup>19,3</sup>: 1,44174 (K.N.). Riecht nach Pfefferminze. Liefert ein öliges Oxim.



*B.* Durch Bromiren von 1-Methylcyclohexen(1)-on(5) (S. 524) in CS<sub>2</sub>-Lösung (BÉHAL, *C. r.* 126, 46). — Krystalle. Leicht löslich in warmem Alkohol und Petroleumäther.



*B.* Bei der Oxydation des aus Methylcyclohexanon und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH entstehenden Mercaptols mit 5%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung (WALLACH, BORSCHÉ, *B.* 31, 339). — Schmelzp.: 104—105°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

9) *1-Methyl-Cyclohexanon(4)* CH<sub>3</sub>·CH <  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  > CO. *B.* Durch Destillation der γ-Methylpimelinsäure (S. 306) mit Kalk (EINHORN, EHRET, *A.* 295, 186). — Farbloses Oel. Kp: 163—165°. Riecht schwach nach Pfefferminze. Bildet eine krystallisirende Verbindung mit Natriumbisulfid.

10) *1,3-Dimethyl-Cyclopentanon(2)*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$  > CO. *B.* Beim Destilliren von α,α'-Dimethyladipinsäure (S. 305) mit 2 Thln. Ca(OH)<sub>2</sub> (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* 28, 404). — Kp: 145—147°. D<sup>22</sup>: 0,8934. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>.

#### 4. \* Ketone C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (S. 1010).

2) \* *2-Methyl-Hepten(2)-on(6). Natürlich vorkommendes Methylheptenon (S. 1010)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. *Der im Hauptwerk an dieser Stelle als 4,2-Oktenon beschriebenen Verbindung ist die obige Constitution und Bezeichnung zu geben.* I. Im Linaloöl (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 121, 168). Im Lemongrasöl zu 1—2% (BERTHIAU, TIEMANN, *B.* 32, 834). — *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Geraniol, Geranial, Methylheptenol mit Chromsäuregemisch (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2722). Beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (T., S.). Bei der Oxydation von Citral (T., S., *B.* 28, 2126). Entsteht neben Acetaldehyd bei 12-stdg. Kochen von Citral mit Pottasche-Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 175): C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>·CHO + C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. — *Synthesen.* Aus 2,4-Dibrom-2-Methylbutan entsteht durch Einwirkung auf Aceton in Gegenwart von Zink das 2-Methylheptanon(6)-ol(2) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, daraus durch Wasserabspaltung das Trimethyldehydrohexon

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$  > CH, welches durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HJ in Methyl-

heptenon übergeht (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 191). — *Darst.* 500 g Citral werden mit einer Lösung von 500 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 5 Liter Wasser 12 Stunden zum Sieden erhitzt (V., *Bl.* [3] 17, 176); man destilliert mit Wasserdampf und fractionirt im Vacuum.

Kp: 173—174°. D<sup>20</sup>: 0,8602. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,445 (T., S.). Kp<sub>26</sub>: 84°. Kp: 168°. D<sup>14</sup>: 0,910. n<sub>D</sub>: 1,437 bei 31° (V.). Mit Brom und Natronlauge entsteht CHBr<sub>3</sub> bzw. CBr<sub>4</sub>. Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entstehen Aceton und Lävulinsäure. Verbindet sich direct mit 1 Mol.-Gew. HCl oder HBr. Beim Schütteln mit Schwefelsäure von 75% wird Dihydro-metaxylol gebildet. Beim Schütteln mit Schwefelsäure von 40—50% entsteht 2-Methyl-heptanol(2) on(6) und wenig 2-Methylheptanol(3)-on(6) und Trimethyldehydrohexon C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Gibt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das mit Säuren leicht das Methyl-Heptenon regeneriert, aber beim Erhitzen im Vacuum gegen 130° unter heftiger Reaction sich in Methylisopropylphenyltetrahydropyridazin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$ >C·CH<sub>3</sub> umlagert (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 176). Methylheptenon färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspann purpurroth; giebt in Gegenwart von Salzsäure mit Aldehyden Farbreaktionen, z. B. mit Furfurol oder Anisaldehyd eine rothe, mit Salicylaldehyd eine blaurothe Färbung (E. und H. ERDMANN, *B.* 32, 1218 Ann.).

*Trennung* von Citral und Citronellal: TIEMANN, *B.* 32, 823.

4) **2-Methyl-Hepten(3)-on(6), β-Isomethylheptenon** CH<sub>3</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. *B.* Man leitet Wasserdampf in ein Gemenge aus 10 Liter Kalkmilch (enthaltend 50 g CaO) und 100 g, mit Wasser angeriebenem Kupfersalz des 2-Methyl-5-Aethanoyl-Hepten(3)-on(6) (S. 537) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2122). — Kp: 163°. D<sup>20</sup>: 0,8345. Brechungscoefficient n<sub>D</sub>: 1,4315.

5) **2-Methyl-Hepten(4)-on(6), α-Isomethylheptenon** CH<sub>3</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH:CH·CO·CH<sub>3</sub>. — *Darst.* 1 kg Isovaleraldehyd, 1 kg Aceton, 1 kg 10%ige Natronlauge und 3 kg Wasser werden 12 Stunden geschüttelt (LÉSER, *Bl.* [3] 17, 108; TIEMANN, THOES, *B.* 33, 561). — Kp: 178—180° (corr.). Kp<sub>10</sub>: 65°. D<sup>17</sup>: 0,8443. n<sub>D</sub>: 1,44 275 (T., T.). Durch Oxydation entsteht Isovaleriansäure.

6) **Cyclooktanon, Azelaïnketon** CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ >CO. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der trockenen Destillation von azelaïnurem Calcium (MAGER, *A.* 275, 364; DERLOX, *B.* 31, 1960; vgl. auch MILLER, TSCHITSCHKIN, *A.* 307, 375). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp<sub>23</sub>: 90—91° (D.). Die NaHSO<sub>3</sub>-Verbindung krystallisirt in leicht zersetzlichen Blättchen. Das Oxim ist ölig. Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht Korksäure in geringer Menge. Die Reduction mit Natrium + Alkohol ergiebt Azelaol C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O. (S. 85)

7) **1,1-Dimethyl-Cyclohexanon(3), gem.-Dimethylketoexamethylen** H<sub>2</sub>C< $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} - \text{CH}_2 \end{matrix}$ >CH<sub>2</sub>. *B.* Bei Einwirkung von wässriger Kalilauge auf 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3) (S. 537). Durch Destillation von ββ-gem.-Dimethylpimelinsäure mit Natronkalk (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 547). — Kp: 173—174°.

8) **1,3-Dimethyl-Cyclohexanon(2)** CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ >CO. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. entwässertem 2,6-dimethylheptandisäurem Calcium mit 1 Thl. Natronkalk bei 400 mm Druck (KIPPING, *Soc.* 67, 350; vgl. auch ZELINSKY, *B.* 30, 1543). Zur Reinigung stellt man das Oxim dar. — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 174—176°. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht 2-Methylpentanol(2)-Disäure-Anhydrid (S. 360).

9) **1,3-Dimethyl-Cyclohexanon(5)** CO< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ >CH<sub>2</sub>. *B.* Durch Oxydation von 1,3-Dimethylcyclohexanol(5). Aus dem entsprechenden Cyclohexenon (S. 524) durch Behandlung mit H<sub>2</sub>, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 163, 177, 183). — Farbloses, mentholartig riechendes und schmeckendes Oel. Kp<sub>75</sub>: 181—182°. D<sup>17</sup>: 0,8994. n<sub>D</sub>: 1,4450. Giebt eine krystallinische Disulfitverbindung. Sein Semicarbazon schmilzt bei 190—196°, sein Oxim bei 73°.

10) **Aethanoyl-Cyclohexanon** CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ >CH CO·CH<sub>3</sub>.

Granataldibromid C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \end{matrix}$ >CH·CO·CH<sub>3</sub>, s. *Hptv.* IV, S. 53.

11) **Verbindung** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O vielleicht C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COCH:C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus 5-Methyl-3,5-Diäthylpyrazolin beim Stehen an der Luft (CURTIUS, ZINKREISEN, *J. pr.* [2] 58, 321). — Pfefferminzähnlich riechendes Oel vom Kp: 157—158°. Schwer löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

12) **Keton**  $C_8H_{14}O$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Hydroxydihydrociscampholytischer Säure mit  $PbO_2$  und verdünnter Schwefelsäure (NOYES, *B.* 32, 2291; vgl. auch HARRIS, NOYES, *Am.* 18, 693). — Kp: 167—169°.  $D^{20}_4$ : 0,8956. Unlöslich in Wasser. Von pfefferminzähnlichem Geruche. Giebt mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd ein Condensationsproduct.

Condensationsproduct mit Benzaldehyd  $C_{15}H_{18}O = C_8H_{12}O:CH.C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (N.).

13) **Santorion**  $C_8H_{14}O$  s. Verbindung  $C_8H_{14}O$ , *Hptw.* Bd. II, S. 2068, Z. 10 v. o. und *Spl. dazu*.

## 5. \* Ketone $C_9H_{16}O$ (S. 1010).

2) \* **Tanacetketon, Thujaketon** (S. 1010). Das im *Hptw.* an dieser Stelle als „Methylheptenketon, 2-Nonenon“ aufgeführte Keton hat nach Tiemann und Semmler (*B.* 30, 439) die Constitution  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH(CH_3)_2$ , ist also als **2-Methyl-3-Methenheptanon(6)** zu bezeichnen. *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Thuja ketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (WALLACH, *A.* 272, 116; 275, 166). — Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  entsteht Hypopseudocumol  $(CH_3)_3C_6H_5$ . Giebt bei vorsichtiger Oxydation mit  $KMnO_4$  wenig  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon (S. 534), dagegen reichlich 2-Methyl-3-Methylheptanon(6)-ol(2) (S. 101) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 30, 439).

3) \* **Keton**  $C_9H_{16}O$  (S. 1010). {*B.* Entsteht . . . Nitronaphthen mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 25 Ref., 107)}, *Ж.* 25, 418).

4) **1,2,4-Trimethylcyclohexanon(3)**  $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3) \\ CH(CH_3).CH(CH_3) \end{array} \right\rangle CO$ . *B.* Man vermischt die Lösung von 16 g 2,5,6-Trimethylheptandisäure in Aether mit 40 g  $Ca(OH)_2$ , verjagt den Aether und destillirt den trockenen Rückstand (ZELINSKY, REFORMATSKY, *B.* 28, 2944). — Flüssig. Kp: 190—191°.  $D^{18}_4$ : 0,9129. Nicht mischbar mit Wasser.

5) **Keton**  $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2.CO.C(CH_3)_2 \end{array} \right\rangle$  (?). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 10 g der Verbindung  $C_{10}H_{16}O_3$  (dargestellt durch Oxydation von Pulegensäure, vgl. S. 313, Z. 1 v. u.) mit 60 cem Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$  + 1 Vol.  $H_2O$ ) (WALLACH, *A.* 289, 355). — Kp: 183°.  $D^{21}_4$ : 0,8925.  $n_D$ : 1,44506 bei 21°. Wird von  $KMnO_4$  in der Kälte nicht verändert. Das Semicarbazon schmilzt bei 169—170°. — Oxim  $C_9H_{17}ON = C_9H_{16}:N.OH$ . Nadeln. Schmelzp.: 94°.

## 6) Dihydroisophoron (1,1,3-Trimethyl-Cyclohexanon(5)) =

$CH_2.CH(CH_3).CH_2$ . *B.* Durch Oxydation des cis- oder trans-Dihydroisophorols (KNOEVENAEGEL, *A.* 297, 198). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$  (corr.): 188,5—189,5°.  $D^{15}_4$ : 0,8923.  $n_D$ : 1,4455. Giebt durch Reduction mit Na und Alkohol ausschliesslich das feste (trans)-Dihydroisophorol. Sein Oxim schmilzt bei 58°, sein Semicarbazon bei 204°.

## 7) 1,1,2,4-Tetramethyl-Cyclopentanon(3), Dihydrocamphoketon

$(CH_3)_2C.C(CH_3).CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.C.CO \end{array} \right\rangle CH.CH_3$ . *B.* Aus Dihydrocamphersäureanhydrid (S. 311) durch Erhitzen. Durch Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 26). — Flüchtige, nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp: 180—181°. Wird durch verdünnte Salpetersäure zu Bernsteinsäure und einer Säure (p. Trimethylglutarsäure)  $C_8H_{14}O_4$ , Schmelzp.: 94°, oxydirt, die eine Anilsäure  $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ , Schmelzp.: 159°, giebt.

8) **1-Methyl-3-Methoxythyl-Cyclopentanon(2)**  $(CH_3)_2CH.CH.CO \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.C(NO).CH.CO \end{array} \right\rangle CH.CH_3$ .  
Nitroso-Dihydrocampherphoron  $C_9H_{15}O_2N =$

*B.* Durch Oxydation von Oxaminodihydrocampherphoron (*Spl.* zu I, S. 1033) mit  $CrO_3$  und Schwefelsäure (HARRIS, MATFUS, *B.* 32, 1344). — Krystallmasse, die bei 73° sintert und bei 80—82° unter Blaufärbung schmilzt. Löslich in Alkohol, Aether und Petrolenmäther.

9) **Hexahydropropiophenon, Propanoylcyclohexan**  $C_6H_{11}.CO.C_2H_5$ . *B.* Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Zinkäthyl auf 1 Mol.-Gew. Hexahydrobenzoylchlorid (SCHARVIN, *B.* 30, 2864). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 195°. Vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfid. Giebt bei der Oximierung nur ein Oxim.

6. \* **Ketone** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (S. 1010).

2) **2-Methyl-Nonen(2)-on(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Durch Einwirkung von J<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf Natrium-Acetylmethylheptenon (S. 537) in alkoholischer Lösung und Verseifen des dabei entstehenden Diketons (Kp<sub>15</sub>: 133—135°) mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger wässriger Kalilauge (LÉSER, C. r. 127, 764). Beim Behandeln des Nitrils (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CN mit alkoholischer Kalilauge (LÉSER, C. r. 128, 372). — Kp<sub>750</sub>: 203—205°.

3) **1,3-Diäthylcyclohexanon(2)** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Bei der Destillation von 1 Thl. s-Diäthylpimelinsäure mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Thln. Kalk im CO<sub>2</sub>-Strome (ZELINSKY, RUDEWITSCH, B. 28, 1342). — Oel. Kp<sub>767</sub>: 205—207°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9067.

4) **1-Methyl-3-Methoxyäthyl-Cyclohexanon(5)(s-Menthon)** CO  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH.CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle$ . B. Aus 1-Methyl-3-Isopropylcyclohexanol(5) (S. 86) durch Oxydation. Aus dem entsprechenden Cyclohexenon (S. 527, Nr. 6, 3) durch Behandlung mit HJ, Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, A. 297, 172, 177, 183). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 222° (corr.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9040. n<sub>D</sub>: 1,45359. Giebt eine Bisulfitverbindung. Sein Semicarbazon schmilzt bei 176—181°.

5) **Menthon** s. Hptw. Bd. III, S. 478 und Spl. dazu.

6) **Tetrahydrocarvon** s. Hptw. Bd. III, S. 484 und Spl. dazu.

7) **Thujamenthon** s. Hptw. Bd. III, S. 484 und Spl. dazu.

C. \* **Ketone** C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O (S. 1011—1014).

Cyclohexenone vom Typus CH<sub>3</sub>.C  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CHR} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \right\rangle$  CH<sub>2</sub> werden aus den Combinationsproducten der Aldehyde R.CHO mit Acetessigester durch folgeweise Wasserabspaltung und Abspaltung der Carboxäthylgruppen erhalten: R.CHO + CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → CH<sub>3</sub>.CO.CH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → CH<sub>3</sub>.C  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CHR} \\ \text{CO.CH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$  CH.R

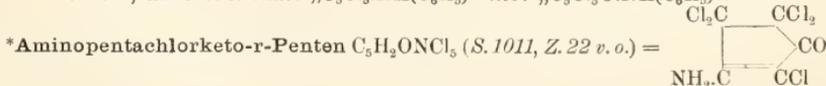
(KNOEVENAGEL, A. 281, 25; 288, 321; 297, 113). Sie zeigen im chemischen Verhalten keine Tendenz zur Enolisirung. Bei ihrer Reduction mit Natrium und Alkohol entstehen im Wesentlichen Cyclohexanole.

I. \* **Ketopenten** C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O (S. 1011).

\* **Hexachlorketopenten** C<sub>5</sub>OCl<sub>6</sub> (S. 1011). Zur Constitution der beiden im Hptw. unter a) und b) beschriebenen Verbindungen vgl.: ZINCKE, A. 296, 135, 143; Z., RHODE, A. 299, 367.

a) \* **Niedrig schmelzende Verbindung** (S. 1011). Darst. Man kocht die isomere Verbindung vom Schmelzp.: 92° (b) 6—10 Stunden lang in einem, mit Ventil versehenen Kolben und saugt ab (KÜSTER, Ph. Ch. 18, 163). — Schmelzp.: 28° (K.). Existirt auch in einer bei +8° schmelzenden Modification (K.). Durch Bestimmung des specifischen Gewichtes (D<sub>4</sub><sup>25,6</sup>: 1,7561 und 1,7560) und des Brechungsexponenten (n<sub>20</sub>: 1,56626) der beiden Modificationen in geschmolzenem Zustande wurde die Identität der beiden Schmelzflüsse festgestellt (SCHAUM, A. 300, 210). Wandelt sich bei 210° theilweise in die isomere Verbindung (Schmelzp.: 92°) um (K.). Giebt mit Ammoniak kein Säureamid, sondern durch Austausch eines Chloratoms gegen den Ammoniakrest das Aminopentachlorketo-R-Penten (s. u.) (ZINCKE, RHODE, A. 299, 368).

S. 1011, Z. 18 v. o. statt: „C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>.NH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)“ lies: „C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>O.NH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)“.



oder  $\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \quad \text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN:C} \quad \text{CCl} \end{array}$ . Giebt mit Chlor das 3-Aminoheptachloreyclopentanon(1) (s. Spl.

zu Bd. I, S. 1231); wird durch Zinnchlorür zu Dichlordiketo-r-Penten (S. 538) reducirt (ZINCKE, RHODE, A. 299, 375).

b) \* *Hochschmelzende Verbindung* (S. 1011). Darst.: KÜSTER, Ph. Ch. 18, 163. Kali erzeugt die Säure  $C_5H_3O_2Cl_3$  (S. 208, Nr. 3, 3).

1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2)  $C_5H_3ONCl_2 = \begin{matrix} C(:NH).CHCl \\ CH \quad \quad \quad CCl \end{matrix} > CO$ . B. Man

versetzt eine Lösung der Säure  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$  in einer 10%igen Natriumacetatlösung bei 0° mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1671). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln der Lösung in  $CHCl_3$  mit Chlor entsteht das Imidechlorid  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$  (s. u.).

Imidechlorid  $C_5H_3ONCl_4 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$ . B. Beim Einleiten von Chlor in 1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 10 Thln.  $CHCl_3$  (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1672). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Beim Lösen in Natronlauge entsteht 3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Amid. Beim Abdampfen mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Amidin  $C_5H_5ON_2Cl_3$  (s. u.).

3,5,5-Trichlorpenten(2)-on(4)-Amidin  $C_5H_5ON_2Cl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.C(NH).NH_2$ . B. Man dampft eine Lösung des Imidechlorids  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl:NH$  (s. o.) in alkoholischem Ammoniak zur Trockne ein (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1673). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 143—144°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopentenon(2)  $C_5H_2ONCl_3 = \begin{matrix} C(:NH).CCl_2 \\ CH \quad \quad \quad CCl \end{matrix} > CO$ . B. Man

versetzt die in Wasser vertheilte Säure  $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$  unter Kühlung mit verdünntem Ammoniak (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1673). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht die Säure  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CO_2H$  (S. 255). Chlor erzeugt das Imidechlorid  $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl:NH$  (s. u.).

Imidechlorid  $C_5H_2ONCl_5 = CCl_3.CO.CCl:CH.CCl:NH$ . B. Man sättigt 1,3,3-Trichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 10 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1674). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn. Kalte Natronlauge erzeugt 3,5,5,5-Tetrachlorpenten(2)-on(4)-Amid.

1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2)  $C_5HONCl_4 = \begin{matrix} C(:NH).CCl_2 \\ CCl \quad \quad \quad CCl \end{matrix} > CO$ . B.

Beim Erhitzen des Amids  $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$  (dargestellt aus Tetrachloreyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 538) und  $NH_3$ ) mit Vitriolöl auf 100° (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1676). Entsteht neben Perchlorglutaconsäureimid aus der Säure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ , vertheilt in Wasser und  $NH_3$  (Z., F.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Chlor erzeugt das Imidechlorid  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl:NH$  (s. u.). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht die Säure  $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$  (S. 255).

Imidechlorid  $C_5HONCl_6 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl:NH$ . B. Man sättigt 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) (s. o.), vertheilt in 15—20 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1676). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Kalte Natronlauge erzeugt Trichloracetylchloracrylsäureamid.

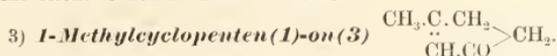
## 2. \* Ketone $C_6H_8O$ (S. 1011).

2) 1-Methylecyclopenten(1)-on(5)  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH:C.CH_3 \end{matrix}$ . V. In Holztheeröl (LOOFT,

A. 275, 372; BOUVEAULT, C. r. 125, 1184). Zur Abscheidung aus demselben stellt man das Oxim dar. — Scharf gewürzhaft riechendes Oel. Kp.: 157°. D<sup>16</sup>: 0,9808. n<sup>15</sup>: 1,4762. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure. Bei der Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung entstehen Methylecypentanol(2) (S. 83) und das Pinakon  $C_{12}H_{18}O_2$  (S. 97). Die Natriumdisulfidverbindung wandelt sich beim Stehen rasch in das Dinatriumsalz einer Säure  $C_{12}H_{20}O_8S_2$  (s. u.) um.

Säure  $C_{12}H_{20}O_8S_2$ . B. Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die  $NaHSO_3$ -Verbindung des 1-Methylecypenten(1)-ons(3) eine kurze Zeit lang stehen lässt (LOOFT, A. 275, 377). — Syrup. —  $Na_2.C_{12}H_{18}O_8S_2 + H_2O$ . Grosse Säulen (aus Wasser). Löslich in

Alkohol. — Ba.C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Glänzende Nadeln. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Krystalle. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.



2, 4, 4 - Trichlor - 5 - Imino - 1 - Methylcyclopenten(1) - on(3) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONCl<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub> · C · C(NH) > CCl<sub>2</sub>. B. Beim Uebergiessen von in Wasser verteilter Trichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure (S. 258), unter Kühlung, mit verdünntem Ammoniak (ZINCKE, B. 26, 324). Man fällt durch Essigsäure. — Feine Nadeln. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol. Schmelzp.: 187,5° (Z., FUCHS, B. 26, 1677). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht die Säure CHCl<sub>2</sub> · CO · CCl<sub>2</sub> · C(CH<sub>3</sub>) · CO<sub>2</sub>H (S. 257, Z. 5 v. o.). Chlor erzeugt das Imidechlorid CCl<sub>3</sub> · CO · CCl<sub>2</sub> · C(CH<sub>3</sub>) · CCl<sub>2</sub> · NH (s. u.).

Imidechlorid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONCl<sub>5</sub> = CCl<sub>3</sub> · CO · CCl<sub>2</sub> · C(CH<sub>3</sub>) · CCl<sub>2</sub> · NH. B. Beim Sättigen von 2, 4, 4 - Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3), (s. o.) verteilt in 10 Thln. Eisessig, mit Chlor (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1678). — Grosse Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Kalte Natronlauge erzeugt Trichloracetyl-β-Chlor-methacrylsäureamid.

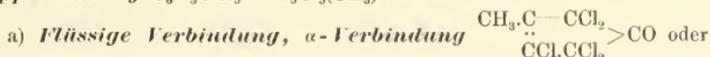
4) **Pentachlor-1-Methyl-Cyclopentenone(2) von ungewisser Stellung der Doppelbindung** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)O.

a) **Flüssige Verbindung, α-Verbindung.** B. Aus Methylpentachlor-r-Pentenoxy-carbonsäure(1:2) (S. 258) durch Chromsäure und, mit dem isomeren β-Keton gemischt, aus dem 1-Methyl-Pentachlor-Cyclohexen(3) dion(5,6) (S. 540) durch Chlorkalk (PRENNTZELL, A. 296, 189). — Schwach gelbliches Oel von campherähnlichem Geruch. Kp<sub>40-45</sub>: 155° bis 156°. D<sup>19</sup>: 1,610. Gibt ein Anilid C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>(NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)O und mit Phenylhydrazin eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>4</sub>Cl. Durch Natronlauge wird es in β-Methyltetraehlorbutin-carbonsäure (S. 209) verwandelt.

Phenylhydrazinverbindung C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>4</sub>Cl = C<sub>5</sub>Cl(CH<sub>3</sub>)(N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. B. Aus den Componenten in kalter alkoholischer Lösung (PRENNTZELL, A. 296, 191). — Kleine, hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 202°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

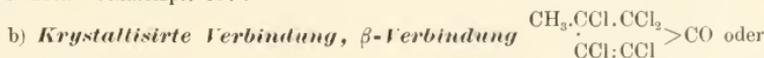
b) **Krystallisirte Verbindung, β-Verbindung.** B. Aus 1-Methyl-2,3-Diketo-pentachlor-r-Hexen durch Chlorkalk neben dem isomeren flüssigen α-Keton (s. o) (P., A. 296, 192). — Wasserhelle Krystalle aus Aether + Benzin. Schmelzp.: 91°. Gibt mit Phenylhydrazin eine rothe, bei 97° schmelzende Verbindung.

5) **Pentachlor-1-Methyl-Cyclopentenone(3) von ungewisser Stellung der Doppelbindung** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)O.



$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} \cdot \text{CCl} \end{array} > \text{CO}$ . B. Aus Methylpentachlor-r-Pentenoxy-carbonsäure (CH<sub>3</sub> · OH = 1:3) (S. 258, Nr. 12) durch Chromsäure (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 167). — Hellgelbes Oel. Kp<sub>35</sub>: 160—165°. D<sup>15</sup>: 1,608.

Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONCl<sub>4</sub>. B. Aus α-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) durch Einwirkung von NH<sub>3</sub> in Benzollösung (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 167). — Kleine Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 137°.



$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{array} > \text{CO}$ . B. Aus 1-Methylpentachlor-Cyclohexendion(4,5) (S. 540) durch Chlorkalk neben dem flüssigen (α)-Keton (s. o.) und einer Säure (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 168). — Grosse, monokline(?) Prismen. Schmelzp.: 92°. In allen Mitteln ausser Wasser leicht löslich. NaOH wirkt verharzend, ebenso NH<sub>3</sub> in alkoholischer Lösung. Reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung einer Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>O (s. o.). Lagert Cyanwasserstoff an.

Phenylhydrazinverbindung C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>4</sub>Cl = (Pyrazolidonderivat?) C<sub>5</sub>Cl(N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)O. B. Aus β-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) durch Phenylhydrazin (B., FR., A. 296, 170). — Dunkelrothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 200°. In Alkohol, Eisessig und Aceton schwer löslich, leichter in Benzol.

3. \* Ketone  $C_7H_{10}O$  (S. 1012).

2) **1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(5)**  $CH_3.C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} > CH_2$ . B. Aus Holztheeröl durch Verwandlung in Oxim und Spaltung desselben gewonnen (BEHAL, C. r. **125**, 1036; **126**, 46; D.R.P. 99 255; C. **1898** II, 1232). — Schmelzp.:  $12^\circ$ . Kp:  $192^\circ$ . D $^0$ : 0,9866. Ziemlich löslich in Wasser. Schmeckt bitter. Addirt Brom. Giebt mit Jod und Alkali kein Jodoform, bildet keine Disulfidverbindung, wird beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf  $150^\circ$  nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Essigsäure und Lävulinsäure. Sein Oxim schmilzt bei  $121,5^\circ$ , die Benzoylverbindung desselben bei  $167^\circ$ .

3) **Tetrachlor-1,3-Dimethyl-Cyclopentenone(5) von ungewisser Stellung der Doppelbindung**  $C_7H_6OCl_4 = C_5Cl_4(CH_3)_2O$ .

a) **Flüssige Verbindung,  $\alpha$ -Verbindung**  $\begin{matrix} \text{OCl}:\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CH}_3:\text{CCl}:\text{CCl}_2 \end{matrix} > \text{CO}?$ . B. S. unten das

isomere  $\beta$ -Keton. Wurde nicht ganz rein gewonnen, da sich das krystallinische Keton nicht vollkommen entfernen lässt (FRANCKE, A. **296**, 209). — Ocl. Kp $_{30}$ :  $135^\circ$ . Liefert bei der Spaltung mit Alkali Dimethyltrichlorbutincarbonensäure (S. 210).

b) **Krystallisierte Verbindung,  $\beta$ -Verbindung**  $\begin{matrix} \text{OCl}_2:\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CH}_3:\text{C} = \text{CCl} \end{matrix} > \text{CO}?$ . B.

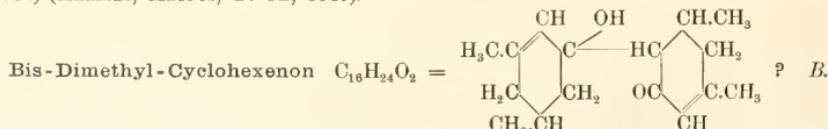
Entsteht aus 1-3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5) (S. 540) durch Chlorkalk neben dem flüssigen Keton, von dem es durch Ausfrieren befreit wird (FRANCKE, A. **296**, 208). — Grosse, monokline Krystalle aus Benzol beim Verdunsten. Schmelzp.:  $60^\circ$ . Verflüchtigt sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt gut charakterisirte Verbindungen weder mit Alkali, noch mit  $NH_3$ , noch mit  $HCN$ .

4) **1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(3)**  $CH_3.C \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > CH_2$  s. Hptw. Bd. III, S. 111 und Spl. dazu.

4. \* Ketone  $C_8H_{12}O$  (S. 1012).

1) **1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-on(5)** (S. 1012). Das im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Keton hat die Constitution  $CH_3.CH \begin{matrix} \text{CH}_2.C(\text{CH}_3) \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2.CO \end{matrix}$ . B. Bei 20-stdg.

Kochen von 1 Thl. Aethylidendiäcetylacetessigester (S. 419) mit 10 Thln. Schwefelsäure von 20% (KNOEVENAGEL, KLAES, A. **281**, 111). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Aethylidendiäcetylacetessigester (S. 451) mit 200 g Schwefelsäure von 20% (KN., A. **288**, 357). Aus Diäcetyldihydrocollidin (Spl. zu Bd. IV, S. 102) oder Acetyldihydrocollidinmonocarbonensäureester (Hptw. Bd. IV, S. 90) durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (KN., RUSCHHAUPT, B. **31**, 1032). Aus Dihydrocollidindiacarbonensäureester (Hptw. Bd. IV, S. 94) durch siedende Kalilauge (COHNHEIM, B. **31**, 1035). — Kp:  $211^\circ$  (KN., KL.);  $208-210^\circ$  (C.). Reduction durch Natrium und feuchten Aether: KN., A. **297**, 180. Liefert mit  $PCl_5$  Chlordihydroxylol (Spl. zu Bd. II, S. 19). Absorbirt sehr heftig Brom unter Bildung eines Dibromids, das leicht in  $HBr$  und m-Xylenol zerfällt. Polymerisirt sich durch Kochen mit 70%iger Kalilauge zu Bis-Dimethyl-Cyclohexenon (s. u.) (KN., REINECKE, B. **32**, 423). Liefert mit Benzaldehyd und Kalilauge ein Keton  $C_{15}H_{16}O$ . Mit Ammoniumformiat entsteht bei  $230^\circ$  Tetrahydro-s-Xylidin (Hptw. Bd. IV, S. 51). — Das Semicarbazon schmilzt bei  $179-180^\circ$  (KN., A. **297**, 165), das Phenylhydrazon bei  $76-78^\circ$ . Durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin entsteht ein Oxaminooxim (s. Spl. zu Bd. I, S. 1032) (HARRIES, MATFUS, B. **32**, 1340).



Durch Kochen von Methylaminocrotonsäureäthylester, Aethylidenacetessigester, Aethylidendiäcetylacetessigester, 3,5-Dimethyl-4,6-Dicarboxäthyl- $\Delta$ -Keto-r-Hexen (Hptw. Bd. II, S. 1930) oder 1,3-Dimethyl-Cyclohexenon(5) (s. o.) mit 70%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, REINECKE, B. **32**, 421). — Blättchen aus verdünntem Alkohol; büschelförmige Nadeln aus Ligroin; grosse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.:  $113^\circ$ . Kp $_{11}$ :  $185-188^\circ$ . Kp $_{75}$ :  $258-262^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, in conc. Salzsäure mit goldgelber Farbe löslich; reducirt alkalische  $KMnO_4$ -Lösung bei

Zimmertemperatur. Mit Semicarbazid entstehen Krystalle vom Schmelzpz.: 212°. Bleibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

**Bis-Dimethyl-Cyclohexanon-Oxim**  $C_{16}H_{28}O_2N$  (oder  $C_{16}H_{28}ON?$ ) =  $C_{16}H_{24}O:N.OH$ . Gelbliche, radial-strahlige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpz.: 197°. Leicht löslich in  $CHCl_3$ , löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser (KNOEVE-NAGEL, REINECKE, B. 32, 423).

3) \***Tanacetophoron** (S. 1012), **1-Methoäthyl-Cyclopenten(1)-on(3)**

$CO \begin{cases} CH:C.CH(CH_3)_2 \\ CH_2.CH_2 \end{cases}$ . B. {Bei der Destillation von  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure} (Hptw. Bd. II, S. 1732 u. Spl. dazu) {mit Natronkalk (SEMMLER, B. 25, 3350)}. —  $KMnO_4$  erzeugt 2-Methyl-Hexanon(3)-Säure(6) (S. 245) (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 439).

4) **Keton**  $C_8H_{12}O$ . B. Aus Holztheeröl neben dem Keton  $C_7H_{10}O$  (S. 524, Z. 2 v. o) (KESTNER & CIE., D.R.P. 99 255; C. 1898 II, 1232). — Nicht krystallisirendes Oel. Kp: 192° bis 193°. D°: 0,9539. Riecht nach Pfefferminz. Verbiudet sich nicht mit Bisulfit. Nimmt Brom auf. Das Oxim schmilzt bei 102°, das Benzoylderivat des Oxims bei 128—129°.

5) **Granatal** s. Hptw. Bd. IV, S. 53.

5. \* **Ketone**  $C_9H_{14}O$  (S. 1012—1014).

1) \***Phoron**, **2,6-Dimethyl-Heptadien(2,5)-on(4)**  $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$  (S. 1012). Ueber das bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton entstehende Keton siehe unter Isophoron S. 526. Bei der Reduction des Phorons mit Natriumamalgam entsteht Desoxyphoron (S. 529) neben anderen Producten (HARRIES, HÜBNER, A. 296, 321). Durch Einwirkung von  $NH_3$  unter Vermeidung von Erwärmung entsteht Triaceton-diamin (S. 501—502) (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 98 705; C. 1898 II, 951). Beim Schütteln mit primären Basen entstehen Alkylderivate des Triacetonamins. Mit Aethyldiamin entstehen Aceton und Aethylen-2,4-Aminoimino-2-Methylpentan  $CH_3.C_6H_8 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{smallmatrix} C_2H_4$  (Hptw. Bd. IV, S. 483). Einwirkung von Guanidin und Benzamidin: W. TRAUBE, SCHWARZ, B. 32, 3171. Phoron giebt mit Hydroxylamin in absolut alkoholischer, kalter Lösung das Dihydroxylaminoderivat  $(CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_2.C(NH.OH)(CH_3)_2$ , in Gegenwart von Natriumäthylat das Triacetonhydroxylamin (s. Spl. zu S. 1033) (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2726). Phoron zerfällt beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  in wenig Aceton,  $H_2O$ , Pseudocumol und Mesitylen. Beim Kochen des HCl-Additionsproductes mit Alkohol und KCN entsteht Phoronsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 772). Phoron vereinigt sich in wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von NaOH mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (VORLÄNDER, B. 30, 2267).

\* **Desoxyphoron**  $C_{18}H_{26}O$  (S. 1013). Die Verbindung ist hier zu streichen. Siehe darüber Spl. zu Bd. I, S. 1014.

\* **Xyliton**  $C_{12}H_{18}O$  (S. 1013) =  $CH_3.C \begin{cases} CH.C(CH_3)_2 \\ >C:C(CH_3)_2 \text{ oder} \\ CH_2.CO \end{cases}$

$CH_3.C \begin{cases} CH \text{---} >C(CH_3)_2 \\ >C[:C(CH_3)_2].CO \end{cases}$ . B. Bei der Condensation des Acetons mit Natriumäthylat.

Aus den Fractionen vom  $Kp_{15-16}$ : 120—130° durch Destilliren oder durch das Semicarbazon gewonnen (KERP, MÜLLER, A. 299, 203, 227). — Ziemlich schwerflüssiges, gelbliches Oel.  $Kp_{14}$ : 120—122°. Addirt Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung, nicht HBr. Wird durch  $KMnO_4$  zu  $CO_2$ , Essigsäure,  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure (S. 295) und einer Säure vom  $Kp_{14}$ : 200—225° oxydirt.

2) \***Campherphoron** (S. 1013). Constitution:  $CH_3.CH-CO \begin{matrix} >C:C(CH_3)_2 \\ CH_2.CH_3 \end{matrix}$  (HARRIES,

MATFUS, B. 32, 1343; vgl. auch BREDT, ROSENBERG, A. 289, 9). {B. Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, A. 72, 293).} Man destillirt im Vacuum (KERP, A. 290, 143). —  $Kp_{15}$ : 85—90° (K). Bei der Reduction mit Natrium + Aether entsteht Camphorol (S. 87) und das Campherphoronpinakon (S. 97). Campherphoron addirt schweflige Säure bei längerem Stehen zu einer Sulfonsäure, aus der bei der Wasserdampfdestillation nicht Campherphoron zurückgebildet wird, sondern  $\beta$ -Campherphoron (S. 526) (KERP, MÜLLER, A. 299, 231). Liefert mit Hydroxylamin Oxaminodihydrocampherphoron (Spl. zu Bd. I, S. 1033) (HARRIES, MATFUS, B. 32, 1343). Bei der Destillation mit  $P_2O_5$  entsteht Pseudocumol.

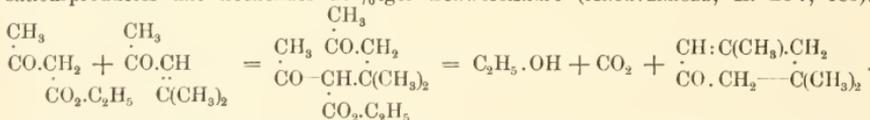
**Dihydrocampherphoronsulfonsäure**  $C_9H_{16}O_4S$ . B. Als Baryumsalz durch Barytwasser aus der Lösung, die beim 14-tägigen Behandeln von Campherphoron mit SO

und Wasser entsteht (KERP, MÜLLER, A. 299, 232). — Gibt bei der Wasserdampfdestillation  $\beta$ -Campherphoron (s. u.). —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hübsche Krystalle, aus Alkohol durch Aether gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9)  $\beta$ -Campherphoron  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ . B. Aus Dihydrocampherphoronsulfonsäure (s. o.) bei der Wasserdampfdestillation (KERP, MÜLLER, A. 299, 233). — Farblose Flüssigkeit von Campherphorongeruch.  $\text{Kp}_{14}$ :  $79-80^\circ$ . Gibt mit Benzaldehyd ein flüssiges Condensationsproduct vom  $\text{Kp}_{14}$ :  $200-205^\circ$ .

10) *Isocampherphoron*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2$  (nach TIEMANN). B. Durch Destillation der Trimethylheptanoldisäure (?) (S. 370), des Oxydationsproductes der  $\beta$ -Campholensäure, für sich oder mit Wasserdampf (TIEMANN, B. 30, 249). —  $\text{Kp}_{13}$ :  $97-99^\circ$ ,  $\text{Kp}_{760}$ :  $217^\circ$ .  $\text{D}^{20}$ : 0,9424.  $n_D$ : 1,48458. Tauscht bei Einwirkung von Hydroxylamin nicht nur das Sauerstoffatom aus, sondern addirt noch 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_2(\text{OH})$ . Gibt bei vorsichtiger Oxydation Dimethylhexanonsäure, bei stärkerer Oxydation  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure, mit alkalischer Bromlösung reichlich  $\text{CHBr}_3$  bezw.  $\text{CBr}_4$ .

11) *Isophoron, Isoacetophoron*  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{cases} \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{matrix}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{cases} \text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{cases} \text{CH}_2$  ? (vielleicht nicht einheitlich). B. Entsteht (neben Mesityloxyd [S. 515] und Mesitylen) aus Aceton durch Condensation mittels Calciumoxyd oder Natriumäthylat (vgl. FITTIG, A. 110, 35; BREDT, RÜBEL, A. 289, 10; 299, 160). — *Darst.* Aceton (1 Liter) lässt man mit noch alkoholhaltigem Natriumäthylat (aus 70 g Natrium) 10 Tage stehen; dann trocknet man und destillirt im Vacuum. Fraction  $30-50^\circ$  (bei  $15-16$  mm) enthält Mesityloxyd,  $90-110^\circ$  Isophoron,  $120-130^\circ$  Xyliton. Trennung von Mesityloxyd durch schweflige Säure, mit welcher sich dies in 20 Stunden, Isophoron erst in 14 Tagen verbindet. Ausbeute:  $14\%$  des Acetons (KERP, A. 290, 137; KERP, MÜLLER, A. 299, 194). Durch Condensation von Mesityloxyd mit Acetessigester mittels Natriumalkoholat und Verseifung des Condensationsproductes mit kochender  $20\%$ iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, A. 297, 185):



—  $\text{Kp}_{17}$ :  $98^\circ$ .  $\text{Kp}_{760}$ :  $213-214^\circ$  (corr.).  $\text{D}^{18}_4$ : 0,9228.  $n_D$ : 1,4766 (KN.).  $\text{Kp}_{16}$ :  $98^\circ$  bis  $100^\circ$  (K., M.). Fast unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Bisulfidlösung. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht 1. eine Säure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  vom Schmelzpt.:  $100^\circ$ ; 2. eine flüssige Ketonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ ; 3. ein  $\delta$ -Lacton  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ; 4.  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure. (In geringer Menge eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  vom Schmelzpt.:  $53^\circ$  und eine Säure vom Schmelzpt.:  $157^\circ$ ) (BREDT, RÜBEL, A. 299, 160). Die Oxydation, mit  $\text{KOBr}$  begonnen und mit  $\text{KMnO}_4$  zu Ende geführt, liefert  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure und eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  vom Schmelzpt.:  $102-103^\circ$  (K., M., A. 299, 194). Bei der Reduction mit Natrium + Aether entsteht Dihydroisophoron (S. 85) und das Pinakon  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (S. 97, Z. 1 v. o.). Isophoron addirt ein Mol. Brom, ein Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , schwierig Bromwasserstoff. Sein Semicarbazon schmilzt bei  $186^\circ$  (KN.). Isophoron verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Durch Destilliren mit Ammoniumformiat entsteht die Formylverbindung des Dihydroisophorylamins (Spl. zu Bd. I, S. 1146).

Isoacetophoronbibromid  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OBr}_2$ . B. Aus den Componenten in Eisessiglösung (KERP, MÜLLER, A. 299, 214). — Leicht zersetzliches Oel.

1,1,3-Trimethyl-Cyclohexanon(5)-Sulfosäure(3)  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S} =$

$\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \begin{cases} \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{cases} \text{CH}_2$ . B. Aus Isoacetophoron durch 14-tägiges Behandeln mit  $\text{SO}_2$  und Wasser (KERP, MÜLLER, A. 299, 215). —  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SO}_3\text{Na}$ . Weisse Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schöne Krystalle aus Wasser durch Alkohol.

12) *Camphenyhton*  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C} \quad \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$  (WAGNER) =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C} \quad \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{CO} \quad \text{CH} \end{array}$  (JAOELKI).

B. Bei der Oxydation von Camphen (Hptw. Bd. III, S. 533) oder Camphenglykol (S. 96) durch  $\text{KMnO}_4$  (W., Z. 28, 76). Bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure (J., B. 32, 1499). Durch Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Camphen bei  $0^\circ$  (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 887). Aus Camphenylnitrit (Spl. zu Bd. III, S. 535) durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  oder durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. wässriger oder alkoholo-

lischer Kalilauge (J.). Bei der Oxydation von Camphenylsäure (S. 260) durch Chromsäuregemisch (W.) oder durch Behandeln der Camphenylsäure mit feuchtem Bleioxyd und Wasserdampf (MAJEWSKI, WAGNER, *J.* 29, 125; *C.* 1897 I, 1056). — Schmelzp.: 38°. Kp<sub>14</sub>: 75° (J.). Kp<sub>738</sub>: 195° (M., W.). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt starken Camphergeruch, ist sehr beständig. Beim andauernden Erwärmen mit 30%iger Salpetersäure oxydirt es sich zu einer gelben, mit Wasserdampf flüchtigen Säure, Oxalensäure, und einer nicht flüchtigen Säure (Schmelzp.: 114°). — Oxim C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 104,5—106° (W.), 105—106° (J.).

13) **Fenchocamphoron**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$  ? a) *Rechtsdrehende Modification*,

**D-d-Fenchocamphoron.** *Darst.* Durch Oxydation von D-l-oxyfenchensaurem Kalium (S. 260) mit KMnO<sub>4</sub> (WALLACH, *A.* 300, 315). — Weisse, sehr leicht flüchtige Masse, welche sehr grosse Aehnlichkeit mit Campher zeigt. Schmelzp.: 109—110°. Kp: 202°. [α]<sub>D</sub>: +14,64° in 10%iger ätherischer Lösung (W., *A.* 302, 384). Wird durch Natrium in Alkohol bei Gegenwart von Wasser zu Fenchocamphorol (S. 87) reducirt, durch Erhitzen mit Salpetersäure zu einer Säure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (neben anderen Säuren) oxydirt.

b) *Links-drehende Modification, D-l-Fenchocamphoron.* *Darst.* Durch Oxydation von D-d-Oxyfenchensäure in saurer Lösung (WALLACH, *A.* 302, 384). — Schmelzp.: 62—63°. Kp: 201—202°. [α]<sub>D</sub>: -16,69° in ätherischer Lösung. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

14) **Keton** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. *B.* Aus Methylcyclopentan(3), Aceton und Natriumäthylat (WALLACH, *B.* 29, 1601). — Oxim C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>:N.OH. Schmelzp.: 85—87° (W.).

15) **Keton** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von Natrium und Wasser auf Aceton (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 380). — Flüssig. Kp: 220—230° (nicht unzersetzt). Kp<sub>4</sub>: 129—133°. Verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>. — Oxim C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Krystallisiert (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Kp<sub>4</sub>: 155—160° (T.).

## 6. \* Ketone C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (S. 1014).

3) **1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-on(5)**  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$

*B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. Isobutylidendiacetessigester (S. 421) mit 10 Thln. Kalilauge von 20% (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 329). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Isobutylendibisacetondiacetonsäureester (S. 451) mit 200 g Schwefelsäure (von 20%) (KN., *A.* 288, 357). — Mentholartig riechendes Oel. Kp: 244°. Kp<sub>18</sub>: 128°. Kp<sub>15</sub>: 124°. Kp<sub>30</sub>: 141°. Kp<sub>45</sub>: 150°. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Liefert ein Dibromid, das in s-Carvacrol übergeführt werden kann. — Das Semicarbazon schmilzt bei 166—167° (KN., *A.* 297, 173). Gibt ein sehr unbeständiges Phenylhydrazon, das bei ca. 60° schmilzt (KN., *A.* 297, 147).

4) **1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexen(1)-on(3)**  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array} \text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$

*B.* Durch Destillation von 1-Methyl 4-Methoäthylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4) (S. 267) (CALLENBACH, *B.* 30, 644). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 217—219°.

5) **1,1,2-Trimethyl-3-Aethanoyl-Cyclopenten(2), Isolauronolsäuremethyl-**

**keton**  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array} \text{CH}_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf 1,1,2-Trimethylcyclopenten(2) (S. 28, Nr. 7, 7) bei Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> (BLANC, *Bl.* [3] 19, 704; *A. ch.* [7] 18, 243). 2 Mol.-Gew. Isolauronolsäurechlorid (S. 212) werden mit 1 Mol.-Gew. Zinkmethyl in wasserfreiem Aether behandelt (BL., *C. r.* 124, 624). Durch Kochen von Isolauronolylessigsäureäthylester C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit verdünnter Schwefelsäure (BL., *A. ch.* [7] 18, 239). — *Darst.* Man lässt Zinkmethyl auf das Chlorid der Isolauronolsäure einwirken (Ausbeute: 60%) (BL., *A. ch.* [7] 18, 239). — Campherartig riechende, farblose Flüssigkeit. Kp: 200—202°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9404. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4740. Unlöslich in Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf.

6) **Cyclopentanon-Pinakolin (1-Tetramethylen-Cyclohexanon(2))**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$

$\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array} \text{CH}_2$ . *B.* Durch Erwärmen von Cyclopentanon-Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (MEISER, *B.* 32, 2055). — Oel. Kp<sub>19,5</sub>: 105—108°. Kp<sub>760</sub>: 225° bis 227° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und

Aether. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht intensiv nach Pfefferminz. Entfärbt Brom und  $\text{KMnO}_4$ . Wird von Salpetersäure zur Cyclopentan-1-Buttersäure-1-Carbonsäure (S. 346) oxydirt.

7) **Keton**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 15 g Nitrosomenthen<sup>1</sup> (Spl. zu Bd. II, S. 19) mit 30 ccm conc. Salzsäure + 30 ccm Wasser (RICHTMANN, KREMER, *Am.* 18, 771). — Oel. Kp: 206–208°.  $D^{20}$ : 0,915.  $[\alpha]_D$ : –1,317°. Verbindet sich direct mit 2 Mol.-Gew. Schwefelwasserstoff.

Dihydrosulfid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{H}_2\text{S}$ . *B.* Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in ein Gemisch aus 1 Vol. Keton und 4 Vol. Alkohol, fügt conc. Ammoniak hinzu und lässt 12 Stunden stehen (R., K., *Am.* 18, 772). — Krystalle. Schmelzpt.: 206–208°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin, sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$ .

### 6a. 1-Methyl-3-Methopropylcyclohexen(6)-on(5) $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_3$ .

$\text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . *B.* Bei 2–3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Isovalerylidendiacetessigester (S. 421) (bezw. analog aus seinen Condensationsproducten) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in 8 Thln. Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 336). Beim Kochen von Isovalerylidendiacetessigester (S. 451) mit Schwefelsäure von 20% (KN., *A.* 288, 359). — Oel. Kp<sub>22</sub>: 146–148°. Kp<sub>15</sub>: 140–141°. Kp<sub>10</sub>: 130°. Addirt 2 Atom-Gew. Brom. Beim Erhitzen des Dibromids auf 120° hinterbleibt 1,3,5-Methylisobutylphenol.

### 7. \*Ketone $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (S. 1014).

2) **1,1,2,2,4-Pentamethyl-3-Aethanoyl-Cyclopenten(3), Desoxymesityloxyd**  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ . *B.* Bei der Reduction von Mesityloxyd (S. 515) (BAEYER, *A.* 140, 299; HARRIES, HUEBNER, *A.* 296, 308). — *Darst.* Man trägt 3%iges Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser ein und fällt nach einigen Tagen mit Wasser (CLAISEN, *A.* 180, 7). Man lässt 10 g Mesityloxyd, gelöst in 25 ccm absolutem Aether, mit 30 g Aluminiumamalgam 1 Stunde lang stehen, filtrirt und kocht den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, und der Rückstand fractionirt (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 387). — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Kp: 210–230° (H., H.). Geruch nach Campher und Pfefferminze. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, bleibt bei Einwirkung von Brom und Natronlauge grösstentheils unverändert. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  (?) u. a.

### 8. Ketone $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ .

1) **1-Methyl-3-Hexylcyclohexen(6)-on(5)**  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . *B.* Bei 2–3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Oenanthylidendiacetessigester (S. 421) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in 8 Thln. Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 344). Beim Kochen von Oenanthylidendiacetessigester (S. 451) mit Schwefelsäure von 20% (KN., *A.* 288, 360). — Kp<sub>22</sub>: 166–168°. Kp<sub>16</sub>: 159°. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120° entsteht 1,3,5-Methylhexylphenol.

2) **Dihydro-Pseudojonon**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ . *B.* Aus Citronellal (Hptw. Bd. III, S. 474) und Aceton beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75 120, *Frdl.* III, 891). — Oel. Kp<sub>21</sub>: 153–156°.

3) **Dihydrojonon**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ . *B.* Durch Digeriren von Dihydropseudojonon (s. o.) mit 3%iger Schwefelsäure (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 75 120, *Frdl.* III, 891). — Kp<sub>23,5</sub>: gegen 136°. Riecht blumenartig.

### 9. Keton $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ .

Keton  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}$  (?). *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in 1-Methylcyclohexanon(3) (S. 517) (WALLACH, *B.* 29, 1595) oder beim Schütteln desselben mit concentrirter, wässriger Salzsäure (W., *B.* 32, 3338). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 90°.

Keton  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OBr}$ . *B.* Beim Einleiten von HBr in 1-Methylcyclohexanon(3) (WAL-

LACH, B. 29, 1595). Bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexanon (W., B. 32, 3340). — Schmelzp.: 90–91°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht das Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon (s. u.).

### D. \*Ketone C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>O (S. 1014).

**Halogenderivate des Cyclohexadiënon** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O s. *Hptw.* Bd. III, S. 111–112.

**1,1-Dimethyldichlorcyclohexadiënon(2 oder 4)** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub> = *Filicinsäuredichlorid*, s. S. 543.

**Ketone** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O.

1) **Bicyclopentenpentanon**  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ . B. Entsteht neben Triacyclodipentenpentanon (Spl. zu Bd. III, S. 167) bei eintägigem Stehen von Cyclopentan (S. 515) mit einer conc. Natriumäthyllösung oder mit Salzsäure (WALLACH, B. 29, 2963). — Flüssig. Kp: 253–254°. Kp<sub>12</sub>: 117–119°. D: 1,0176. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,52095.

2) **Carvon** s. *Hptw.* Bd. II, S. 768 (*Carvol*) und *Hptw.* Bd. III, S. 112.

3) **Isocarvon** s. *Hptw.* Bd. III, S. 114.

4) **Eucarvol** s. *Hptw.* Bd. II, S. 769.

**Derivate des Methylencamphers** C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O s. *Hptw.* Bd. III, S. 114.

**Ketone** C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O.

1) **Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon**  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)^{[1]} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{C}$ . B. Aus 1-Methylcyclopentan(3) (S. 516) und Natriumäthylat (WALLACH, B. 29, 2965). — Oel. Kp<sub>13</sub>: 127°.

2) **Xyliton** s. *Hptw.* Bd. I, S. 1013.

**Ketone** C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O.

1) **Iron** s. *Hptw.* Bd. III, S. 116.

2) **Pseudoionon** s. *Hptw.* Bd. III, S. 117.

3) **Ionon** s. *Hptw.* Bd. III, S. 117.

**Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon** C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O =  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_3)^{[1]} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{C}$ .

B. Beim Behandeln der Ketone C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OCl (bezw. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OBr) [erhalten aus 1-Methylcyclohexanon(3) und HCl (bezw. HBr)] (s. o.) mit Natriumäthylat (WALLACH, B. 29, 1595). Aus 1-Methylcyclohexanon(3) durch Einwirkung von Natriumäthylat (W., B. 29, 2966) oder von Säuren (W., B. 32, 3338). — Oel. Kp<sub>10</sub>: 143–144°. D<sup>20</sup>: 0,9635. n<sub>D</sub>: 1,4955 bei 20°.

**Di-Methylhepton** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH:C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>):C(CO·CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigester und Methylhepton (S. 518) (LÉSER, C. r. 127, 763). — Kp<sub>16</sub>: 172–174°.

### Da. Keton C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>O.

**Desoxyphoron** C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O =  $\frac{(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2}{(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2}$ . B. Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung (S. 525) mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetabromid (*Hptw.* Bd. I, S. 1013) (CLAISEN, A. 180, 9). Durch Reduction von Phoron mit 2,5%igem Natriumalgalg (HARRIES, HUEBNER, A. 296, 321). — Nadeln. Schmelzp.: 103–109°. Sublimierbar. Lässt sich mit Wasserdämpfen überdestillieren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Hydroxylaminverbindung  $C_{18}H_{31}O_3N$ . B. Aus Desoxyphoron und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (HARRIES, HUEBNER, A. 296, 322). — Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung. Regenerirt bei ganz kurzem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure das Desoxyphoron.

Desoxyphoronpinakon  $C_{36}H_{58}O_2$ . B. Aus Desoxyphoron durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 22—23° und  $K_{p10}$ : 122° (HARRIES, HUEBNER, A. 296, 323). — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

## E. \* Ketone (Diketone) $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 1014—1021).

B. 2,3-Diketone von der Form  $CH_3.CO.CO.R$  entstehen beim Erwärmen der 2-Ketone  $CH_3.CO.CH_2.R$  mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 233).

Verwendung von  $\beta$ -Diketonen zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbwerke, D.R.P. 98 761, 99 381, 100 612, 100 781; C. 1898 II, 949, 1231; 1899 I, 717.

1) \* *Diacetyl, Butandion*  $C_4H_6O_2 = CH_3.CO.CO.CH_3$  (S. 1015). B. Beim Erwärmen von Methyläthylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 238). Bei allmählichem Eintragen von 1,5 Thln.  $K_2Cr_2O_7$  (gelöst in Wasser) in die siedende Lösung von 1 Thl. Tetraensäure (S. 254) in 8 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser) (WOLFF, A. 288, 27). Lässt sich (mit geringer Ausbeute) aus Acetaldehyd erhalten, indem man das Phenylhydrazon desselben durch Stehenlassen in essigsaurer Lösung oder Oxydation mit  $HgO$  in Diacetyllosazon (Hptw. Bd. IV, S. 780) überführt und letzteres mit conc. Salzsäure destillirt (v. PECHMANN, B. 31, 2124). — Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, G. 24 I, 161; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140. Liefert mit Kalilauge 3-Methylheptanol(3)-trion(2,4,5) (S. 103).

S. 1015, Z. 16 v. u. statt:  $C_4H_2Cl_4O$  lies:  $C_4H_2Cl_4O_2$ .

Dichlordiacetyl  $C_4H_4O_2Cl_2$ . B. Durch directe Chlorirung des Diacetyls in  $CS_2$  oder Chloroformlösung (KELLER, MAAS, C. 1898 I, 24). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 124,5°. Löslich in  $CS_2$ , Chloroform, siedendem Petroleumäther und warmem Benzol.

\* *Dibromdiacetyl*  $C_4H_4O_2Br_2 = CH_2Br.CO.CO.CH_2Br$  (S. 1016). Liefert bei der Oxydation in der Kälte mit  $H_2O_2$  Bromessigsäure (KELLER, MAAS, C. 1898 I, 23).

\* *Tetrabromdiacetyl*  $C_4H_2O_2Br_4 = CHBr_2.CO.CO.CHBBr_2$  (S. 1016). Liefert bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  30—40% Pentabromacetone (KELLER, MAAS, C. 1898 I, 23).

## 2. \* Ketone $C_6H_{10}O_2$ (S. 1016—1018).

1) \* *Acetylpropionyl, Pentandion(2,3)*  $CH_3.CO.CO.C_2H_5$  (S. 1016). B. Beim Erwärmen von Methylpropylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 239). Bei der Oxydation von Diäthylketon mit Salpetersäure (F., P., J. pr. [2] 55, 194). Ans Amylketopseudonitrol (S. 509) durch Erhitzen (P., J. pr. [2] 59, 495). — Brechungsvermögen: BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140.

2) \* *Acetylacetone, Pentandion(2,4)*  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$  (S. 1016). B. {2. Man fügt zu einer gut gekühlten . . . (CLAISEN, EHRHARDT . . .)} vgl. auch Höchster Farbwerke, D.R.P. 49 542, *Frdl.* II, 548. — *Darst.* Man bringt 100 g Natriumdraht in einen, mit 40 cm trockenem Aether beschickten Kolben, giesst 900 cm reinen, abgekühlten Essigäther hinzu und dann unter guter Kühlung allmählich 314 cm Aceton. Man lässt einige Stunden im Kältegemisch und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, giesst dann 1,5 L. Eiswasser hinzu, schüttelt gut um, hebt die wässrige Schicht ab, säuert dieselbe mit Essigsäure an und fällt sofort durch eine noch lauwarme, filtrirte Lösung von Kupferacetat (500 g Salz, 5,5 L. Wasser). Das gefällte Kupfersalz wird nach einigen Stunden abgesogen und noch feucht durch Schwefelsäure von 20% unter Zusatz von Aether zerlegt (CLAISEN, A. 277, 168). —  $K_{p746}$ : 139° (Cl.). Gegenseitige Löslichkeit von Acetylacetone und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 454. Brechungsvermögen: BAUM, J. pr. [2] 50, 140. Molekulare Verbrennungswärme: 616,3 Cal. (GUINCHANT, *Bt.* [3] 13, 1029). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311. K: 0,0000046 bis 0,0000048 (v. SCHILLING, VORLÄNDER, A. 308, 199). Absorption elektrischer Schwingungen: DRUDE, B. 30, 958).

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumacetylacetone entsteht 3,4-Diäthanoylhexandion(2,5)  $C_{10}H_{14}O_4$  (S. 544). Beim Eintragen von  $SCl_2$  in Acetylacetone entstehen Dithioacetylacetone  $C_{10}H_{14}O_4S_2$  und Trithioacetylacetone  $C_{10}H_{14}O_4S_3$  (S. 530). Mit  $SCl_2$  entsteht Thioacetylacetone  $C_{10}H_{14}O_4S$  (S. 531). Mit  $N_2H_4$  entsteht 3,5-Dimethylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 522). Reagirt nicht mit Stiekoyd bei gewöhnlichem Druck (W. TRAUBE,

A. 300, 97). Beim Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Na-Aethylat versetzte Lösungen von Acetylaceton entstehen durch Addition von 1 bzw. 2 Mol. zu 1 Mol. Cyan Cyanimidomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) bzw. Dimidotetraacetylbutan (Spl. zu Bd. I, S. 1027) (W. TR., *B. 31*, 2938). Acetylaceton verbindet sich unter Abspaltung von Wasser mit 1 oder 2 Mol.-Gew. Harnstoff oder Thioharnstoff und mit Guanidin. Das Natriumsalz liefert mit Chlorameisensäureester Diacetessigsäureester (S. 318) und Acetylaceton-O-Carbonsäureäthylester  $CH_3.CO.CH:C(CH_3).O.CO_2.C_2H_5$  (s. u.); das Silbersalz liefert mit  $C_2H_5J$  3-Aethylpentandion(2,4) (S. 533) und den Aethyläther  $CH_3.C(O.C_2H_5):CH.CO.CH_3$  (s. u.) des Pentenolons. Beim Erhitzen des Kupfersalzes mit einer Lösung von  $COCl_2$  in Benzol entsteht Dimethylthylacetylpyron (Spl. zu Bd. III, S. 737). Beim Erwärmen des Acetylacetons mit Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-5-Aethanoyl-hepten(3)-on(6)  $C_{10}H_{16}O_2$  (S. 537). Verhalten gegen Benzalanilin: SCHIFF, *B. 31*, 1392.

$Th(C_5H_7O_2)_4$ . Monokline Prismen (aus  $CHCl_3$ ) (URBAIN, *B. 31*, 349). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und  $CHCl_3$ , weniger löslich in Aether. Schmelzpt.: 171—172°. Sublimirt im Vacuum.

Acetylacetonate der Sesquioxide von Fe, Mn, Co, Cr und Al.  $Me.C_{15}H_{21}O_6 = Me[CH(CO.CH_3)_2]_3$ . Darst. Durch directe Einwirkung des Acetylacetons auf wässrige Suspensionen der Hydrate oder Carbonate oder durch doppelte Umsetzung eines Alkali-acetylacetonats mit der Lösung eines neutralen Metallsalzes. Einige Acetylacetonate, z. B. das \*Aluminiumacetylacetonat, entstehen auch durch Einwirkung des Acetylacetons auf die Acetate und selbst auf die wasserfreien Chloride (URBAIN, DEBERNE, *C. r.* 129, 302). — Prächtig krystallisierende und bemerkenswerth beständige Verbindungen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Essigäther und Aceton, weniger löslich in Aether und Terpeninöl, kaum in Wasser. —  $Cr(C_5H_7O_2)_3$ . Rothviolette Krystalle. Schmelzpt.: 214°. Kp: 340° (unzersetzt). Der Dampf ist grün. —  $Mn(C_5H_7O_2)_3$ . Schwarze, glänzende Krystalle aus Aether. Pulver grünlichbraun. Schmelzpt: 172°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. —  $Fe(C_5H_7O_2)_3$ . Lebhaft roth gefärbte Krystalle aus Benzol. Schmelzpt.: 184°. Zersetzt sich etwas oberhalb dieser Temperatur. —  $Co(C_5H_7O_2)_3$ . Schwarze Krystalle. Pulver hellgrün. Schmelzpt.: 240°. Beständiger als die Salze des Fe und Mn.

$Cu(C_5H_7O_2)_2$ . Blauer, krystallinischer Niederschlag (CLAISEN, *B. 22*, 1010; *A. 277*, 170). Sublimirt in Nadelchen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ .

Aethyläther  $C_7H_{12}O_2 = CH_3.C(O.C_2H_5):CH.CO.CH_3$ . B. Entsteht neben Aethylpentandion(2,4) (S. 533) durch 36-stgd. Stehen des Silbersalzes des Acetylacetons mit  $C_2H_5J$  bei höchstens 30° (CURTIS, *Am. 17*, 435). Man trennt beide Körper durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge bei 0°, welche nur Aethylpentandion aufnimmt. — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 71,5—72°.

Acetylaceton-O-Carbonsäureäthylester  $C_8H_{12}O_4 = CH_3.CO.CH:C(CH_3).O.CO_2.C_2H_5$ . B. Entsteht neben wenig Diacetessigsäureäthylester (S. 318) beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Kaliumacetylaceton in eine eiskalte Lösung von  $1\frac{1}{2}$ —2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (1 Thl.) in 4 Thle. Aether; nach mehrstündigem Stehen kocht man 1—2 Stunden lang (CLAISEN, *A. 277*, 179). — Oel. Kp<sub>15</sub>: 124—126°. Kp: 221—226° (i. D.) (unter geringer Zersetzung). D<sub>15</sub>: 1,082. Natronlauge bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Acetylaceton,  $CO_2$  und Alkohol. Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt.

2-Methylaminopentenen(2)-on(4), Acetylacetonmethylamin  $C_6H_{11}ON = CH_3.CO.CH(CN.CH_3).CH_3$ . B. Aus Acetylaceton und Methylamin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B. 31*, 1030). — Tafeln. Schmelzpt.: 45°. Kp: 200°.

Pentabromacetylaceton  $C_5H_3O_2Br_5 = CH_2Br.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$  (?). B. Man lässt 5 g Dehydracetsäure (Hptw. Bd. II, S. 1755) oder Dehydraceticarbonsäure (S. 433) 10—12 Stunden lang mit 25—30 g trockenem Brom stehen (v. PECHMANN, NEGER, *A. 273*, 203). Man versetzt mit  $NaHSO_3$ -Lösung +  $H_2SO_4$  und erwärmt den entstandenen Niederschlag mit Soda, wobei Pentabromacetylaceton ungelöst bleibt. — Nadelchen. Schmelzpt.: 79°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in KOH. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Nitrosoacetylaceton, Pentandion(2,4)-Oxim(3)  $C_5H_7O_3N = CH_3.CO.C(N.OH).CO.CH_3$ . B. Aus Acetylaceton, gelöst in Kalilauge von 12%, mit  $KNO_3$  und verdünnter Schwefelsäure (ZANETTI, *G. 23* II, 303). — Flache Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen (aus Essigäther + Ligroin). Schmelzpt.: 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Ligroin. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein bei 101—102° schmelzender Körper  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Beim Behandeln eines Gemisches aus Nitrosoacetylaceton und Acetessigsäure mit Zinkstaub entsteht der Ester der 2,4-Dimethyl-5-Acetylpyrrolcarbonsäure(3) (Hptw. Bd. IV, S. 89) (ZANETTI, LEVI, *G. 24* I, 546).

Cyanacetylaceton  $C_6H_7O_2N = CN.CH(CO.CH_3)_2$ . B. Durch Lösen von Cyanimidomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) in verdünnter Natronlauge (TRAUBE, *B. 31*,

2944). — Grosse Blätter aus Wasser + Alkohol. Schmelzpt.: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Starke Säure.

**Thioacetylaceton**  $C_{10}H_{14}O_2S = S[CH(CO.CH_3)_2]_2$ . *B.* Man tröpfelt 3 g  $SnCl_2$  auf 6 g Acetylaceton unter Kühlung. Das zerriebene Product wird mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 349). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Ligroin). Rhombische (NEGRI, *G.* 24 I, 351) Prismen (aus Aether). Reagirt sauer. Leicht löslich in Alkalien. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin unter Austritt von 4 Mol.-Gew. Wasser.

**Thiodimethylisoxazol(?)**  $C_{10}H_{12}O_2N_2S = S \left[ \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot N \\ \diagdown \\ C(CH_3)_2 \cdot O \end{array} \right]_2$ . *B.* Beim Kochen von 3 g Thioacetylaceton mit 1.8 g  $NH_3 \cdot O.HCl$  und Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 353). — Längliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 127—128°.

**Dithioacetylaceton**  $C_{10}H_{14}O_4S_2 = [S.CH(CO.CH_3)_2]_2$ . *B.* Entsteht neben einer kleinen Menge eines bei 129° schmelzenden Körpers  $C_{10}H_{14}OS_3$  bei allmählichem Eintragen von 4 g  $SnCl_4$  in 6 g Acetylaceton (MAGNANI, *G.* 23 II, 415; VAILLANT, *Bl.* [3] 11, 1149). — Rhombische (NEGRI, *G.* 24 I, 356) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 89—90°. Reagirt sauer. Schwer löslich in Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ . Addirt in ätherischer Lösung  $NH_3$  zu einer unbeständigen krystallinischen Verbindung  $C_{10}H_{14}O_4S_2 \cdot 2NH_3$ . Ebenso wird Methylamin angelagert (V., *Bl.* [3] 19, 246). Liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade das Anilid  $S_2[CH(CO.CH_3).C(N.C_6H_5).CH_3]_2$  (V., *Bl.* [3] 19, 692). Bei 2-monatlichem Stehen mit einer Lösung von  $COCl_2$  in Benzol entsteht Dimethyldiacetylpyron  $C_{11}H_{12}O_4$  (Spl. zu Bd. III, S. 737).

Salze: VAILLANT, *Bl.* [3] 15, 514; 19, 246.  $(NH_4)_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . *B.* Aus Dithioacetylaceton in ätherischer Lösung durch alkoholisches oder besser gasförmiges Ammoniak gefällt. Hellgelbe Krystalle. Ist unter Aether ziemlich beständig, verliert an der Luft  $NH_3$  unter Regenerierung von Dithioacetylaceton und im geschlossenen Gefässe oder beim Erwärmen  $2H_2O$  unter Bildung einer Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2S_2$ . —  $NH_4 \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, gebildet durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Dithiodiacetylaceton mit Natriumäthylat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $K_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Hellgelbes Krystallpulver. —  $Mg \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. —  $Co \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Röhliche Oktaeder. Unlöslich in Wasser. —  $Ni \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Blassgrüne, mikroskopische Prismen. —  $Fe_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$ . Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. —  $Al_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $UO_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Orangerother, krystallinischer Niederschlag. —  $Cu \cdot C_{10}H_{12}O_4S_2$ . Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2N_2S_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot C(NH_2) \cdot CH_3 \\ > S_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot C(NH_2) \cdot CH_3 \end{array}$  (?). *B.* Aus dem Ammoniumsalz

des Dithioacetylacetons beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen oder beim Erwärmen, neben viel Harz (VAILLANT, *Bl.* [3] 19, 246). — Kleine, gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 120°. Schmelzpt.: 160° (unter Zersetzung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Liefert ein Kupfersalz.

**Trithioacetylaceton**  $C_{10}H_{14}O_6S_3 = S_3[CH(CO.CH_3)_2]_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 4 g  $SnCl_4$  in 4 g Acetylaceton (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 357). Nach 8-stdg. Stehen wäscht man das Product mit siedendem Ligroin und krystallisiert es dann wiederholt aus Benzol um. — Gelbe, rhombische (NEGRI, *G.* 24 I, 359) Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 130°. Liefert mit Hydroxylamin Trithiodimethylisoxazol  $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$ .

**Trithiodimethylisoxazol**  $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3 = S_3 \left[ \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot N \\ \diagdown \\ C(CH_3)_2 \cdot O \end{array} \right]_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 g Trithioacetylaceton mit 3 g  $NH_3 \cdot O.HCl$  + Alkohol (ANGELI, MAGNANI, *G.* 24 I, 361). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 65—66°. Leicht löslich in Ligroin.

### 3. \* Ketone $C_6H_{10}O_2$ (S. 1018—1019).

1) \* **Methylpropyldiketon, Hexandion(2,3)**  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 1018). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hexanon(2) (FILETI, PONZIO, *G.* 25 I, 242) oder auf Hexanon(3) (F., P., *J. pr.* [2] 55, 195).

3) \* **Acetonylaceton, Hexandion(2,5)**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 1018). *B.* Bei andauerndem Kochen von  $\beta$ -2-Acetylangelicalacton (S. 319) mit Wasser (KNORR, A. 303, 145). — Reagirt heftig mit Brom (SMITH, A. 289, 311). Mit 2 Mol.-Gew.  $HClN$  entsteht Dimethyldioxyadipinsäurenitril, das beim Verseifen drei isomere Dimethyldioxyadipinsäuren (S. 401) liefert.

4) \* *Acetylisobutyryl, 2-Methylpentandion(3,4)*  $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$  (S. 1019). *B.* Aus Aethylisopropylketon durch Einwirkung von Salpetersäure (neben Dinitroäthan und Isobutyryldinitroäthan, S. 510) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 197).

5) \* *Methylacetylaceton, 3-Methylpentandion(2,4)*  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$  (S. 1019). Mit KCN und HCl entsteht Trimethyldioxyglutarsäurenitril.

\* *2-Amino-3-Methylpenten(2)-on(4), Dihydrotrimethylisoxazol*  $C_6H_{11}ON = CH_3.CO.C(CH_3).C(NH_2).CH_3$  (S. 1019). *B.* Bei Einwirkung von conc. Ammoniak auf Methylacetylaceton (CLAISEN, *B.* 24, 3916). Beim Eintragen von Natrium in eine auf höchstens 15° gehaltene Lösung von Trimethylisoxazol in wässrigem Aether (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 420). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 110°. Kp: 225°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen mit Soda im Rohre auf 100° in Ammoniak, Essigsäure und Methyläthylketon. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

6) *Dipropionyl, Hexandion(3,4)*  $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$ . *B.* Aus Aethylpropylketon durch Einwirkung von Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 196). Als Osazon isolirt.

#### 4. \*Ketone $C_7H_{12}O_2$ (S. 1019).

2) \*  *$\alpha$ -Acetylpropionyläthan, 3-Methyl-Hexandion(2,4)*  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$  (S. 1019). Schmelzp.: 195° (CLAISEN, *A.* 277, 170).

3) \* *Acetylisovaleryl, 2-Methyl-Hexandion(4,5)*  $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$  (S. 1019). *B.* Aus Aethylisobutylketon durch Oxydation mittels Salpetersäure neben Dinitroäthan und Isovaleryldinitroäthan (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 199).

4) \* *Aethylacetylaceton, 3-Aethyl-Pentandion(2,4)*  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$  (S. 1019). *B.* Entsteht neben Acetylaceton-Aethyläther aus dem Silbersalz des Acetylaceton- und  $C_2H_5J$  (CURRISS, *Am.* 17, 436). — Kp<sub>12-15</sub>: 64–67°. —  $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$ . Lange, graugrüne, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210–212°, unter Bräunung (C.). Leicht löslich in  $CHCl_3$ , sehr wenig in kaltem Alkohol.

5) \* *Dimethylacetylaceton, 3,3-Dimethyl-Pentandion(2,4)*  $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$  (S. 1019) Kp: 173–174°.  $D^{15}$ : 0,9564.  $D^{35}$ : 0,9438.  $D^{65}$ : 0,9284.  $D^{100}$ : 0,9158. Magnetisches Drehungsvermögen: 7,04 bei 19,3° (PERKIN, *Soc.* 65, 824; 69, 1237).

*s-Tetrachlordimethylacetylaceton*  $C_7H_8O_2Cl_4 = CHCl_2.CO.C(CH_3)_2.CO.CHCl_2$ . *B.* Entsteht unter  $CO_2$ -Abspaltung bei der Einwirkung von Wasser auf Tetrachlorflicensäure (S. 543):  $C_8H_6Cl_4O_3 + H_2O = C_7H_8Cl_4O_2 + CO_2$  (BÖHM, *A.* 307, 281). — Diamantglänzende Prismen (aus heissem Petroleumäther). Schmelzp.: 95–96°. Wird von Sodalösung und Alkalilauge rasch zersetzt. Geht durch weitere Einwirkung von Chlor nicht in eine Hexachlorverbindung über.

*s-Tetrabromdimethylacetylaceton*  $C_7H_8O_2Br_4 = CHBr_2.CO.C(CH_3)_2.CO.CHBr_2$ . *B.* Durch Bromiren von Dimethylacetylaceton mit einem Ueberschuss von Brom (BÖHM). — Prismen (aus Petroleumäther, niedrig siedend). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Wird durch Sodalösung und Alkalilauge rasch zersetzt. Ueberschüssiges Brom verändert nicht. Durch Brom und Natronlauge entsteht Hexabromdimethylacetylaceton.

*Hexabromdimethylacetylaceton*  $C_7H_6O_2Br_6 = CBr_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CBr_3$ . *B.* Bei der Spaltung der Tetrabromflicensäure (S. 543) durch Alkalien. Durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf Tetrabromdimethylacetylaceton (BÖHM). — Grosse, glänzende Krystalle (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 149–150° (nach dem Schmelzen zwischen 110° und 120° plötzlich erstarrend). Leicht löslich in Benzol und Aether, weniger leicht in Alkohol, löslich in warmem Eisessig, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei, reagirt aber nicht mit Eisenchlorid. Wird von wässrigen Alkalien beim Kochen oder Erhitzen (100°) unter Druck nicht verändert. Alkoholische Kalilauge liefert schon in der Kälte Bromoform unter Abscheidung von Bromkalium. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Einleiten des Gases in eine Lösung des Hexabromdimethylacetons in Benzol entsteht in sehr geringer Menge eine in heissem Wasser lösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzp.: 263°.

6) *Heptandion(3,4)*  $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Dipropylketon durch Salpetersäure (neben Dinitropropan) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 194). — Gelbes Oel.

7) *Acetylisobutyrylmethan, 2-Methyl-Hexandion(3,5)*  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Acetyl- $\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester (S. 319) durch Kochen mit

Barytwasser oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° (CONRAD, GAST, B. 31, 1342). — Oel. Kp: 160—170°. Färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> tiefroth. — (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Seideglänzende, blassblaue Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 171°.

### 5. \* Ketone C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (S. 1019).

2) \* *Acetylisocaproyl, 2-Methyl-Heptandion(5,6)* CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 1019). B. Aus Aethylisoamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, G. 28 II, 266).

3) \* *3,4-Dimethyl-Hexandion(2,5)* CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).CO.CH<sub>3</sub> (S. 1019). B. Beim Behandeln einer Lösung von 3-Chlor-Butanon(2) in absolutem Aether mit Natrium (VLADESCO, Bl. [3] 6, 809). — Flüssig. Kp: 210°. Verbindet sich mit NaHSO<sub>3</sub>.

4) *Oktandion(2,3)* CH<sub>3</sub>.CO.CO.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. B. Entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen von Oktanon(2) oder Oktanon(3) mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, G. 25 I, 244; 28 II, 265). Aus seinem Monoxim durch verdünnte Schwefelsäure (PONZIO, PRANDI, G. 28 II, 281; J. pr. [2] 58, 402). — Kp<sub>725</sub>: 172—173°.

5) *Propionylvaleryl, Oktandion(3,4)* CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Aus Aethylamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, G. 28 II, 265).

6) *2-Methylheptandion(3,6), ω-Dimethyläcylinsäuremethylketon* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. B. Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von β-Tauacetketo-carbonsäure (Hptw. Bd. III, S. 1485) in Soda mit 2%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung (= 2 At. Sauerstoff) (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 433). Man destillirt die filtrirte Lösung im Dampfstrom und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Kp<sub>25</sub>: 102—106°. Mit alkalischer Bromlösung entstehen CHBr<sub>3</sub> und 2-Methylhexanon(3)-Säure(6) (S. 245). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 180° 2,5-Methylisopropylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 74).

### 6. \* Ketone C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (S. 1020).

4) *2-Methyl-Oktandion(6,7), Acetyl-Isoamylacetyl* CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Aethylisohexylketon durch HNO<sub>3</sub> (FILETI, PONZIO, G. 28 II, 267).

### 7. \* Ketone C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (S. 1020).

1) \* *Acetyl-Methylhexylketon, Dekandion(2,4)* CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (S. 1020). Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: —6°. Kp<sub>23</sub>: 130—131°. D<sup>15</sup>: 0,913. Nimmt zwei Methylgruppen auf (KRAMERS, R. 16, 116).

### 8. \* Ketone C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (S. 1020).

3) *Undekandion(2,3)* CH<sub>3</sub>.CO.CO.C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. B. Entsteht neben anderen Producten bei 1/2-stdg. Erwärmen auf 100° von 5 g Methylonylketon mit 20 g Salpetersäure (D: 1,2) (FILETI, PONZIO, G. 24 II, 292). — Flüssig. Kp<sub>17</sub>: 120°.

4) *3-Methyl-Dekandion(2,4)* CH<sub>3</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).CO.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. B. Aus Dekandion(2,4), Jodmethyl und Natriumalkoholat (KRAMERS, R. 16, 116). — Flüssigkeit. Kp<sub>25</sub>: 143—144°. D<sup>15</sup>: 0,916. Giebt mit Kupferacetat einen Niederschlag, der sich in Aether mit schmutzig grüner Farbe löst, mit Eisenchlorid charakteristische Färbung.

8a. *3,3-Dimethyl-Dekandion(2,4)* C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. B. Aus Methyldekandion. Jodmethyl und Alkoholat (KRAMERS, R. 16, 116). — Flüssigkeit. Kp<sub>18</sub>: 142,5—143,5°. D<sup>15</sup>: 0,912.

### F. \* Diketone C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>2</sub> (S. 1021—1023).

*Hydrirte Resorcine (ringförmige β-Diketone)* entstehen aus δ-Ketonsäureestern durch Abspaltung von Alkohol innerhalb des Moleküls unter der Einwirkung von Natriumäthylat,

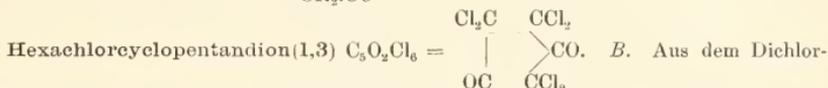
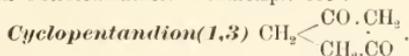
z. B. CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub> — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH = CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>.CO—CH<sub>2</sub> (VORLÄNDER, A. 294, 253.)

### I. \* Ketone C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (S. 1021).

*1,2-Diketopentamethylen, Cyclopentandion(1,2)* CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>.CO—CH<sub>2</sub>.CO—CH<sub>2</sub>. B. Beim Kochen von Diketopentamethylencarbonsäurediäthylester (S. 422) mit verdünnter Schwefel-

säure (DIECKMANN, B. 30, 1471). — Farblose Krystallmasse. Schmelzp.: 55°.  $K_{p_{20}}$ : 105°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in  $CS_2$  und Ligroin. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Alkalien momentan unter Braunfärbung verändert.

**Tribromdiketopentamethylen**  $C_5H_3O_2Br_3$ . B. Bei Einwirkung von Brom auf die siedende Lösung von 1,2-Diketopentamethylen in  $CS_2$  (DIECKMANN, B. 30, 1472). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 155°.



diketo-r-Penten (S. 538) in Eisessig-Suspension mittels Chlor (ZINCKE, ROHDE, A. 299, 378, 380). — Dicke, farblose Krystalle aus verdünntem Eisessig und Benzin. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich, ausgenommen in Wasser. Wird mittels Zinnchlorür leicht zu dem Dichlordiketon  $C_5H_2O_2Cl_2$ , aus welchem es entsteht, wieder reducirt, mittels Ammoniak in das Amid der Dichloracetyl-tetrachlorpropionsäure übergeführt und durch Alkali unter Bildung von Trichloracrylsäure gespalten.

**Tetrabromcyclopentandion**  $C_5H_2O_2Br_4$ .

a) **2,2,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3)**, **2,2,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen**  $\begin{array}{l} CHBr \cdot CO \\ | \\ CHBr \cdot CO \end{array} > CBr_2$ . B. Aus 1 Thl. 4,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5)

(S. 539), vertheilt in 8 Thln.  $CS_2$  und Brom (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 193). — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, Benzol und  $CHCl_3$ , schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure 1,4,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539) und 2,2,4-Tribromcyclopentandion(1,3)-ol(5) (s. u.).

b) **2,4,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3)**, **2,4,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen**  $\begin{array}{l} CBr_2 - CO \\ | \\ CBrH \cdot CO \end{array} > CHBr$ . B. Aus 1,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539)

und Brom (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 196). — Blättchen (aus Aether + Ligroin). Lange Nadeln (aus heissem Ligroin). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Aether und  $CHCl_3$ , weniger in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser und Ligroin. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht  $C_5H_2Br_3O_2 \cdot OCH_3$  und mit Natriumacetat 1,2,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5) (S. 539).

**2,2,4-Tribromcyclopentandion(1,3)-ol(5)**, **2,2,4-Tribrom-5-Hydroxydiketopentamethylen**  $C_5H_3O_2Br_3 = \begin{array}{l} CHBr - CO \\ | \\ CH(OH) \cdot CO \end{array} > CBr_2$ . B. Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 100° von 2,2,4,5-Tetrabromcyclopentandion(1,3) (s. o.) mit Essigsäure von 90% (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 195). Man kühlt stark ab, filtrirt, fällt das Filtrat mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin.

**Tribromcyclopentandion(1,3)-ol-Methyläther**  $C_5H_5O_3Br_3 = \begin{array}{l} CBr_2 - CO \\ | \\ CH(OCH_3) \cdot CO \end{array} > CHBr$

(s. o.) mit Holzgeist (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 197). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in  $CHCl_3$ , Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

## 2. \* Ketone $C_6H_8O_2$ (S. 1022).

2) \* **1,3-Cyclohexandion**  $\{ CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{array} > CH_2$  (S. 1022), vgl. Dihydroresorcin Bd. II, S. 905 u. Spl. dazu.

3) \* **Chinontetrahydrür, Cyclohexandion(1,4)**  $CO \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > CO$  (S. 1022). B.

Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation von bernsteinsäurem Calcium (FEIST, B. 28, 739). — Darst. Man löst 100 g Succinylobersteinssäureäthylester (S. 422) unter Kühlung in 420 ccm Vitriolöl, gießt auf 1450 g Eis, fügt 40 ccm Alkohol hinzu und kocht 16 Stunden lang (BAEYER, A. 278, 91). Man destillirt den Alkohol ab, neutralisirt den Rückstand annähernd mit geglähter Soda und entfernt das gebildete Natriumsulfat durch Ausfrieren. Das Filtrat davon sättigt man mit Ammonsulfat und schüttelt die

Lösung 5—6 Mal mit  $\text{CHCl}_3$  aus. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wird verdunstet. — Feine Nadeln (aus Ligroin). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugt Chimon (Hptw. Bd. III, S. 327). Wird von Natriumamalgal in saurer Lösung zu Cis- und Trans-Chinit (S. 94) reducirt.  $\text{PCl}_5$  erzeugt p-Dichlorbenzol und ein Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$ , das aus Alkohol in Prismen krystallisirt, bei  $125,5^\circ$  schmilzt und in Nadeln sublimirt (KISHNER, *Z.* 25, 126).

### 3. \* Ketone $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (S. 1022).

1) \* *Dimethylpyronhydrochlorid* s. *Dimethylpyron*, S. 541—542.

2) *Aethylidenacetylaceton, 3-Aethanoyl-Penten(2)-on(4)*  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ . B. Aus gleichen Mol.-Gew. Acetaldehyd und Acetylaceton in viel Chloroform durch  $\text{HCl}$  (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, B. 31, 1028). — Flüssigkeit von stechendem Geruch.  $\text{Kp}_{10}$ :  $87^\circ$ .  $\text{Kp}_{13}$ :  $92^\circ$ .  $\text{Kp}_{18}$ :  $97^\circ$ .

3) *1-Methylcyclohexandion(3,5), m-Methyl-dihydroresorcin, Dihydroresorcin*  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von 5-Methyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3) (Hptw. Bd. II, S. 1992) mit conc. Kalilauge (KNOEVENAGEL, A. 289, 170). Bei Einwirkung von Natriumamalgal auf die kochende Lösung von Orcin (Hptw. Bd. II, S. 959) in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von  $\text{CO}_2$  (VORLÄNDER, KALKOW, B. 30, 1801). — *Darst.* Durch etwa 14-tägige Einwirkung von wässrig-alkoholischer Kalilauge auf eine Lösung des Natriumsalzes des Methylhydroresorecylsäureesters (S. 350) (v. SCHILLING, VORLÄNDER, A. 308, 192). — Lange Spiesse (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $125\text{—}126^\circ$  (K.),  $122^\circ$  (V., K.). Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$ , Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroin. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  weinroth gefärbt. K: 0,00057 (v. SCH., V.). Bei der Einwirkung von Alkali tritt Aufspaltung des Ringes ein. Mit Formaldehydlösung von  $40\%$  entsteht bei  $152\text{—}153^\circ$  schmelzendes Methylbishydroresorcin (S. 545).

### 4. \* Ketone $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (S. 1022—1023).

2) \* *1,4-Dimethyl-Cyclohexandion(2,5)*  $\text{CH}_3\text{CH}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (S. 1023).

B. Beim Verseifen des Dimethylsuccinylbernsteinsäureesters (Hptw. Bd. I, S. 825) (BAEYER, B. 25, 2122; ZELINSKY, NAUMOW, B. 31, 3206). — Existirt in zwei stereoisomeren Modificationen: a) Schmelzp.:  $93^\circ$ ; b) Schmelzp.:  $115\text{—}117^\circ$ .

3) *Dimethyldihydroresorcin, 1,1-Dimethyl-Cyclohexandion(3,5)*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$ . B. Man lässt rohen Dimethylhydroresorecylsäureester (S. 350) 14 Tage mit alkoholischem Kali stehen, verjagt den Alkohol, säuert an und schüttelt mit Aether aus (VORLÄNDER, ERIG, A. 294, 314). Aus Phoron (S. 525) und Natriummalonsäureester (2 Mol.-Gew.) in kochender absolut-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 335 Anm.). Aus  $\beta\beta$ -Dimethyl  $\gamma$ -Acetobuttersäuremethyl ester (S. 247) durch Erwärmen mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in Aether (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 20). — *Darst.*: KOMPPA, B. 32, 1422. — Monosymmetrische Krystalle (POPE, *Soc.* 75, 774). Fängt beim Erhitzen oberhalb  $130^\circ$  sich zu zersetzen an; bei  $140^\circ$  färben sich die an der Luft liegenden Theilchen röthlich, bei etwa  $145^\circ$  schmilzt der grössere Theil zu einer trüben Flüssigkeit, die bei  $148^\circ$  klar wird. 100 cem der bei  $25^\circ$  gesättigten Lösung enthalten 0,416 g Dimethyldihydroresorcin. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in Chloroform und Benzol. K: 0,00071 (v. SCHILLING, VORLÄNDER, A. 308, 193). Die alkoholisch-wässrige Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  violettroth gefärbt. Liefert bei der Einwirkung von Natriumhypobromit das 4-Bromderivat (s. u.) und dann  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure (S. 303) neben Bromoform (KOMPPA, B. 32, 1423). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure (CROSSLEY, *Soc.* 75, 773). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Nadeln aus Wasser.

Aethyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$ . B. Aus dem Silbersalz des Dimethyldihydroresorcins und Jodäthyl beim Erhitzen in ätherischer Lösung (CROSSLEY, *Soc.* 75, 775). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.:  $59,5\text{—}60^\circ$ .  $\text{Kp}$ :  $252^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther.

Dimethyl-Brom-Dihydroresorcin, 4-Brom-1,1-Dimethyl-Cyclohexandion(3,5)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{CHBr}$ . B. Durch kurze Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethyldihydroresorcin (KOMPPA, B. 32, 1424). Aus Dimethyldihydroresorcin

und Brom in Chloroformlösung (CROSSLEY, *Soc.* 75, 775). — Blättchen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verdünntem Alkohol. Schmilzt wasserhaltig bei  $173-173,5^\circ$ , wasserfrei bei  $143$  bis  $144^\circ$  unter Zersetzung (C.). Geht bei weiterer Einwirkung von NaOBr glatt in  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure und Bromoform über (K.). Liefert mit Natriumamalgal Dimethyl-dihydroresorcin, mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung Bromdimethyltetrahydroresorcin (C.).

4) **Allylacetylaceton, 3-Aethanoyl-Hexen(5)-on(2)**  $CH_3.CO.CH(CH_2CH_3).CO.CH_3$ .  $Kp_{16}$ :  $92^\circ$ .  $D^4$ : 0,9851.  $D^{15}$ : 0,9763.  $D^{35}$ : 0,9643.  $D^{65}$ : 0,9499.  $D^{100}$ : 0,9361. Brechungsvermögen. Magn. Drehungsvermögen: 10,597 (PERKIN, *Soc.* 65, 825).

5. **1-Methyl-4-Aethanoyl-Cyclohexanon(2)**  $C_9H_{14}O_2 = CH_3.CO.CH \begin{matrix} \langle CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \rangle \end{matrix} CH$ .  $CH_3$ . *B.* Entsteht neben dem Ketoglykol  $C_{10}H_{18}O_3$  (Spl. zu Bd. III, S. 505) bei der Oxydation von Dihydrocarvon (Hptv. Bd. III, S. 504) erst mit  $KMnO_4$ , dann mit  $CrO_3 + H_2SO_4$  (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2147; WALLACH, SCHARPENACK, *B.* 28, 2706). Bei der Oxydation des Ketoglykols  $C_{10}H_{18}O_3$  mit verdünnter  $KMnO_4$ -Lösung (W., SCH.). — Lange, glänzende Nadeln.  $Kp_{25}$ :  $152-160^\circ$ . — Oxim. Schmelzp.:  $195^\circ$  (W., SCH.). — Semicarbazon. Schmelzp.:  $203-204^\circ$  (W., SCH.).

6. **Ketone  $C_{10}H_{16}O_2$ .**

1) **Acetylmethylheptenon, 2-Methyl-Nonen(2)-dion(6,8)**  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ . *Darst.* Ein Gemenge von 500 g Essigäther und 250 g natürlichem Methylheptenon (S. 518) wird mit 46 g Natrium versetzt, das Condensationsprodukt in die Cu-Verbindung übergeführt und dann aus derselben mit  $H_2SO_4$  regeneriert (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] 17, 748). — Farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ :  $114^\circ$  bis  $115^\circ$ .  $Kp$ :  $233-234^\circ$ .  $D^0$ : 0,954. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht Acetyl-gem.-Dimethylcyclohexanon (s. u.). — Cu-Verbindung. Hellblaues Pulver. Schmelzp.:  $132-133^\circ$ .

Liefert mit Semicarbazid ein Anhydro-Semicarbazon  $C_{11}H_{17}ON_3$  vom Schmelzp.:  $88-89^\circ$  (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 548).

2) **2-Methyl-5-Aethanoyl-Hepten(3)-on(6)**  $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH(CO.CH_3)_2$ . *B.* Bei  $5-6$ -stdg. Erwärmen auf  $100^\circ$  von 66 g Isovaleraldehyd mit 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2121). — Flüssig.  $Kp$ :  $218-220^\circ$ .  $Kp_{13}$ :  $100-102^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes mit Wasserdämpfen in Essigsäure und 2-Methylhepten(3)-on(6) (S. 519). —  $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ . Krystalle (aus warmem Alkohol).

3) **Acetyl-gem.-Dimethylcyclohexanon, 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3)**  $CH_3.CO.CH \begin{matrix} \langle C(CH_3)_2.CH_2 \\ CO-CH_2 \rangle \end{matrix} CH_2$ . *B.* Man löst 100 g Acetylmethylheptenon (s. o.) in 600 g 80%iger Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Aether (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 547). —  $Kp_{13}$ :  $110-111^\circ$ . Die alkoholische Lösung wird von  $FeCl_3$  violett gefärbt. Wässrige Kalilauge spaltet in Essigsäure und 1,1-Dimethylcyclohexanon(3) (S. 519), alkoholische Kalilauge führt in 4,4-Dimethylketanon(2)-Säure(8) (S. 250) über.

4) **1-Methyl-3-Isobutyrylcyclopentanon(4), 1-Methyl-3-Methopropanoyl-Cyclopentanon(4)**  $CH_3.CH \begin{matrix} \langle CH_2.CO \\ CH_2.CH.CO.CH(CH_3)_2 \rangle \end{matrix}$ . *B.* Man übergießt 4 g Natrium mit 32 g 2,6-Dimethylketanon(3)-Säure(8)-Aethylester (S. 249), versetzt unter Kühlung mit 22 g Xylol und erhitzt schliesslich 3 Stunden auf  $125^\circ$  (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 28). — Oel.  $Kp_{25}$ :  $115-116^\circ$ . Nicht mischbar mit Wasser. Löslich in Natronlauge. Wird durch  $FeCl_3 +$  Alkohol roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird 2,6-Dimethylketanon(3)-Säure zurückgebildet. —  $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Seideglänzende, hellgrüne Nadeln.

5) **1-Acetyl-3-Isopropylcyclopentanon(5), 1-Aethanoyl-3-Methoäthylcyclopentanon(5)**  $CH_3.CO.CH \begin{matrix} \langle CO.CH_2 \\ CH_2.CH.CH(CH_3)_2 \rangle \end{matrix}$ . *B.* Aus 13 g 3-Methoäthylheptanon(6)-Säure(1)-Aethylester (S. 250), 1,6 g Natrium und 8 g Xylol, wie 1-Methyl-3-Isobutyrylcyclopentanon(4) (s. o.) (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 32). — Oel.  $Kp_{25}$ :  $130-132^\circ$ . Löslich in verdünnter Natronlauge, Alkohol u. s. w. Wird durch  $FeCl_3 +$  Alkohol roth gefärbt. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methoäthylheptanonsäure zurückverwandelt. —  $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ . Hellgrüne Nadelchen.

Dioxim. Schmelzp.:  $165^\circ$  (B., OE.).

G. \* Diketone  $C_nH_{2n-6}O_2$  (S. 1023—1024).

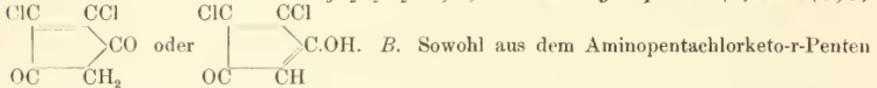
Chlorderivate der 1,2-Diketone  $C_nH_{2n-6}O_2$  entstehen durch Einwirkung von Chlor auf o-Aminophenole oder o-Diamine der Benzolreihe, z. B.  $\begin{array}{c} \text{CH.CH:C.OH} \\ \text{CH.CH:C.NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{CCL.CCL}_2.\text{CO}}$

Durch Reduction liefern sie Chlorderivate von Ortho-Dioxybenzolen, z. B.  $\begin{array}{c} \text{CCL.CCL}_2.\text{C(OH)} \\ \text{CCL.CCL}_2.\text{C(OH)} \end{array}$

Durch Sodalösung werden mehrere Glieder dieser Reihe in chlorirte Oxy-r-Pentencarbon-säuren verwandelt, z. B.  $\begin{array}{c} \text{CCL.CCL}_2 \\ \text{CCL.CCL}_2 \end{array} > \text{C(OH).CO}_2\text{H}$  (ZINCKE, A. 296, 135).

I. \* Keton  $C_5H_4O_2$  (S. 1023)  $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CH}_2$ . Diketo-r-Penten, Cyclopenten(1)-dion(3,5).

Dichlordiketo-r-Pentene  $C_5H_2O_2Cl_2$ . a) 1,2-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)



B. Sowohl aus dem Aminopentachlorketo-r-Penten (S. 521) als auch aus dem 3-Aminoheptachlorcyclopentanon (Spl. zu Bd. I, S. 1231) durch Reduction mittels Zinnchlorür (ZINCKE, RHODE, A. 299, 377). — Etwas gelbliche Blättchen, anscheinend rhombisch, aus heissem Benzol, bezw. monokline Tafeln. Schmelzp.: 162° (einmal wurden aus Benzol Krystalle vom Schmelzp.: 116° erhalten). Schwer löslich in Aether, Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol. Sublimirt in grossen, glänzenden Blättern. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und hierbei die Schleimhaut stark reizend; wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Lösung in Alkali erst tiefroth, dann schmutziggelblich. Wird von Säuren und Oxydationsmitteln nicht angegriffen, durch Chlor in das Hexachlorcyclopentandion(1,3) (S. 535) übergeführt.

b) 1,4-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)  $\begin{array}{c} \text{CCL.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CHCl}$ . B. Beim Erhitzen auf 90—95° von Dichloracetyltrichlorerotonsäure  $\text{CHCl}_2.\text{CO.CCl:CH.CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 517). — Darst. Man erhitzt 20 g roher Dichlorlävulinsäure (erhalten durch Einleiten von Cl in eine auf 40° erwärmte Lösung von 1 Thl. Lävulinsäure in 1 Thl. conc. Salzsäure, Ausschütteln des mit Wasser verdünnten Productes mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung) mit 80 g conc. Schwefelsäure 20 Minuten lang auf 100° (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 192). Man vermischt mit Eiswasser und destillirt mit Wasserdämpfen. — Lange, seidglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 89°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht Trichloracetyl-β-Chloracrylsäure (S. 255). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und Alkohol entsteht die Verbindung  $C_5H_2OCl.N_2H.C_6H_4$ .

Trichlordiketo-r-Pentene  $C_5HO_2Cl_3$ . a) 1,4,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)  $\begin{array}{c} \text{CCL.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CCL}_2$ . B. Beim Erhitzen auf 140—145° von 1 Thl. Trichloracetyltrichlorerotonsäure  $\text{CCl}_3.\text{CO.CCl:CH.CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 519). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 69°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol.

b) 1,2,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)  $\begin{array}{c} \text{CCL.CO} \\ \text{CCL.CO} \end{array} > \text{CHCl}$ . B. Beim Erhitzen auf 130—135° von 1 Thl. Dichloracetyltetrachlorerotonsäure  $\text{CHCl}_2.\text{CO.CCl:CCL}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 256) mit 10—15 Thln. Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 519). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 49—50°. Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu einer, in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 190—195° unter Zersetzung schmilzt.

\* Tetrachlordiketo-r-Penten, Tetrachlorcyclopenten(1)-dion(3,5)  $C_5O_2Cl_4 = \begin{array}{c} \text{CCL.CO} \\ \text{CCL.CO} \end{array} > \text{CCL}_2$  (S. 1023). B. Man erhitzt Trichloracetyltetrachlorerotonsäure  $\text{CCL}_3.\text{CO.CCl:CCL}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 256) mit Vitriolöl (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 520).

Dibromdiketo-r-Pentene  $C_5H_8O_2Br_2$ . a) **1,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5)**  
 $\begin{array}{l} \text{CBr.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CHBr}$ . B. Je 20 g Dibromlävulinsäure (S. 241) werden mit 80 g einer Mischung von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl 20 Minuten lang auf 100° erhitzt (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 190). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 98,5—99°. Etwas leichter löslich und flüchtig, als das 4,4-Dibromcyclopentendion(3,5). Rauchende Schwefelsäure erzeugt 1,2,4-Tribromcyclopentendion(3,5). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Brompikrin, Bromfumarsäure, Oxalsäure und Brommaleinsäure (?).

b) **4,4-Dibromcyclopenten(1)-dion(3,5)**  
 $\begin{array}{l} \text{CH.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CBr}_2$ . B. Man übergießt je 20 g Dibromlävulinsäure mit 120 g einer Mischung von 1 Thl. rauchender Schwefelsäure (D: 1,96 bei 30°) und 3 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure und erhitzt 20 Minuten lang auf 100° (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 189). — Nadeln oder Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach Bittermandelöl. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Ligroin und Wasser. Verursacht auf der Haut Blasenbildung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Oxalsäure, Dibromdinitromethan, Fumarsäure und Tribromacetacrylsäure (S. 255). HBrO erzeugt wenig Tetrabromacetacrylsäure (S. 256).

Tribromdiketo-r-Pentene  $C_5H_6O_2Br_3$ . a) **1,4,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5)**  
 $\begin{array}{l} \text{CBr.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{CBr}_2$ . B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Tribromcyclopentandion(1,3) (S. 535) mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in alkoholischer Lösung (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 194). — Atlasglänzende Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, weniger in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Tetrabromacetacrylsäure (S. 256).

b) **1,2,4-Tribromcyclopenten(1)-dion(3,5)**  
 $\begin{array}{l} \text{CBr.CO} \\ \text{CBr.CO} \end{array} > \text{CHBr}$ . B. Aus 2,4,4,5-Tribromcyclopentandion(1,3) (S. 535) und Natriumacetat, gelöst in Alkohol, oder aus 1,4-Dibromcyclopentendion(3,5) (s. o.) und rauchender Schwefelsäure (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 197). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116,5°.

## 2. \* Ketone $C_6H_8O_2$ (S. 1023—1024).

1) \* **Halogenderivate der Cyclohexendione (Diketo-r-Hexene)** (S. 1023).

\* **Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen, 1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexen(1)-dion(4,6)**  
 $C_6H_2O_2Cl_5 = \begin{array}{l} \text{CCl.CO} - \text{CCl}_2 \\ \text{CH.CCl}_2\text{CO} \end{array}$  (S. 1023). Chlorkalklösung erzeugt bei 0° Trichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäure (S. 255). Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht Trichloracetyltrichlorcrotonsäure (S. 256).

S. 1023, Z. 19 v. u. statt: „verdunstet“ lies: „reducirt“.

\* **Verbindungen  $C_6O_2Cl_6$  (S. 1023—1024).** 1) \* **Hexachlor-o-Diketo-r-Hexen** (S. 1023). Constitution wahrscheinlich:  $\begin{array}{l} \text{CCl.CCl}_2\text{CO} \\ \text{CCl.CCl}_2\text{CO} \end{array}$  (vgl. VAUBEL, J. pr. [2] 56, 270).

2) **Halogenderivate des 1-Methyl-Cyclopenten(1)-dions(3,5) (Diketo-methyl-r-Penten).**

Dichlordiketomethyl-r-Penten, **1-Methyl-2,4-Dichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)**  
 $C_6H_4O_2Cl_2 = \begin{array}{l} \text{Cl}-\text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} \end{array} > \text{CHCl}$ . B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichloracetyltrichlor-methylcrotonsäure  $CHCl_2\text{CO.CCl:C}(\text{CH}_3)\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$  (S. 257) mit 10—15 Thln. Vitriolöl auf 90—95° (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 520). — Darst. Man vertheilt 5 g Dichloracetyltrichlor-methylcrotonsäure in Eiswasser und fügt Soda bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Man filtrirt von einem Körper  $C_6H_3OCl_3$  (s. u.) ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, filtrirt, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus und erwärmt das in den Aether übergegangene Oel auf dem Wasserbade. Das Oel wird dann im Dampfstrom destillirt und das übergegangene Keton aus Ligroin umkrystallisirt (ZINCKE, B. 26, 321). — Blättchen oder Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Körper  $C_6H_3OCl_3$ . B. Entsteht neben Dichlordiketomethyl-r-Penten  $C_6H_4O_2Cl_2$  beim Versetzen von Dichloracetyltrichlor-methylcrotonsäure, vertheilt in Eiswasser, mit Soda-

lösung (ZINCKE, B. 26, 321). — Kleine Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzpt.: 182—183°. Indifferent.

Trichlordiketomethyl-*r*-Penten, 1-Methyl-2,4,4-Trichlorcyclopenten(1)-dion(3,5)  $C_6H_3O_2Cl_3 = \begin{matrix} \text{Cl} & \text{CO} \\ | & | \\ \text{C} & \text{C} \\ | & | \\ \text{C}(\text{CH}_3) & \text{CO} \\ | & | \\ \text{C} & \text{C} \\ | & | \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von Trichloracetyltrichlor-methylcrotonsäure  $\text{CCl}_3\text{CO.CCl:C}(\text{CH}_3)\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  (S. 258) mit 10—15 Thln. Vitriolöl auf 100° (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 520). — Nadeln oder Säulen (aus Benzol). Schmelzpt.: 64—65°. Leicht löslich.

## 2a. Ketone $C_7H_9O_2$ .

1) 1-Methyl-Cyclohexen(3)-dion(5,6) (1-Methyl-2,3-Diketo-*r*-Hexen)  $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{CO} & \text{CO} \\ \diagdown & / \\ \text{CH}_2 & \text{CH} \end{matrix} \text{CH}$ .

1-Methyl-Pentachlorcyclohexen(3)-dion(5,6)-Hydrat  $C_7H_3O_2Cl_5 + 2H_2O = \text{CH}_3\text{.CCl} \begin{matrix} \text{CO} & \text{CO} \\ \diagdown & / \\ \text{CCl}_2 & \text{CCl} \end{matrix} \text{CCl} (?) + 2H_2O$ . *B.* Aus 2,3-Diamino-4,5,6-Trichlortoluol durch Chlor in Eisessig (PRENTZELL, A. 296, 183). — Lange, schwach gelbe Prismen aus Aether + Benzin. Schmelzpt.: 86—88°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Das Wasser entweicht über conc. Schwefelsäure; durch Soda entsteht Methylpentachlor-*r*-Pentenoxy-carbonsäure(1:2) (S. 258, Nr. 11), bei längerer Einwirkung eine indifferente Verbindung  $C_{10}Cl_6(\text{CH}_2)_2O_2$  (s. u.). Chlorkalk oxydirt zu zwei Pentachlor-1-Methylcyclopentenonen(2) (S. 523). Zinnchlorür in Eisessig reducirt zu Methyltrichlorbrenzcatechin.

Indifferente Verbindung  $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(\text{CH}_2)_2O_2$ . *B.* Aus dem 1-Methylpentachlorcyclohexen(3)-dion(5,6) oder aus der Methylpentachlor-*r*-Pentenoxy-carbonsäure (S. 258, Nr. 11) durch Soda. Aus dem  $\alpha$ -Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(2) (S. 523) durch  $\text{SnCl}_4$  (PRENTZELL, A. 296, 196). — Kleine Nadeln aus Eisessig. Schmelzpt.: 175°. Ziemlich löslich in Aether und heissem Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und Benzin.

2) 1-Methyl-Cyclohexendion(4,5), 1-Methyl-4,5-Diketo-*r*-Hexen.

1-Methyl-Pentachlor-Cyclohexendion(4,5)-Hydrat  $C_7H_3O_2Cl_5.2H_2O = \text{CH}_3\text{.C} \begin{matrix} \text{CCl}_2 & \text{CO} \\ \diagdown & / \\ \text{CCl} & \text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO} + 2H_2O$  oder  $\text{CH}_3\text{.CCl} \begin{matrix} \text{CCl}_2 & \text{CO} \\ \diagdown & / \\ \text{CCl} & \text{CCl} \end{matrix} \text{CO} + 2H_2O$ . *B.* Aus *m*-Amino-*p*-Kresol oder besser aus *o*-Toluyldiamin durch Chlor in Eisessig (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 159). — Farblose, prismatische Krystalle aus Benzol. Schmelzpt.: 90°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Das Krystallwasser entweicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die wasserfreie Verbindung ist ölig. Wird durch Soda in Pentachlor-Oxy-*r*-Methylpentencarbonsäure (S. 258, Nr. 12) und in die indifferente Verbindung  $C_{12}H_6O_2Cl_6$  (s. u.) übergeführt. Liefert bei Behandlung mit Chlorkalk zwei isomere Pentachlor-1-Methylcyclopentenone(3) (S. 523).

Indifferente Verbindung  $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(\text{CH}_2)_2O_2$ . *B.* Aus Methylpentachlor-*r*-Pentenoxy-carbonsäure(1:3) (S. 258, Nr. 12) durch Wasser oder Natriumacetat:  $2C_7Cl_5(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} = C_{10}Cl_6(\text{CH}_2)_2O_2 + 2CO_2 + 4HCl$ . Entsteht direct in grosser Menge bei der Darstellung dieser Säure aus Methylpentachlorcyclohexendionhydrat durch Behandlung mit Soda (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 176). — Kleine, farblose Krystalle aus Eisessig. Schmelzpt.: 182°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin. Ist gegen Soda, Reductions- und Oxydations-Mittel sehr beständig. Ketongruppen sind durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisbar, doch erfolgt Reaction mit  $\text{PCl}_5$ .

Verbindung  $C_{12}H_6OCl_6$ . *B.* Aus der indifferenten Verbindung  $C_{12}H_6O_2Cl_6$  (s. o.) durch  $\text{PCl}_5$  bei 150° (BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 177). — Wachweich, aber krystallinisch. Schmelzpt.: 245—247°.

## 2b. 1,3-Dimethyl-Cyclohexendion(4,5), 1,3-Dimethyl-4,5-Diketo-*r*-Hexen

$C_8H_{10}O_2 = \text{CH}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{CH:C.CH}_3 \\ \diagdown & / \\ \text{CH}_2 & \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_3\text{.CO}$  (?).

1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5)-Hydrat  $C_8H_6O_2Cl_4 + 2H_2O = (\text{CH}_3)\text{Cl.C.CCl:C.CH}_3 + 2H_2O$  ? *B.* Aus 5-Amino-1,3-Xylenol(4) oder aus *o*-Diamino- $\text{Cl}_2\text{C.CO.CO}$

*m*-Xylol durch Chlor in Eisessig (FRANCKE, A. 296, 202). — Klare, monokline (?) Prismen. Schmelzpt.: 63°. Wird bei 64° wieder fest und hat dann den Schmelzpt.: 130°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Verliert

im Vacuum Wasser, geht dabei in ein Oel über, das sich mit Wasser wieder zu dem Hydrat verbindet; ist gegen Wasser auch in der Wärme sehr beständig. Durch Alkalien entsteht keine gechlorte Oxypentensäure, sondern nur eine indifferentere Verbindung  $C_{14}H_{12}O_3Cl_4$  (s. u.) neben einer geringen Menge Säure  $C_6Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$  (S. 351). Durch Reduction liefert es Dimethyldichlorbrenzkatechin, durch Einwirkung von Chlorkalk zwei isomere Tetrachlordimethylcyclopentenone (S. 524).

**Methylat**  $C_9H_{10}O_3Cl_4 = C_6Cl_4(CH_3)_2O \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ . B. Aus obigem Diketolydrat beim Kochen mit Methylalkohol (FRANCKE, A. 296, 204). — Wasserhelle, monokline(?) Prismen, Schmelzp.: 118—120° (unscharf).

**Verbindung**  $C_{14}H_{12}O_2Cl_4 = C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$ . B. Aus dem 1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexen(4,5) (s. o) durch Soda neben geringen Mengen einer Säure  $C_6Cl(CH_3)_2O_2.CO_2H$  (FRANCKE, A. 296, 212). — Glänzende, monokline(?) Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Aether, Benzol und rauchender Salpetersäure, schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Gegen die meisten Reagentien sehr beständig; dagegen löst Natronlauge unter Braunfärbung und Zersetzung leicht auf.

**4. Diketodimethyldihexahydrophenyl**  $C_{14}H_{22}O_2 = \left[ CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} C(CH_3) - \right]_2$ . B. Beim Reduciren von 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) (Hptw. Bd. III, S. 111 und Spl. dazu) mit Natriumamalgen in alkoholischer Lösung (HARRIES, KAISER, B. 31, 1806). — Weisse Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 160—161°. Das in Alkohol lösliche Semicarbazon schmilzt bei ca. 248—250° (H., K., B. 32, 1322).

**5. Diketotetramethyldihexahydrophenyl**  $C_{16}H_{26}O_2 = \left[ CH_2 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \end{matrix} C(CH_3) - \right]_2$ . B. Durch Reduction von 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (S. 524) (HARRIES, KAISER, B. 32, 1322). — Prismatische Tafeln, die bei 165° erweichen und bei 175° schmelzen. Schmelzp. des Bromphenylhydrazons: 215—220°.

**6. Dicampholyl**  $C_{20}H_{34}O_3$ . B. Beim Erwärmen von 20 g Campholsäurechlorid (S. 204) mit 10 g Natrium (in Pulver) und 50 ccm Ligoïn (GUERBET, A. ch. [7] 4, 331). — Citrongelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Kp.: 330—335° (nicht unzersetzt). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in  $CHCl_3$  und Ligoïn. Wird von Natrium und feuchtem Aether in den Alkohol  $C_{20}H_{36}O_3$  (S. 97) umgewandelt. Wird von  $PCl_5$  nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit  $NH_3O$ , noch mit Phenylhydrazin.

## H. \* Ketone $C_nH_{2n-4}O_3$ (S. 1024—1025).

### I. \* Ketone $C_7H_{10}O_3$ .

1) \* **Diacetylaceton, Heptantrion(2,4,6)**  $(CH_3.CO.CH_2)_2CO$  (S. 1024). B. Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des durch Kochen von Dehydracetsäure (Hptw. Bd. II, S. 1755) mit Salzsäure dargestellten Dimethylpyronhydrochlorids  $C_7H_9O_2.HCl$  (s. u.) mit conc. Barytwasser (FEIST, BELART, B. 28, 1819). — Mit HCN entsteht eine Verbindung  $C_{13}H_{22}O_9N_6$  (s. u.). Bei längerem Stehen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig entsteht Dimethylacetodinaphtol(?), beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat Dibenzoyldiacetylaceton. Mit Diazobenzolchlorid + Natronlauge entsteht eine Verbindung  $C_{31}H_{26}O_3N_8$  (Hptw. Bd. IV, S. 1477). Beim Kochen mit Acetessigester, Natriumäthylat und Benzol entstehen die Verbindung  $C_{13}H_{14}O_3$  (s. u.) und eine Säure  $C_{14}H_{14}O_3$ . Zerfällt mit  $PCl_5$  in Wasser und Dimethylpyron.

**Verbindung**  $C_{13}H_{14}O_3$ . B. Entsteht neben einer Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$  bei mehrstündigem Kochen von Diacetylaceton mit Acetessigester, festem Natriumäthylat und Benzol (FEIST, BELART, B. 28, 1827). Man versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether, der nur die Verbindung  $C_{13}H_{14}O_3$  aufnimmt. — Gelbe Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

**Verbindung**  $C_{16}H_{22}O_9N_6$ . B. Beim Einleiten von HCN-Gas in die mit wenig  $NH_3$  versetzte Lösung von Diacetylaceton in Essigester (FEIST, BELART, B. 28, 1822). — Flocken. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Ligoïn.

\* **2,6-Dimethylpyron**  $C_7H_8O_2 = O \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \end{matrix} CO$  (S. 1025). B. Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht durch Kochen von Dehydracetsäure mit conc. Salzsäure (COLLIE, Soc. 59, 617). — {Beim Erhitzen mit conc. Aetzbaryltösung . . . , beim Aufkochen mit Eisessig,} ein bei 183—184° (corr.) schmelzendes 3,6-Dimethyl-2-Acetyl-1,8-Naphtendiol

$C_{14}H_{14}O_3$  (Hptw. Bd. III, S. 176) liefert { (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 116) }. Der \*Körper  
 $C_{14}H_{16}O_4$  (*S.* 1025, Z. 15 v. o.) =  $CH_3C-CH-C.CH_2.CO.CH_3$   
 $CH:C(OH).C.CO.CH_2.CO.CH_3$  (?) liefert mit  $NH_3O$   
 ein Dioxim  $C_{14}H_{18}O_4N_2$  und mit  $NH_3$  Dimethylpropylonisochinolinol  $C_{14}H_{16}O_2N$  (Hptw.  
 Bd. IV, S. 374) (COLLIE, WILSMORE, *Soc.* 69, 300).

2,6-Dimethylpyron vereinigt sich mit Säuren HX zu salzartigen Verbindungen  
 $CO \left\langle \begin{array}{l} CH:C(CH_3) \\ CH:C(CH_3) \end{array} \right\rangle O \left\langle \begin{array}{l} H \\ X \end{array} \right\rangle$  (?) (C., TICKLE, *Soc.* 75, 710). Leitfähigkeit des Hydrochlorids  
 und Oxalats: KELLAS, *Soc.* 75, 717; C., T., *Soc.* 75, 710.

Verbindungen mit Säuren (C., T.)  $C_7H_8O_2.HCl + 2H_2O$  (vgl. FEIST, *B.* 25, 1068;  
 C., *Soc.* 59, 620; C., T., *Soc.* 75, 710). Tafeln. Schmelzp.: 83—85°. Die wasserfreie  
 Substanz schmilzt bei 154° und ist sehr hygroskopisch. Das Hydrochlorid kann unver-  
 ändert aus Wasser umkrystallisiert werden, verliert auch bei längerem Liegen nur wenig  
 Salzsäure und bleibt im Vacuum über Aetzatron so gut wie unverändert. —  
 $(C_7H_8O_2)_2PtCl_6$ . Krystalle aus Wasser. —  $C_7H_8O_2.HBr$ . Dünne, durchsichtige Platten.  
 —  $C_7H_8O_2.HJ$ . Lange Nadeln. —  $C_7H_8O_2.HNO_3$ . Rhombische Platten aus Salpetersäure.  
 — Chloracetat.  $C_7H_8O_2.C_2H_3ClO_2$ . Nadeln. — Oxalat.  $(C_7H_8O_2)_2H_2C_2O_4$ . Schmelzp.:  
 121—122°. — Tartrat.  $C_7H_8O_2.C_4H_6O_6$ . Zu Gruppen vereinigte Nadeln. — Pikrat.  
 $C_7H_8O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Krystalle. Schmelzp.: 101—102°.

2) *Triacetylmethan,  $\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -Propenol*  $(CH_3.CO)_3CH = (CH_3.CO)_2C:C(OH).CH_3$ .  
 B. Man behandelt eine Lösung von 60,5 g Acetylaceton (S. 530) in absolutem  
 Aether mit 13,9 g Natrium, fügt darauf 42 g Acetylchlorid hinzu und lässt 12 Stunden  
 stehen (NEF, *A.* 277, 71). Man fractioniert das ölige Product. Die bei 110° unter 23 mm  
 siedende Fraction behandelt man in ätherischer Lösung mit verdünnter Soda. Man säuert  
 die alkalische Lösung mit Schwefelsäure an und extrahiert die saure Lösung mit Aether.  
 — Oel.  $Kp_{19}$ : 104°.  $Kp$ : 203—204° (nicht ganz unzersetzt). Ziemlich schwer löslich in  
 kaltem Wasser. Die Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief dunkelroth gefärbt.

## I. \* Triketone $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S.* 1025—1026).

3. **1-Methyl-1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexantrion (2,4,6)**  $C_7H_5O_3Cl_5 = CH_3$ .  
 $CCl \left\langle \begin{array}{l} CO.CCl_2 \\ CO.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$ . B. Trockenes Methylphloroglucin wird in Tetrachlorkohlenstoff ver-  
 theilt und unter Kühlung trockenes Chlor eingeleitet (SCHNEIDER, *M.* 20, 405). — Glän-  
 zende Tafeln aus Benzol oder Aether. Rhombisch (v. LANG). Schmelzp.: 50°.  $Kp_{20-25}$ :  
 149—150°. Von campherähnlichem Geruch. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin.  
 Liefert mit Zinnchlorür Dichlormethylphloroglucin, mit Wasser Dichloressigsäure und  
 Dichlormethyl- $\alpha$ -Chloräthylketon(?).

## 4. Ketone $C_8H_{10}O_3$ .

1) *Filicinsäure, Diänoform des 1,1-Dimethyl-Cyclohexantrion (2,4,6)*  
 $(CH_3)_2C \left\langle \begin{array}{l} C(OH):CH \\ C(OH):CH \end{array} \right\rangle CO$  oder  $(CH_3)_2C \left\langle \begin{array}{l} CO-CH \\ C(OH):CH \end{array} \right\rangle COH$ . B. Beim Behandeln von  
 Filixsäure (s. Hptw. Bd. II, S. 1967 und Spl. dazu) mit 15%iger Natronlauge und Zink-  
 staub (BÖHM, *A.* 302, 173); daneben entstehen flüchtige Fettsäuren und Homologe des  
 Phloroglucins (B., *A.* 307, 256). — Farblose, kleine Würfel oder unregelmässige Oktaeder  
 (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 213—215° (Bräunung); bei vorsichtigem Erhitzen  
 theilweise unzersetzt sublimirend. Löslich in 70 Thln. siedendem Wasser und 10 Thln.  
 siedendem Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungs-  
 mitteln. Zersetzt sich theilweise beim längeren Stehen ihrer Lösungen unter Gelbfärbung  
 und Entwicklung des Geruchs nach Fettsäuren. Wird von Natriumamalgam selbst bei  
 Wasserbadtemperatur nicht angegriffen. Die verdünnte, wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$   
 roth, die conc. alkoholische rothbraun gefärbt. Ammoniakalische  $Ag$ -Lösung und  $KMnO_4$ -  
 Lösung werden reducirt. Bei der Oxydation mit 6%iger  $KMnO_4$ -Lösung unter mässigem Er-  
 wärmen entsteht Dimethylmalonsäure neben Essigsäure und Isobuttersäure. Beim Schmelzen  
 mit KOH tritt theilweise Zersetzung in Essigsäure, Isobuttersäure und einen die Fichten-  
 spähureaction gebenden Körper ein. Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Kali-  
 lauge und Jodmethyl nicht den Methyläther, sondern wahrscheinlich eine im Kerne methy-  
 lirte, secundäre Filicinsäure (Schmelzp.: 78°). Die mit farblosem Anilin versetzte alkoholische  
 Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen rothviolett. Die krystallisirte  
 Säure giebt, mit wenig Eisessig oder Acetanhydrid und Anilin erwärmt, allmählich

smaragdgrüne Färbung (charakteristisch). Die Salze sind sämtlich amorph und sehr unbeständig und, mit Ausnahme des Pb- und Hg-Salzes, voluminöse, weisse Niederschläge; fast alle leicht löslich in Wasser.

**Monomethyläther**  $C_9H_{12}O_3 = C_8H_9(OCH_3)O_2$ . *B.* Aus Filicinsäure in methylalkoholischer Lösung und HCl (Böhm). — Prismen (aus heissem Essigester). Schmelzp.: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und siedendem Wasser. Fast unlöslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkalien.  $FeCl_3$  färbt die wässrige Lösung violettroth.

**Monoäthyläther**  $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)O_2$ . Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 215°. Löst sich erheblich schwerer in Alkohol, als der Methyläther. Die wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$  hellpurpurroth gefärbt (Böhm).

**Diäthyläther**  $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)_2O$ . *B.* Aus dem Monoäthyläther durch 6-stdg. Kochen mit Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge (Böhm). — Tafeln oder Prismen (aus warmem Petroleumäther). Schmelzp.: 103–105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in Petroleumäther, schwer in warmem Wasser, unlöslich in Alkalien. Reagirt in wässriger oder alkoholischer Lösung nicht mit  $FeCl_3$ .

**Diacetylfilicinsäure**  $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_9(O.CO.CH_3)_2O$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Filicinsäure mit 5 Thln. Acetanhydrid (Böhm, A. 307, 261). — Dünne Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82–85°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und warmem Wasser, sehr wenig in Petroleumäther. Die trockenen Krystalle färben sich bei längerer Aufbewahrung allmählich intensiv roth. Die wässrige Lösung reagirt nicht mit  $FeCl_3$ .

**Filicinsäuredichlorid (Dimethyldichloreyclohexadiënon)**  $C_8H_9OCl_2$ . *B.* Aus Filicinsäure durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew.  $PCl_5$  in der Kälte (Böhm, A. 307, 263). — Platten (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 79–80° (bei 60° wieder krystallinisch erstarrend). Ziemlich leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Reagirt in alkoholischer Lösung nicht mit  $FeCl_3$ .

**Verbindung**  $C_8H_9O_2Cl_2P = C_8H_9(O.POCl_2)_2$ . *B.* Entsteht neben Filicinsäuredichlorid bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew.  $PCl_5$  auf Filicinsäure, sowie auch aus Filicinsäure und Phosphoroychlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Böhm). — Prismen (aus Aether). Täfelchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 158–160° (Zersetzung). Wird durch heisses Wasser unter Rückbildung von Filicinsäure zersetzt.

**Tetrachlorfilicinsäure**  $C_8H_9O_2Cl_4$ . *B.* Beim Einleiten ( $\frac{3}{4}$  Stunden) von trockenem  $Cl$ -Gas in eine Lösung von (5,0 g) Filicinsäure in (200 g) wasserfreiem Chloroform (Böhm, A. 307, 280). — Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 83–84°. Nach Chloralhydrat riechend. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit  $FeCl_3$  keine Rothfärbung. Wird durch kaltes Wasser langsam, schneller beim Erwärmen, in  $CO_2$  und symmetrisches Tetrachlordimethylacetylaceton (S. 533) gespalten.

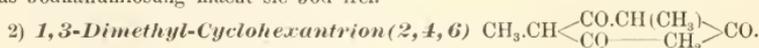
**Monobromderivat der Filicinsäure**  $C_8H_7O_3Br(?)$ . *B.* Entsteht aus Di-, Tri- und Tetrabromfilicinsäure, am besten aus Tribromfilicinsäure durch 8–10-stdg. Erwärmen mit 50 Thln. Eisessig im Wasserbade (Böhm, A. 307, 268). — Intensiv orangerothe, kleine, quadratische Tafeln und Würfel (aus Eisessig). Zersetzt sich unter Verfärbung oberhalb 250°, schwer löslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton. Wird durch Natriumamalgam in Filicinsäure zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren Dimethylmalonsäure.

**Dibromfilicinsäure**  $C_8H_7O_3Br_2$ . *B.* Durch Bromiren (2 Mol.-Gew. Br) der Filicinsäure in Eisessig unter Eiskühlung (Böhm). — Farblose Prismen (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 147–148°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Sehr unbeständig an der Luft. Geht allmählich, sowie auch beim Kochen mit Wasser oder Digeriren mit Eisessig in das Monobromderivat der Filicinsäure über. Sodalösung spaltet unter Gelbfärbung sofort HBr ab.

**Tribromfilicinsäure**  $C_8H_7O_3Br_3$ . *B.* Entsteht neben wenig Tetrabromfilicinsäure bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf trockene Filicinsäure oder eine nicht gekühlte Lösung derselben in Eisessig (Böhm). — Tafeln oder Prismen (aus siedendem  $CS_2$ ). Schmelzp.: 132° (gegen 120° Gelbfärbung). Leicht löslich in Aether und Alkohol, reichlich in siedendem Benzol unter theilweiser Zersetzung, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroleumäther. Geht durch Digestion mit Eisessig oder Kochen mit Wasser in Monobromfilicinsäure über. Sodalösung spaltet ebenfalls HBr ab.

**Tetrabromfilicinsäure**  $C_8H_7O_3Br_4$ . *B.* Bildet sich in geringer Menge bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Filicinsäure, sowie aus Di- und Tribromfilicinsäure und Brom in alkoholischer Lösung, am besten durch Einwirkung von 6 Thln. Brom auf 1 Thl. mittels wässriger Kalilauge gelöster Filicinsäure (Böhm). — Prismen und Tafeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Verändert sich an der Luft nicht, zersetzt sich unter Gelbfärbung bei längerem Erhitzen auf 100°. Kochendes Wasser greift nicht an, dagegen siedender Alkohol. Längeres Kochen mit Eisessig liefert das Monobromderivat der Filicinsäure. Sodaaflösung zersetzt beim Erwärmen unter Bildung einer kristallisirten Säure  $C_7H_7O_3Br$  (s. S. 265). Durch Einwirkung von 5—10%iger Kalilauge entsteht Hexabromdimethylacetylaceton (S. 533). Die alkoholische Lösung der Tetrabromfilicinsäure reagirt nicht mit  $FeCl_3$ ; aus Jodkaliumlösung macht sie Jod frei.



1, 3, 5, 5-Tetrachlorderivat  $C_6H_6O_3Cl_4 = CH_3 \cdot CCl \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CCl(CH_3) \\ CO \text{---} CCl_2 \end{array} \right\rangle \cdot CO$ . B. Trockenes Dimethylphloroglucin wird in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und trockenes Chlor eingeleitet (SCHNEIDER, *M.* 20, 415). — Monokline (v. LANG) Tafeln (aus Lignoïn) von campherartigem Geruch. Schmelzp.: 44°.  $Kp_{26-28}$ : 149—150°. Ist gegen Wasser ziemlich beständig. Liefert mit Zinnchlorür und Essigsäure Chlordimethylphloroglucin.

5. **1, 3, 5 - Trimethyl - 1, 3, 5 - Trichlorcyclohexantrion (2, 4, 6)**  $C_6H_9O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CCl \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CCl(CH_3) \\ CO \cdot CCl(CH_3) \end{array} \right\rangle \cdot CO$ . B. Trockenes Trimethylphloroglucin wird in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und trockenes Chlor eingeleitet (SCHNEIDER, *M.* 20, 419). — Tafelförmige, monokline (v. LANG) Krystalle aus Lignoïn. Schmelzp.: 49—50°.  $Kp_{26-28}$ : 141°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Lignoïn. Ist gegen kaltes Wasser vollkommen beständig. Bildet bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure Trimethylphloroglucin.

6. **1, 3, 5 - Triäthyl - Cyclohexantrion (2, 4, 6), Triäthylphloroglucin**  $C_{12}H_{18}O_3$  s. *Bd. III, S. 315*.

**K. \* Ketone**  $C_nH_{2n-6}O_4$  und  $C_nH_{2n-8}O_4$  (*S. 1027*).

I. \* **Oxalyldiaceton, Oktantetron (2, 4, 5, 7)**  $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (*S. 1027*). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure entsteht Diphenyldimethyldipyrazol  $C_{20}H_{18}N_4$  (Hptw. Bd. IV, S. 1262).

Ia. **Tetraacetyläthan, 3, 4-Diäthanoylhexandion (2, 5)**  $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Natrium-Acetylaceton (S. 530), vertheilt in absolute Aether, und Jod (MULLIKEN, *Am.* 15, 530; ZANETTI, *G.* 23 II, 305). Entsteht auch bei der Elektrolyse einer Lösung von Acetylaceton in Alkohol von 50% (M.). — Würfel. Schmelzp.: 191,2° (corr.). Sehr wenig löslich in Benzol, Wasser und Aether. Vitriolöl erzeugt 1,3-Dimethylacetylacetylaceton (Hptw. Bd. III, S. 728). Beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak + Eisessig entsteht 2,5-Dimethylacetylacetylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 102). Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  intensiv violettroth gefärbt.

Ib. **Tetracetylpropan, Methylenbisacetylaceton, 3,5-Diäthanoylheptandion (2,6)**

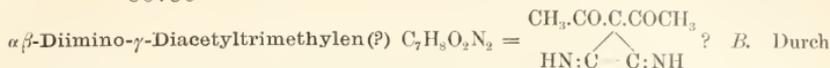
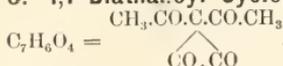
$C_{11}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ > CH_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Beim Zufügen einiger Tropfen Piperidin zur eiskühlten Mischung von Acetylaceton (S. 530) mit 40%iger Formaldehydlösung (SCHOLTZ, *B.* 30, 2296). — Syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit (Sch.). Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 87—88° (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 1025 Anm.). Liefert mit  $NH_3$  Diacetylaldihydrolutidin (Spl. zu Bd. IV, S. 102).

2. \* **Keton**  $C_6H_4O_4$  (*S. 1027*).

\* **Tetrachlortetraketohexamethylen**  $C_6O_4Cl_4 = CCl_2 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{array} \right\rangle CCl_2$  (*S. 1027*). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* 24 I, 163.

\* **Dichlordibromtetraketohexamethylen**  $C_6O_4Cl_2Br_2 = CBrCl \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{array} \right\rangle CClBr$  (*S. 1027*). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* 24 I, 164.

### 3. 1,1-Diäthanoyl-Cyclopropandion (2,3), $\alpha\beta$ -Diketo- $\gamma$ -Diacetyltrimethylen



Einwirkung einer Auflösung von wenig Na in Alkohol auf Cyaniminomethylacetylaceton (Spl. zu Bd. I, S. 1480) (W. TRAUBE, *B.* 31, 2945). — Gelbgrüne Krystalle aus viel Alkohol. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung einer violetten, dann grünen Lösung.

**4. Methenylbisacetylaceton, 3,5-Diäthanoyl-Hepten(3)-dion(2,6)**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3.CO).C:CH.CH(CO.CH_3)_2$ . *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (S. 118) (15,6 g in 50 g absolutem Alkohol) und pulverisiertem Kaliumacetylaceton (S. 530) (13,8 g) und Versetzen der Lösung des resultierenden Kaliumsalzes (gelbe bis orangefarbene Prismen) in wenig Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* 297, 69; D.R.P. 79 087; *B.* 28 Ref., 366). — Farblose Prismenrosetten aus heissem Essigäther und Benzol. Schmelzp.: 117–118°. Kaum löslich in Ligroin, reichlich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in warmem Alkohol; intensiv bitter. Liefert durch Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Diacetylglutidin (Spl. zu Bd. IV, S. 185), beim Kochen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes m-Oxydiacetyltoluol (Spl. zu Bd. III, S. 273).

## L. Ketone $C_nH_{2n-10}O_4$ .

### I. Methylenbishydroresorcin $C_{13}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} CH_2.CO.C-CH_2-CH.CO.CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.CH_2.C(OH) \quad CO.CH_2.CH_2 \end{array}$ . *B.* Beim

Vermischen der wässrigen Lösungen von Dihydroresorcin (Hptw. Bd. II, S. 905) und Formaldehyd (MERLING, *A.* 278, 30). — *Darst.*: VORLÄNDER, KALKOW, *A.* 309, 356. — Glänzende Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132–133° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther und heissem Wasser, leicht in Soda. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Die alkoholische oder wässrige Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  braun. Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dekahydroacridindion (Spl. zu Bd. IV, S. 342). Wird durch kochendes Barytwasser zu einer zweibasischen Monocarbonsäure  $C_{13}H_{16}O_5$  (Schmelzp.: ca. 77°) aufgespalten; durch Einwirkung von kalter Kalilauge entsteht eine isomere Säure vom Schmelzp.: 62–65° (s. S. 389–390). Giebt beim Kochen mit Acetanhydrid Oktohydroxanthendion  $C_{13}H_{14}O_3$  (s. Spl. zu Bd. III, S. 737). —  $Na.C_{13}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . *B.* Aus Methylenbishydroresorcin und  $CO_2$ -freier Natronlauge in alkoholischer Lösung (V., K.). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Oxalyldimesityloxylid**  $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH:C(CH_3)_2$  (?) *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Mesityloxylid (S. 515) und 1 Mol.-Gew. Oxaläther, gelöst in Aether, und 2 At.-Gew. Natrium unter Kühlung (CLAISEN, *A.* 291, 136). — Kanariengelbe Nadelchen (aus wenig heissem Alkohol). Schmelzp.: 149–150°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

### 3. Methylenbishydroresorcin $C_{15}H_{20}O_4 = \begin{array}{c} CH_3.CH.CH_2.CO \quad (OH)C.CH_2.CH.CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.CO.CH-CH_2-C.CO.CH_2 \end{array}$ . *B.*

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylidihydroresorcin (S. 536) (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* 309, 370). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Wird durch  $FeCl_3$  braun gefärbt. Giebt mit  $NH_3$  ein Acridinderivat.

### 4. Methylenbisdimethylhydroresorcin $C_{17}H_{24}O_4 = \begin{array}{c} (CH_3)_2C.CH_2.CO \quad CO.CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.CO.CH.CH_2.C:O(OH) \end{array}$

$C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Dimethylidihydroresorcin (S. 536) (wässrige Lösung) und Formaldehydlösung als voluminöser Niederschlag von weissen Nadeln (VORLÄNDER, ERIG, *A.* 294, 316). — Schmelzp.: 187–188° (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* 309, 370). Wird von kochender Alkalilauge kaum verändert. Geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Acetanhydrid in Tetramethyloktahydroxanthendion (s. Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

### M. Ketone mit fünf und sechs Sauerstoffatomen.

**I-Methyl-2,5,5-Triäthanoyl-Cyclopenten(I)-dion(3,4)**  $C_{12}H_{12}O_5 =$   
 $CO \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot CH_3$   
 $CO \text{ ————— } C(COCH_3)_2$

**Diimino-Methyl-Triacetyl-Cyclopenten**  $C_{12}H_{14}O_3N_2 =$   
 $HN : C \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot CH_3$   
 $HN : C \text{ ————— } C(COCH_3)_2$

*B.* Durch Lösen von  $\alpha\alpha$ -Tetraacetyl- $\beta\beta$ -Diiminobutan (s. u.) in heissem Wasser (W. TRAUBE, *B.* 31, 2945). — Derbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 194—198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser.

**3,6-Diäthanoyl-Oktantetron(2,4,5,7)**  $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ .  
 $\alpha\alpha$ -Tetraacetyl- $\beta\beta$ -Diiminobutan  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einleiten von 2 Mol.-Gew. Cyan in die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton (S. 530). Durch Einwirkung von Acetylaceton auf die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von Cyaniminomethyl-Acetylaceton (W. TRAUBE, *B.* 31, 2944). — Hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Geht beim Lösen in heissem Wasser in Diimino-Methyl-Triacetylcylopenten (s. o.) über.

### XXX. \* Ketazine (s. 1027—1028).

*Darst.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. gepulvertes Hydrazinsulfat mit 2 Mol.-Gew. des betreffenden Ketons und setzt allmählich unter Umschütteln etwas mehr als 2 Mol.-Gew. 20%iger Natronlauge zu. Dann wird ausgeäthert und destilliert (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] 58, 315).

Ketazine von der allgemeinen Formel  $N \begin{matrix} \diagup N : C(CH_3) \cdot R \\ \diagdown C(CH_3) \cdot R \end{matrix}$  lagern sich beim Zusammenbringen mit Maleinsäure in Pyrazoline  $NH \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown CR(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$  um (CURTIUS, ZINKEISEN).

**Dimethylmethylenhydrazin**  $(CH_3)_2C : N \cdot NH_2$  s. *Spl. zu Bd. I, S. 1160.*

**1. \* Bisdimethylazimethylen, Dimethylketazin**  $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2C : N : N : C(CH_3)_2$  (*S.* 1028). *B.* Bei der Destillation von Acetonsemicarbazon (*Spl. zu Bd. I, S. 1483*) (SCHOLTZ, *B.* 29, 611). —  $Kp_{37}$ : 54,2°.  $D_{20}^4$ : 0,8426. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373, 391. Maleinsäure erzeugt maleinsaures Trimethylpyrazolin  $C_6H_{12}N_2 \cdot C_4H_4O_4$  (*Hptw. Bd. IV, S. 491*).

**2. \* Bismethyläthylazimethylen, Methyläthylketazin**  $C_5H_{16}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C : N : N : C(CH_3)(C_2H_5)$  (*S.* 1028). *B.* Entsteht neben Hydrazodicarbonimid bei der trockenen Destillation von Butanon(2)-Semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* 29, 612). —  $Kp$ : 167—168° (SCH.).  $Kp_{37}$ : 85,7°.  $D_{20}^4$ : 0,8404. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373, 391.

**3. \* Bismethylpropylazimethylen, Methylpropylketazin**  $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C : N : N : C(CH_3)(C_3H_7)$  (*S.* 1028). *B.* Bei der Destillation von Pentanon(2)-Semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* 29, 612).

*S.* 1028, *Z. 21 v. u. vor: „J. pr.“ ist einzuschalten: „B. 22, 2164“.*

### XXXI. \* Ketoxime (s. 1028—1034).

*B.* Aus den entsprechenden sekundären Nitroverbindungen  $R \cdot CH(NO_2) \cdot R_1$  durch Reduction mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (KONOWALOW, *X.* 30, 960; *C.* 1899 I, 597).

#### A. \* Derivate der Ketone $C_nH_{2n}O$ (*S.* 1029—1031).

**1. \* Acetoxim, Isonitrosopropan, Propanoxim(2)**  $C_3H_7ON = (CH_3)_2C : NOH$  (*S.* 1029). *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Propylpseudonitrol  $CH_3$ .

C(NO)(NO<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S oder mit KHS-Lösung (SCHOLL, LANDSTEINER, B. 29, 88). Geschwindigkeit der Bildung von Acetoxim in verschiedenen Lösungen: PRATI, G. 24 II, 310. — D<sup>20</sup>: 0,8868. Molekulares Brechungsvermögen: 33 (EYKMAN, R. 12, 180). Liefert mit NaHSO<sub>3</sub> Krystalle, welche durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schneefleige Säure und NH<sub>3</sub> zerlegt werden (Z. 24—26 v. o. sind die anders lautenden Angaben zu streichen). Liefert in wässriger Lösung mit Brom, bei Gegenwart von Pyridin, 2-Nitroso-2-Brompropan (PILOTY, B. 31, 454). Durch elektrolytische Oxidation entsteht Propylpseudonitrol neben anderen Nitroverbindungen (J. SCHMIDT, B. 33, 871). N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erzeugt Dimethylmethylenhydrazin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:N.NH<sub>2</sub> (Spl. zu Bd. I, S. 1160). Mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Aether entsteht neben Propylpseudonitrol das *aa*-Trimethyldinitroazooxymethan C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (s. u.) (SCHOLL, BORN, B. 28, 1366). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims entstehen zwei isomere Benzoyl-derivate (J. SCHMIDT, B. 31, 3225). Physiologische Wirkung des Acetoxims: MODICA, C. 1897 II, 500.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO.Na. B. Durch Behandlung von gepulvertem Natramid unter Benzol mit Acetoxim (TITHERLEY, Soc. 71, 461). Rein weisses Pulver. — Kupferchlorüracetoxim (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2</sub>CuCl. B. Aus Acetoxim und Kupferchlorür in Benzollösung oder Kupferchlorid in wässriger Lösung (COMSTOCK, Am. 19, 490). Farblose, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: unscharf bei 96°. — Kupferbromüracetoxim (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2</sub>CuBr. Hexagonale Tafeln oder durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 121—122° (COMSTOCK).

N-Methylacetoximperjodid C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ONJ<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<math display="block">\begin{array}{l} \diagup \text{N(CH}\_3\text{).H.J. J}\_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array}. B. Beim Erhitzen von Acetoxim und Methyljodid und Eindampfen der rothen Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 71, 577). — Rothe Krystalle von grünem Reflex. Giebt bei der Hydrolyse Aceton und  $\beta$ -Methylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139 u. Spl. dazu).

Chloralacetoxim C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub> = CCl<sub>3</sub>.CH(OH).O.N:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Acetoxim und Chloral (S. 473) in Petroleumäther (v. HEYDEN Nachfg., D.R.P. 66 877; Frdl. III, 994). — Schmelzp.: 72°.

\* Hydroxylaminoisobuttersäurenitril C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH.OH).CN (S. 1029, Z. 12 v. u.) {B. . . . . 35 g Acetoxim mit 20 g conc. HCN (MÜNCH, B. 25, 2070); VON MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1552}. — Darst. Beim Stehen, bis zu beginnender Braunfärbung, von 20 g reinem Acetoxim mit 7,5 g wasserfreier Blausäure (MÜNCH, B. 29, 62). — Monokline Tafeln aus Aether). Ziemlich leicht löslich in Aether, nicht in Ligroin. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit conc. Salzsäure entsteht Hydroxylaminoisobuttersäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1246).

$\alpha\alpha$ -Tetramethyldinitroazooxymethan C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>).N.N.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>.  

$$\begin{array}{c} \diagdown \text{O} \\ \diagup \end{array}$$

B. Entsteht neben Propylpseudonitrol bei 3-stdg. Stehen von 37 g Acetoxim, gelöst in 370 g Aether, mit 23,1 g NO<sub>2</sub> (SCHOLL, BORN, B. 28, 1366). — Krystalle aus Ligroin. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub>, Benzol, Aceton und Eisessig, wenig in warmem Ligroin.

Chloracetoxim C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ONCl = CH<sub>2</sub>Cl.C:(N.OH).CH<sub>3</sub>. B. Entsteht neben wenig Methylglyoxim (S. 492) durch allmähliches Eintragen bei 0° von einer kalt gesättigten Lösung von 7,14 g NH<sub>3</sub>O.HCl + 14 g krystallisirter Soda in 10 g reines Chloraceton (S. 502) (SCHOLL, MATTHAIPOULOS, B. 29, 1552). — Bei der Einwirkung von Alkalien wird das Chlor herausgenommen unter Bildung klebriger Producte; von NH<sub>3</sub> wird Chloracetoxim in das Trioxim des Triacetonylamins (Spl. zu Bd. I, S. 1231) von Piperidin in Piperidylacetoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 22) übergeführt (M., B. 31, 2396). — Oel. Kp<sub>737</sub>: 171° (unter geringer Zersetzung). Kp<sub>2</sub>: 71,2°. Kp<sub>21</sub>: 84,5°. Kp<sub>45</sub>: 98°.

Bromacetoxim C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ONBr = CH<sub>2</sub>Br.C:(N.OH).CH<sub>3</sub>. B. Aus 50 g Bromaceton (S. 502), 24 g NH<sub>3</sub>O.HCl und 50 g kryst. Soda, gelöst in Wasser, bei 0° (SCHOLL, MATTHAIPOULOS, B. 29, 1556). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 36,5°. Kp<sub>8</sub>: 82,8° (in kleinen Mengen unzerstet). Verpufft, rasch erhitzt. Greift heftig die Augen an.

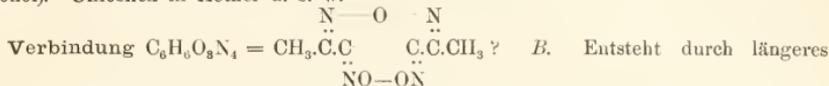
Jodacetoxim C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ONJ = CH<sub>2</sub>J.C:(N.OH).CH<sub>3</sub>. Schmelzp.: 64,5° (SCH., M.).

Isonitrosoacetoxim CH<sub>3</sub>.C:(N.OH).CH:N.OH s. Methylglyoxim Hptw. Bd. I, S. 971 und Spl. Bd. I, S. 492. — Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 1-Methyl-3-Oximinöthyl-Isooxazoloxim(2) s. S. 503.

\* Chlornitrosoacetoxim, Chlormethylglyoxim C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>.C:(N.OH).CCl(N.OH) (S. 1029). Schmelzp.: 182—183° (BEHREND, SCHMITZ, A. 277, 320). Rauchende, grüne Salpetersäure erzeugt Chlorisonitrosoaceton (S. 505).

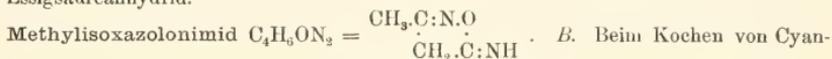


Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. B. Beim Erwärmen des TRYLLER'schen Körpers C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit 10 Thln. Salpetersäure (D: 1,14) und etwas salpetriger Säure (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 232). Man fällt durch Wasser. — Mikroskopische Krystalle (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Aether u. s. w.



Kochen ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde) der Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (TRYLLER'scher Körper) (S. 548) mit 5% iger Natronlauge und Füllen mit Säuren (STEFFENS, BEHREND, A. 309, 249). — Glänzende, gelbliche Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzpz.: 188—190° (oberhalb 150° Bräunung).

Cyanacetoxim C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C(N.OH)·CH<sub>2</sub>·CN. B. Aus Diacetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454 u. Spl. dazu) und NH<sub>3</sub>O.HCl (BURNS, J. pr. [2] 47, 121). — Lange Nadeln. Schmelzpz.: 96°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Lagert sich beim Kochen mit Wasser in Methylisoxazoloniimid C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> (s. u.) um. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird NH<sub>3</sub>O abgespalten. Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid.



acetoxim (s. o) mit Wasser (BURNS, J. pr. [2] 47, 121). — Federförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzpz.: 84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Verbindet sich mit HCl. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht NH<sub>4</sub>Cl. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (s. u.), mit Diazobenzolchlorid eine gegen 109° schmelzende Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisiert und bei längerem Erwärmen mit Salzsäure in NH<sub>3</sub> und Ketomethylisoxazolou-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 906) zerfällt. — C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>.HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetylderivat des Methylisoxazoloniimids C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzpz.: 169° (BURNS). Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

2. \* **Methyläthylketoxim, Butanoxim(2)** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON = CH<sub>3</sub>·C:(NOH)·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 1030). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9232. n<sub>D</sub>: 1,4428 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1432).

3. \* **Ketoxime** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON (S. 1030).

1) \* **Methyl-Normalpropylketoxim, Pentanoxim(2)** CH<sub>3</sub>·C:(NOH)·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (S. 1030). K<sub>P748</sub> (i. Dampf): 168°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,90711 (KURSANOW, Z. 30, 269; C. 1898 II, 473). K<sub>P725</sub>: 165° (BORN, B. 29, 94). K<sub>P</sub>: 167°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9095. n<sub>D</sub>: 1,4450 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1433; BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214).

2) \* **Methylisopropylketoxim, 2-Methyl-Butanoxim(3)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C:(NOH)·CH<sub>3</sub> (S. 1030).

**2-Methyl-2-Chlor-Butanoxim(3), Amylennitrosylchlorid** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ONCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl·C:(NOH)·CH<sub>3</sub>. B. Beim Einleiten von NOCl in kalt gehaltenes Trimethyläthyleu (TILDEN, SUDBOROUGH, Soc. 63, 482; vgl. TÖNNIES, B. 12, 169). — Darst.: WALLACH, A. 245, 246). — Krystalle. Schmelzpz.: 74—75°. Beim Destillieren mit Wasserdampf hinterbleibt NH<sub>3</sub>O.HCl. Beim Kochen mit Piperidin (+ Alkohol) entsteht Amylennitropiperid (Hptw. Bd. IV, S. 8 u. 22), bei der Reduction: Amylamin.

3) \* **Diäthylketoxim, Pentanoxim(3)** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:NOH (S. 1030). K<sub>P</sub>: 165°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9141. n<sub>D</sub>: 1,4454 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1433; BRÜHL, Ph. Ch. 16, 215).

\* **Diäthylketondioxim** (S. 1030) ist hier zu streichen; vgl. „Methyläthylglyoxim“ Hptw. Bd. I, S. 972 u. Spl. Bd. I, S. 493.

4. \* **Ketoxime** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON (S. 1030).

1) \* **Methylpseudobutylketoxim, Pinakolinoxim, 2,2-Dimethyl-Butanoxim(3)** CH<sub>3</sub>·C:(NOH)·C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (S. 1030). Schmelzpz.: 77—78°. K<sub>P748</sub>: 171,6° (MARKOWNIKOW, B. 32, 1448). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen (SCHOLL, BORN, B. 28, 1364). NO<sub>2</sub>, in die ätherische Lösung eingeleitet, erzeugt Pinakolinnitrimin (s. u.).

Pinakolinnitrimin C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·C(CH<sub>3</sub>):N·NO<sub>2</sub>. B. Bei 3-stdg. Stehen in der Kälte von 25 g Pinakolinoxim, gelöst in 250 g Aether, mit 18,8 g NO<sub>2</sub> (SCHOLL, BORN,

B. 28, 1364). Man verdunstet die abfiltrirte und mit Natronlauge gewaschene Lösung und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Oel.  $K_{p_{10}}$ : 81—83°. Mit  $NH_3O$  entsteht Pinakolinnoxim. Wird beim Kochen mit Natriumäthylat nicht verändert.

2) *Methyl-Normalbutylketoxim, Hexanoxim(2)*  $CH_3C(:N.OH).C_4H_9$ . Oel.  $K_p$ : 185° (fast unzersetzt).  $K_{p_{112}}$ : 138°.  $D_{20}^4$ : 0,8971.  $n_D$ : 1,4464. Dispersion: TRAPESONZJANZ, B. 26, 1426, 1433.

3) *Methylisobutylketoxim, 2-Methyl-Pentanoxim(4)*  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(:NOH).CH_3$ .

Methylisobutylketoximsulfonsäure  $C_8H_{13}O_4NS = C_6H_{11}(NOH).SO_3H$ . B. Aus Methylisobutylketonsulfonsäurem Baryum (S. 516) mit  $NH_4OCl$  in wässriger Lösung (KEPP, MÜLLER, A. 299, 218). — Grosse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185—190° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether. —  $C_8H_{11}(NOH).SO_3Na$ . Schöne, weisse Nadeln aus Alkohol; zersetzt sich bei 218°. —  $(C_6H_{11}[NOH].SO_3)_2Ba + H_2O$ . Schöne Blättchen aus Alkohol; zersetzt sich bei 200°.

4) *Methyl-Secundärbutylketoxim, Gem.-Methyläthylacetoxim, 3-Methyl-Pentanoxim(2)*  $C_2H_5.CH(CH_3).C(:NOH).CH_3$ .

3-Chlorderivat  $C_6H_{13}ONCl = C_2H_5.CCl(CH_3).C(:N.OH).CH_3$ . B. Durch Einwirkung von  $NOCl$  auf 3-Methylpenten(3) (Hptw. Bd. I, S. 119, Nr. 6) (PATJEW, *Ж.* 31, 433; C. 1899 II, 176). — Schmelzp.: 66—67°.

5) *Aethyl-Isopropylacetoxim, 2-Methyl-Pentanoxim(3)*  $(CH_3)_2CH.C(:NOH).C_2H_5$ .

2-Chlorderivat  $C_6H_{13}ONCl = (CH_3)_2CCl.C(:N.OH).C_2H_5$ . B. 2,8 ccm gem.-Dimethyläthyläthylen (Hptw. Bd. I, S. 119, Nr. 5) werden in 4 ccm Amylnitrit gelöst und unter Kühlung tropfenweise 2,8 ccm rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach 24 Stunden ist die ganze Masse erstarrt (PATJEW, *Ж.* 31, 429; C. 1899 II, 176). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

## 5. \* Ketoxime $C_7H_{15}ON$ (S. 1030).

1) *\*Normalbutyronoxim, Heptanoxim(4)*  $(C_3H_7)_2C(:NOH)$  (S. 1030). B. Entsteht auch bei der Reduktion von s-Diäthyl-Propylpseudonitrol mit  $NH_3O$  (BORN, B. 29, 98). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.  $NO_2$  (+ Aether) erzeugt s-Diäthyl-Propylpseudonitrol (S. 67).

3) *Methylisoamylketoxim, 2-Methyl-Hexanoxim(5)*  $CH_3C(:N.OH).C_5H_{11}$ . Oel.  $K_p$ : 195—196°, unter partieller Zersetzung.  $D_{20}^4$ : 0,8881.  $n_D$ : 1,4448 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1427, 1433).

4) *Gem.-Diäthylacetoxim, 3-Aethyl-Pentanoxim(4)*  $CH_3C(:N.OH).CH(C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $K_{p_{112}}$ : 186—188,5° (BORN, B. 29, 100).

3-Chlorderivat  $C_7H_{14}ONCl = CH_3C(:N.OH).CCl(C_2H_5)_2$ . B. Durch Einwirkung von  $NOCl$  auf 3-Aethylpenten(2) (S. 19) (PATJEW, *Ж.* 31, 431; C. 1899 II, 176). — Schiefe Prismen aus heissem Essigester. Schmelzp.: 57—59°.

5) *2,3-Dimethyl-Pentanoxim(4)*  $CH_3C(:N.OH).CH(CH_3).CH(CH_3)_2$ .

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrom-Pentanoxim(4)  $C_7H_{15}ONBr_2 = (CH_3)_2CBr.CBr(CH_3).C(:N.OH).CH_3$ . Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 92—93° (KONDAKOW, *Ж.* 26, 10).

## 6. \* Ketoxime $C_8H_{17}ON$ (S. 1031).

\**Methyl-Normalheptylketoxim, Oktanoxim(2)*  $C_6H_{13}C(:NOH).CH_3$  (S. 1031).  $K_{p_{40}}$ : 123°.  $D_{20}^4$ : 0,8858.  $n_D$ : 1,4511 (TRAPESONZJANZ, B. 26, 1433). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218).

7. \* *Methylnonylketoxim*  $C_{11}H_{23}ON = CH_3C(:NOH).C_9H_{19}$  (S. 1031). Schmelzp.: 45° (PONZIO, G. 24 II, 277); 46° (CARETTE, C. 1899 II, 822). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

8a. *Caprylonoxim*  $C_{12}H_{25}ON = (C_7H_{15})_2C(:N.OH)$ . Tafeln (aus kaltem, verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 19,5—20° (KIPPING, *Soc.* 63, 455). Sehr leicht löslich in Holzgeist, Aether und Ligroin.

8b. *Nonylonoxim*  $C_{17}H_{35}ON = (C_8H_{17})_2C(:N.OH)$ . Wachstartige Tafeln. Schmelzp.: 11° bis 12° (KIPPING, *Soc.* 63, 457).

**8c. Oktadekanonoxim(3)** C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.C(:N.OH).C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Schmelzp.: 44° (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 766). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**8d. Nonadekanonoxim(4)** C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.C(:N.OH).C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Schmelzp.: 28° (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 766).

**8e. Aethylheptadekylketoxim** C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>ON = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.C(:NOH).C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 55,5—56,5°. Schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther, ziemlich in Aether und Aceton (POZZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 474).

**8f. Hexylpentadekylketoxim** C<sub>23</sub>H<sub>45</sub>ON = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.C(:N.OH).C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Lauge, flache Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 35—36° (KIPPING, *Soc.* 63, 464).

**10. \* Myristonoxim** C<sub>27</sub>H<sub>55</sub>ON = (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)<sub>2</sub>C:NOH (*S.* 1031). Schmelzp.: 47—48° (KIPPING, *Soc.* 63, 459).

## B. \* Derivate der Ketone C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O (*S.* 1031—1032).

### I. \* Ketoxime C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON (*S.* 1031).

*S.* 1031, Z. 6 v. u. statt: „A. 162“ lies: „A. 262“.

3) **Cyclopentanoxim** CH<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}:\text{N.OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}$ . Glasglänzende, lange Prismen (aus Ligroin)

Schmelzp.: 56,5°. Kp: 196—196,5° (i. D.). Kp<sub>45</sub>: 120—121° (HENTZSCHEL, J. WISLICENUS, *A.* 275, 314). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

### 2. \* Ketoxime C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON (*S.* 1032).

1) **Hydroxylaminderivate des Mesityloxyds.** a) \* **Mesityloxim, 2-Methylpen(2)-Oxim(4)** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C(:NOH).CH<sub>3</sub> (*S.* 1032). Beide Modificationen (s. u.) sind mit Wasserdampf leicht flüchtig (HARRIES, GLEY, *B.* 31, 1808; 32, 1330). Beim Kochen der Chlorhydrate mit Wasser entsteht Diacetonhydroxylamin (*S.* 552), indem zunächst Spaltung in Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin eintritt (H., GL.).

α) \* **Labiles (α)-Oxim (Oxim von Nägele), \*α-Mesityloxim** (*S.* 1032)  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C.CH<sub>3</sub> ?  
(alkalischstabil). Configuration:  $\begin{matrix} \text{N.OH} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{C} \end{matrix}$  (HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1331). *B.* Durch

Kochen des β-Oxims (s. u.) mit Natronlauge. — Gelbes, stark lichtbrechendes Oel. Kp<sub>6</sub>: 83—84°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 215. Reducirt FEHLING'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Liefert ein seifenartiges Na-Salz (H., JABLONSKI, *B.* 31, 1381). Spaltet sich beim längeren Kochen mit conc. Alkali theilweise in Acetoxim und Aceton. Bei der Reduction mit Natrium in absolutem Alkohol entstehen β-Isohexylamin, Oxy-β-Isohexylamin und eine Base C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, die bei der Destillation ihres Hydrochlorats in NH<sub>4</sub>Cl und den Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> zerfällt (KERP, MÜLLER, *A.* 290, 148). — Na-Salz. Na.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON. Undeutlich krystallinische, hygroskopische Masse. — Chlorhydrat. Vierseitige Tafeln aus absolutem Alkohol + Aether. Sintert gegen 55°. Schmilzt meist nicht vollständig bei 62° und erstarrt bei längerem Erhitzen auf 80° wieder. — Bromhydrat C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON.HBr. Zugespitze, gekreuzte Nadeln aus Alkohol + Aether, die von 93° ab sintern und bei ca. 114° schmelzen.

β) **Stabiles (β)-Oxim, β-Mesityloxim** (säurestab.). Configuration:  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{H}.\text{C}.\text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{HO.N} \end{matrix}$

(HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1331). *B.* Durch wiederholtes Destilliren des α-Oxims (s. o.) unter vermindertem Druck. Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd (*S.* 515) in der Kälte oder durch längeres Erhitzen des salzsauren α-Oxims auf ca. 80° (H., JABLONSKI, *B.* 31, 1381). — Strahlige Blätter. Schmelzp.: 49°. Kp<sub>6</sub>: 92°. Kp<sub>13</sub>: 102°. — Na-Salz Na.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON. Undeutlich krystallinische Masse. — Chlorhydrat C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl. Nadeln. Schmelzp.: 123° unter Zersetzung. — Bromhydrat C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON.HBr. Vierseitige Tafeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 129° unter Zersetzung.

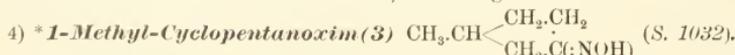
**Mesitylnitrimin** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C:CH.C(CH<sub>3</sub>):N.NO<sub>2</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Amylnitrit auf α- oder β-Mesityloxim (s. o.) in Eisessig (HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1336).

— Nadeln (aus 15—16 Thln. Alkohol), die einen bläulichen Schimmer besitzen. Schmelzp.: ca. 155—156° unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Essigester und heissem Wasser, unlöslich in Petroleumäther und Aether. Beim Erwärmen mit 40%iger Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blaugrün; dann scheidet sich in glänzenden Blättern eine Verbindung  $C_6H_{10}ON_2Cl_2$  vom Schmelzp.: 48° aus, die leicht löslich und äusserst beständig ist.

**Acetylmesityloxim**  $C_6H_{13}O_2N$ . a)  $\alpha$ -*Derivat*. B. Aus  $\alpha$ -Mesityloxim und Essigsäureanhydrid unter Kühlung (HARRIES, GLEY, B. 32, 1333). — Flüssig.  $K_{p_{11}}$ : 104°.  $D^{11}$ : 0,9 934. Wird von Natronlauge erst bei 75° verseift.

b)  $\beta$ -*Derivat*. B. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Mesityloxim mit Essigsäureanhydrid (H., G., B. 32, 1333). — Flüssig.  $K_{p_{8-9}}$ : 100°.  $D^{14}$ : 0,9945. Wird von Natronlauge leicht verseift.

b) **Hydroxylamin-Additionsproduct, Diacetonhydroxylamin, 2-Methyl-2-Oxaminopentanon(4)**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.CO.CH_3$ . B. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd (S. 515) in gekühltem Methylalkohol bei Gegenwart von Na-Methylat, neben Trimethyldihydroisoxazol (Spl. zu Bd. IV, S. 50) und zwei isomeren Mesityloxydoximen (s. o.) (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 549, 1376). Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mesityloximchlorhydrat durch Kochen mit Wasser (H., GLEY, B. 32, 1331). — *Darst.* Durch Kochen von Mesityloxyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und Wasser (H., G., B. 31, 1808). — Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 52°.  $K_{p_{9-10}}$ : 94—95°. Leicht löslich. Sehr hygroskopisch. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort. Wird von Na-Amalgam in schwach saurer Lösung zu Diacetonalkamin (Hptw. Bd. I, S. 1176, Z. 3 v. u., und Spl. dazu) reducirt. HgO oxydirt zu 2-Methyl-2-Nitrosopentanon(4) (S. 510). — Oxalat  $(C_6H_{13}O_2N)_2.H_2C_2O_4$ . Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 145—147°. — Pikrat. Kanariengelbe Knöpfchen aus Aether. Schmelzp.: 107—108°. — Pt- und Au-Salz. Kleine, sechsseitige Prismen.



a)  $\alpha$ -*Derivat*. Nadeln. Schmelzp.: 87—89,5° (Hauptproduct). Das aus rechtsdrehender  $\beta$ -Methyladipinsäure (S. 301; vgl. Methylcyclopentanon Hptw. Bd. I, S. 1009 u. Spl. dazu) gewonnene Product ist rechtsdrehend (MARKOWNIKOW, *Z.* 31, 225; C. 1899 I, 1212).

b)  $\beta$ -*Derivat*. Nadeln. Schmelzp.: 67—69° (M.).

Bei der Destillation des Gemisches der beiden Formen mit  $P_2O_5$  entsteht Hexylensäurenitril, 3-Methylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 124) und eine andere Base, deren Pikrat bei 165—166° schmilzt (WALLACH, A. 309, 14).

5) **1-Methyl-Cyclopentanoxim(2)**  $CH_3.CH \begin{matrix} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \text{C}:(NOH).CH_2 \end{matrix}$ . Flüssig.  $K_{p_{22}}$ : 103° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1022).

**1-Methyl-1,5-Dibromcyclopentanoxim(2)**  $C_6H_9ONBr_2 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 - C:N.OH \\ \text{CHBr}.CBr.CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus 1-Methyl-Cyclopentanon(1)-Oxim(5) (S. 554) und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (LOOFF, A. 275, 374). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 99°. Explodirt oberhalb 100°. Unbeständig.

6) **Cyclohexanoxim**  $CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2.CH_2 \\ \text{CH}_2.CH_2 \end{matrix} > C:N.OH$ . B. Aus Cyclohexanon (S. 516) durch Oximierung (BAEYER, A. 278, 102). Aus Nitrocyclohexan (Spl. zu Bd. II, S. 14) durch Einwirkung von  $SnCl_2$  und starker Salzsäure (KONOWALOW, *Z.* 30, 962; C. 1899 I, 597). — Kleine, sechsseitige Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 88° (B.); 89,5—90,5°.  $K_p$ : 206° bis 210° (K.). — Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin.

### 3. \*Ketoxime $C_7H_{13}ON$ (S. 1032).

2) **\*Suberoxim, Cycloheptanoxim**  $\begin{matrix} \text{CH}_2.CH_2.CH_2 \\ \text{CH}_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > C:N.OH$  (S. 1032). Nach Campher riechende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 23,3°.  $K_{p_{7-8}}$ : 230°.  $D^{20}$ : 1,0228 (MARKOWNIKOW, *Z.* 25, 373). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Zerfällt an feuchter Luft in Suberon (S. 517) und  $NH_3$ . Beim Erhitzen mit Eisessig und  $H_2SO_4$  entsteht eine basische Verbindung  $C_7H_{13}ON$ , beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  eine pyridinartig riechende Base neben Heptylensäurenitril (WALLACH, A. 309, 19). — Das Hydrochlorid schmilzt, rasch erhitzt, bei 145° unter Zersetzung.

Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON. *B.* Aus Suberoxim beim Erhitzen mit Eisessig und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (WALLACH). — Schmelzpz.: oberhalb 25°. — C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON.HCl. Leicht löslich in Wasser.

3) **2-Methyl-Hexen(3)-Oxim(5), Isobutylidenaceto.rim** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:CH.C(:NOH).CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isobutylidenaceton (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 120, 1270). Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholischer Lösung (FRANKE, KOHN, *M.* 19, 371). — Wasserhelle, dicke Flüssigkeit von charakteristischem Oximeruch. Kp<sub>15</sub>: 103°.

4) **1-Methyl-Cyclohexanoxim(3)** CH<sub>3</sub>.CH < CH<sub>2</sub>.C(N.OH) > CH<sub>2</sub>. Krystalle. Schmelzpunkt: 43—44° (WALLACH, *A.* 289, 339). Kp<sub>8</sub>: 110°. Kp<sub>760</sub>: 216—217° (ZELINSKY, *B.* 30, 1533). Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Sublimirt schon bei Zimmertemperatur (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 917). Giebt bei Einwirkung von PCl<sub>5</sub> oder von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwei Isoxime C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON (s. u.). Beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht ein Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(?), Toluol, Dihydrotoluol, Heptylsäurenitril und ein Dimethylpyridin (WALLACH, *A.* 309, 6).

**Methyl-Cyclohexan-Isoxim C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON.** *B.* Werden 10 g 1-Methylcyclohexanoxim(3) mit 10 g Eisessig und 20 ccm conc. Schwefelsäure erhitzt, so erhält man ein Gemisch von constantem Siedepunkt (Kp<sub>14</sub>: 154—155°, Kp: 278—279°), das sich durch Krystallisation in α- und β-Isoxim spalten lässt (WALLACH, *A.* 309, 3). Dieselben Isoxime entstehen bei Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf 1-Methylcyclohexanoxim(3) (W., *C.* 1898 I, 574). — Beide Isoxime sind in Wasser leicht löslich, schwach basisch, beständig gegen siedende, verdünnte Säuren und gegen Alkalien.

α-Isoxim. Platte Krystalle. Schmelzpz.: 104—105°. [α]<sub>D</sub><sup>16</sup>: —3,244° in alkoholischer Lösung (p = 9,554).

β-Isoxim. Schmelzpz.: 65°. Schwächer linksdrehend als das α-Isoxim. Basisch. Giebt bei Einwirkung von salptryger Säure eine Fettsäure, wahrscheinlich Heptylsäure.

### 3a. Ketoxime C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON.

1) **2-Methylhepten(2)-Oxim(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>. Kp<sub>15</sub>: 116° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2124). Kp<sub>35</sub>: 120°. D<sup>14</sup>: 0,919. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,475 (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 177). Giebt mit Eisessig ein Acetylderivat (Kp<sub>30</sub>: 140°). Reduction und Einwirkung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: WALLACH, *A.* 309, 25.

2) **2-Methylhepten(3)-Oxim(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:CH.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>. Kp<sub>38</sub>: 122°. Kp<sub>15</sub>: 108—110° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2124).

3) **1,3-Dimethyl-Cyclohexanoxim(2)** CH<sub>2</sub> < CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>) > C:N.OH. *B.* Aus dem Keton (S. 519, Nr. 8) der beiden symmetrischen Dimethylpimelinsäuren (S. 309, Nr. 7); Trennung der beiden Stereoisomeren durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol (ZELINSKY, *B.* 30, 1541).

a) **Hochschmelzendes Oxim.** Schmelzpz.: 118—119° (Z.). Durchsichtige, monokline (POPE) Prismen (KIPPING, *Soc.* 67, 351; *Chem. N.* 75, 44). Schmelzpz.: 115—117° (NOYES, *E.* 29, 2328; *Am.* 20, 789 Anm.). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

b) **Niedrighschmelzendes Oxim.** Schmelzpz.: 63—67° (Z.).

4) **1,3-Dimethyl-Cyclohexanoxim(5)** CH<sub>2</sub> < CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub> > C:NOH.

**1-Nitrosodimethylcyclohexanoxim C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** = CH<sub>2</sub> < C(NO)(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub> > C:NOH. *B.* Aus dem 1,3-Dimethyl-3-Oxamino-Cyclohexanoxim(5) (S. 554) durch Oxydation mit HgO in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1340). — Färbt sich bei 102° blau, zersetzt sich bei 125°.

5) **Oxim des Ketons C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O** (S. 520, Nr. 12) aus α-hydroxydihydroisocampholytischer Säure. Nadeln. Schmelzpz.: 104° (NOYES, *B.* 32, 2291; vgl. auch *Am.* 18, 693; 20, 789).

### 4. \* Ketoxime C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON (S. 1032).

2) **Thujaketoxim(9)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(:CH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>. Kp<sub>15</sub>: 118—120°. Giebt durch Reduction eine Base C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>.NH<sub>2</sub>. Beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht eine Base C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N (WALLACH, *A.* 309, 21).

3) **Hexahydropropio-phenonoxim** CH<sub>2</sub> < CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub> > CH.C.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Durchsichtige Tafeln aus Alkohol. Schmelzpz.: 72—73°. Liefert bei der BECKMANN'schen Umlagerung Propionylhexahydroanilin. (Spl. zu Bd. I, S. 1245) (SCHARVIN, *B.* 30, 2865).

4) **Dihydrocamphoketoxim** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>:C:NOH. Oel (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 28).

C. \* Derivate der Ketone  $C_nH_{2n-4}O$  (S. 1032—1033).

(Vor I.) **I-Methyl-Cyclopenten(I)-Oxim(5)**  $C_6H_9ON = CH_2 \begin{matrix} CH_2.C:N.OH \\ CH:C.CH_3 \end{matrix}$ . Perl-mutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpz.:  $128^\circ$  (LOOFT, A. 275, 374). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroin.  
Acetat  $C_8H_{11}O_2N = C_6H_8NO.COCH_3$ . Schmelzpz.:  $73^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $123^\circ$  (BOUVEAULT, C. r. 125, 1184).

(Vor I.) **Hydroxylaminderivate des I-Methyl-Cyclohexen(I)-on(3)**  $C_7H_{10}O = CH_2.C \begin{matrix} CH-CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH_2$  (Hptw. Bd. III, S. 111 u. Spl. dazu).

a) **I-Methylcyclohexen(I)-Oxime(3)**  $C_7H_{11}ON = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3):CH \\ CH_2-CH_2-C:N.OH \end{matrix}$

I. Labiles Oxim. Schmelzpz.:  $63^\circ$ .  $Kp_{18}$ :  $130-131^\circ$ . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (KNOEVENAGEL, KLAGES, A. 281, 99). Das Chlorhydrat lagert sich bei längerem Erhitzen auf  $80^\circ$  in das salzsaure Salz des stabilen Oxims um (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 1375, 1383).

II. Stabiles Oxim. B. Das Chlorhydrat entsteht beim ca. 8-tägigen Stehen von je 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol oder beim längeren Erhitzen des salzsauren labilen Oxims auf ca.  $80^\circ$  (H., J.). — Prismen (aus Aether). Schmelzpz.:  $85-86^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol,  $CHCl_3$  und Aceton, schwerer in Petroleumäther (HAGEMANN, B. 26, 886). —  $C_7H_{11}ON.HCl$ . Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). Schmelzpz.:  $158-159^\circ$  (H.).

b) **I-Oxamino-I-Methyl-Cyclohexanoxim(3)**  $C_7H_{14}O_2N_2 + H_2O = CH_2-CH_2-C(CH_3).NH.OH + H_2O$ . B. Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischen Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 1383). — Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpz.:  $83-84^\circ$ . Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung bei gelindem Anwärmen. Die wässrige Lösung wird von  $HgO$  unter Bildung eines Nitrosokörpers tiefblau gefärbt.

I. \* Derivate der Ketone  $C_6H_{12}O$  (S. 1032).

2) **Hydroxylaminderivate des 1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-on(5)**  $CH_3.C \begin{matrix} CH \\ CO \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix} > CH_2$ . a) **1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3)-Oxim(5)**  $C_8H_{13}ON =$

$CH_3.C \begin{matrix} CH.C:(NOH) \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix} > CH_2$ . Prismen (aus Ligroin). Sublimirt in Blättchen. Schmelzpz.:  $72-74^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $140-141^\circ$  (HANTZSCH, B. 18, 2582; KNOEVENAGEL, KLAGES, A. 281, 113). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Sehr flüchtig. —  $C_8H_{13}ON.HCl$ . Nadeln. Schmelzpz.:  $169-170^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) **1,3-Dimethyl-1-Oxamino-Cyclohexanoxim(5)**  $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C(NHOH) \begin{matrix} CH_2.C:(NOH) \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix} > CH_2$ . B. Aus 1,3-Dimethylcyclohexenon (S. 524) und (2 Mol.-Gew.) Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, B. 32, 1340). — Nadeln aus 10 Thln. Wasser. Schmelzpz.:  $155-158^\circ$ . Oxydationsmittel färben die wässrige Lösung blau infolge Bildung der entsprechenden Nitrosoverbindung (S. 553); verdünnte Schwefelsäure spaltet in Dimethylcyclohexenonoxim (s. o.) und Hydroxylamin.

2. \* Derivate der Ketone  $C_9H_{14}O$  (S. 1033).

1) **Hydroxylaminderivate des Phorons**  $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$  (S. 1033).

a) **\* Phoronoxim, 2,6-Dimethyl-Heptadien(2,5)-Oxim(4)**  $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C:CH.C:(NOH).CH:C(CH_3)_2$  (S. 1033). Das Phoronoxim von NAEGELI konnten HARRIES und LEHMANN (B. 30, 230) nicht erhalten.

Triacetonaminnoxim  $C_9H_{18}ON_2 = OH.N:C \begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2 \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$ . B. Durch Oximierung von Triacetonamin (S. 500). — Grosse Prismen aus Alkohol. Schmelzpz.:  $152-153^\circ$  (HARRIES B. 29, 523).  $1 \mu$  löst sich in 2,5–3 cem siedendem absoluten Alkohol.

b) **Hydroxylamin-Additionsproducte des Phorons.**

I. **Triacetonhydroxylamin** C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Man erwärmt 100 g Phoron (S. 525) mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung (enthaltend 25 g NH<sub>3</sub>O in 500 ccm Alkohol) 24 Stunden im Digestor auf 100° (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 231). — *Darst.* Man lässt 100 g Phoron mit einer aus 50 g salzsaurem Hydroxylamin und 33 g Natrium hergestellten methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, die also genau 1 Mol.-Gew. überschüssiges Natriummethylat enthält, einige Tage stehen, bis die Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nur noch schwach reducirt (H., L., B. 30, 2736). — Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 50–51°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in conc. Säuren. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Hitze. Verbindet sich mit Säuren. Liefert mit NH<sub>3</sub>O das Oxim C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (s. u.). Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung eine Base C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N(?) (Blätter; Schmelzp.: 56–57°; Kp: 225–235°), deren Au-Salz C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N.HAuCl<sub>4</sub>(?) in goldglänzenden Prismen krystallisirt. Ist ein Rückenmark lähmendes Nervengift. — Jodhydrat C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HJ. Gelbliche Prismen aus Alkohol-Aether. Bräunt sich bei 170°, zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Aether. — Oxalat. Prismen. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

**Triacetonbenzoylhydroxylamin** C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N =  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Beim Aufkochen von Triacetonhydroxylamin mit Benzoylchlorid (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2736). — Büschelförmige Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 117°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Petroleumäther und Ligroin.

**Triacetonhydroxylaminnoxim** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \text{C} \text{---} \text{N}(\text{OH}) \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . B. Durch Versetzen von 1 Mol.-Gew. Triacetonhydroxylamin, gelöst in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. NH<sub>3</sub>O.HCl und 1 Mol.-Gew. Kali (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 232). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 126–127°. Leicht löslich in heissem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

II. **Triaceton-dihydroxylamin, 2,6-Dimethyl-2,6-Dioxaminheptanon(4)** C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH.OH).CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(NH.OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Phoron und freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2731). — Farbloser Syrup. Kp<sub>20</sub>: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Aether, Petroleumäther und Benzol. Die wässrige Lösung verändert sich nicht beim Kochen. Wird in saurer Lösung von Natriumamalgam zu Triacetonalkadiamin (S. 502) reducirt. Wird von HgO zu tertiärem Dinitrosodiisopropylacetone (S. 512) oxydirt (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 550, 1379). — Chlorhydrat. Tafelförmige Blättchen aus Alkohol-Aether. Fängt bei 116° an unter Zersetzung zu schmelzen und schäumt bei 130° auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Hygroskopisch. Liefert beim Kochen in wässriger Lösung Triaceton-dihydroxylaminanhydrid (s. u.). — Oxalat C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 165° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Triaceton-dihydroxylaminanhydrid** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{NH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{HN} \end{array}$ . B. Beim Zufügen einiger Cubikcentimeter starker Natronlauge zur Lösung von Phoron und freiem Hydroxylamin in Alkohol und etwa 10-stdg. Kochen, bis die Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 233, 2733). Aus Triaceton-dihydroxylamin (s. o.) durch Kochen mit verdünntem Alkali (H., L.). — Triklone (REUTER, C. 1899 II, 178) Säulen (aus Aether), lange Spiesse (aus Ligroin). Schmelzp.: 101–102°. Reducirt, selbst beim Kochen, FEHLING'sche Lösung nicht. Bildet kein Oxim. Wird von Zn + HCl zu Triaceton-diamin (S. 501), von Natriumamalgam in saurer Lösung zu Triacetonalkadiamin (S. 502) reducirt. — C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.2HCl. Nadelchen (aus absolutem Alkohol und Aether). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). — Pt-Salz. Strahlenförmige Prismen. — Oxalat. Seideweiche Nadeln.

Diacetylderivat des Anhydrids C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. Blätter (aus Ligroin). Schmelzp.: 141° (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 233).

**Triaceton-dinitrosodihydroxylamin** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NO).OH|CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(N(NO).OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus salzsaurem Triaceton-dihydroxylamin (s. o.) und NaNO<sub>2</sub> (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2732). — Blätterige Krystalle, die zu einem grünen Oel schmelzen und sich leicht zersetzen; reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und zeigt auch nicht die LIEBERMANN'sche Reaction.

5) *Derivat des Campherphorons, Oxaminodihydrocampherphoron*  $C_9H_{17}O_2N$   
 $= \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH - CO \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} > \\ > \\ > \end{array} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus Campherphoron (S. 525) und Hydroxylamin in Aether-Alkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1343; vgl. KOENIGS, EPPENS, *B.* 26, 810; KERP, *A.* 290, 144). — Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von  $CrO_3$  und Schwefelsäure zu Nitrosodihydrocampherphoron (S. 520) oxydiert. — Oxalat. Schmelzp.: 154°.

6) *Oxim des  $\beta$ -Campherphorons*  $C_9H_{15}N = C_9H_{14} : NOH$ . Krystalle aus Petroleumäther oder Alkohol. Schmelzp.: 82—82,5° (KERP, MÜLLER, *A.* 299, 234).

7) *Derivat des Isocampherphorons, Oxaminodihydroisocampherphoron-oxim*  $C_9H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \\ | \\ NH \cdot OH \end{array} : N \cdot OH$  (HARRIES, LEHMANN, *B.* 30, 2727). *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isocampherphoron (S. 526) (TIEMANN, *B.* 30, 251). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 153°. Sehr wenig löslich in Wasser, nicht in Alkalien. Reducirt FERLING'sche Lösung.

8) *Isaacetophoronoxim*  $C_9H_{15}ON = C_9H_{14} : N \cdot OH$ . *B.* In zwei Modificationen aus Isaacetophoron (S. 526) durch  $NH_4OCl$  und  $Na_2CO_3$  in verdünntem Alkohol. Trennung durch verdünnten Alkohol oder Petroleumäther. Beide Oxime sind sehr beständig; lassen sich mit Wasserdampf und im Vacuum unzersetzt destilliren, aber nicht dadurch trennen oder in einander überführen. Sie sind vielleicht von isomeren Ketonen abzuleiten (BREDT, RÜBEL, *A.* 299, 170; vgl. RÜBEL, *A.* 289, 10).

a) *Niedrigschmelzendes Oxim* (Hauptproduct) Hexagonale (FOCK) Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (BREDT, RÜBEL). Schmelzp.: 74—75°.  $Kp_{16}$ : 134°.  $Kp_{40}$ : 153° (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 189). Schmelzp.: 79—80°.  $Kp_{15}$ : 125—145° (KERP, *A.* 290, 140). Beständig gegen Vitriolöl. Bei der Reduction entsteht eine Base  $C_9H_{15} \cdot NH_2$ .

b) *Hochschmelzendes Oxim*. Triklone (FOCK) Nadeln. Schmelzp.: 99—100° (B., R.).

9) *Camphenyloxim*  $C_9H_{15}ON = C_8H_{14} : C : NOH$  (MAJEWSKI, WAGNER, *J.* 29, 126; *C.* 1897 I, 1056; JAGELKI, *B.* 32, 1503). Kleine, wasserklare Krystalle. Schmelzp.: 105° bis 106° (J.); 109—110° (BLAISE, BLANC, *C. r.* 129, 888). Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin. Im Vacuum destillirbar. Geht durch Einwirkung von Acetylchlorid in Camphocensäurenitril  $C_8H_{13}N$  (Spl. zu Bd. I, S. 1469) über. —  $C_9H_{15}ON \cdot HCl$ . Weisses Pulver. —  $C_9H_{15}ON \cdot HBr$ . Gelbliche Krystalle. —  $(C_9H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Isocamphenyloxim  $C_8H_{13}ON$ . *B.* Bildet sich neben Camphocensäurenitril bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenyloxim (JAGELKI; BLAISE, BLANC). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkali. —  $(C_8H_{13}ON)_2 \cdot PtCl_6 \cdot H_2$ . Gelbes Pulver.

10) *Fenchocamphoronoxime*  $C_9H_{15}ON = C_8H_{14} : C : N \cdot OH$ . a) *Oxim des D-d-Fenchocamphorons*. Schmelzp.: 69—71°. Leicht löslich in Alkohol und Petroleumäther. Flüchtig mit Wasserdämpfen (WALLACH, *A.* 300, 316).  $[\alpha]_D$ : — 50,30° in ca. 6%iger ätherischer Lösung (W., *A.* 302, 383). Gibt, mit  $H_2SO_4$  erwärmt, ein öliges Nitril.

b) *Oxim des D-l-Fenchocamphorons*. Schmelzp.: 54—56°.  $[\alpha]_D$ : + 49,03° in ca. 7%iger ätherischer Lösung. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Gibt beim Erwärmen mit Mineralsäuren ein Nitril (W., *A.* 302, 384).

### 3. \* Derivate der Ketone $C_{10}H_{16}O$ (S. 1033).

2) *Derivate des 1-Methyl-3-Methoxythyl-Cyclohexen(6)-ons(5)*. a) *Oxim*  $C_{10}H_{17}ON = \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_7 \\ | \\ CH \cdot C(:NOH) \end{array}$ . Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol. Gibt eine Benzoylverbindung vom Schmelzp.: 155° (KNOEVENAGEL, *A.* 297, 146).

b) *Oxaminooxim*  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OH \cdot NH \end{array} - C \begin{array}{c} > \\ > \\ > \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_7 \\ | \\ CH_2 \cdot C(:NOH) \end{array}$ . *B.* Aus 1-Methyl-3-Methoxythyl-Cyclohexen(6)-on(5) (S. 527) und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1342). — Prismatische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 105°.

3) **1-Methyl-4-Methoxyethyl-Cyclohexen(1)-Oxim(3)**  $C_{10}H_{17}ON =$   
 $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH.C(NOH) \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} CH_2.C_5H_7$ . Monokline Krystalle (CALLENBACH, B. 30, 645).

4) **Oxim des Isotauronolsäuremethylketons**  $C_{10}H_{17}ON =$   
 $(CH_3)_2.C.C(CH_3) \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} C(NOH).CH_3$ . Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 64—65°.  $Kp_{25}$ : 144—145° (BLANC, A. ch. [7] 18, 244).

5) **Cyclopentanonpinakolinoxim**  $(C_4H_9)_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown C(N.OH).CH_3 \end{array} CH_2$ . Sechsstellige Blättchen und Prismen aus verdünntem Alkohol von 40—50°. Schmelzp.: ca. 55—60°. Sehr leicht löslich (MEISER, B. 32, 2055).

#### 4. 1-Methyl-3-Methopropyl-Cyclohexen(6)-Oxim(5) $C_{11}H_{19}ON =$

$CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)].CH_2 \end{array} C:N.OH$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—94° (KNOEVENAGEL, A. 288, 337). Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Das Benzolat schmilzt bei 138—140° (KN.).

#### 5. Oxime des Desoxyesityloxyds $C_{12}H_{21}ON$ .

a)  $\alpha$ -Oxim  $C_{12}H_{20}:NOH + H_2O =$   
 $(CH_3)_2.C.CH_2.C.CH_3$   
 $(CH_3)_2.C - C:C(NOH).CH_3 + H_2O$ . B. Aus Desoxyesityloxyd (S. 528), welches mit Al-Amalgam bereitet ist, und Hydroxylamin (HARRIES, ESCHENBACH, B. 29, 387; H., HÜBNER, A. 296, 310). — Weisse, rhombische Krystalle (KLAUTZSCH). Schmelzp.: 156—157°. Destillirt in kleiner Menge unzersetzt. Wenig flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Aether, Ligroin, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge. Giebt bei Einwirkung von Säuren Acetylaminopentamethylcyclopenten (Spl. zu Bd. I, S. 1238). —  $C_{12}H_{21}ON.HCl + H_2O$ . Sechsstellige Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol.

b)  $\beta$ -Oxim  $C_{12}H_{20}:NOH + H_2O$ . B. Aus Desoxyesityloxyd, welches mit Na-Amalgam bereitet ist, und Hydroxylamin neben der  $\alpha$ -Verbindung (HARRIES, HÜBNER, A. 296, 312). — Rhombische oder monokline Krystalle (KLAUTZSCH). Schmelzp.: 156—157°. Etwas leichter löslich in Alkohol als die  $\alpha$ -Verbindung. — Chlorhydrat. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 105—106°.

#### 6. 1-Methyl-3-Hexyl-Cyclohexen(6)-Oxim(5) $C_{13}H_{23}ON =$

$CH_3.C \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown CH_2.CH(C_6H_{13}).CH_2 \end{array} C:N.OH$ . Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103° bis 105° (KNOEVENAGEL, A. 288, 345). Liefert ein bei 150—152° schmelzendes Benzoyl-derivat.

### Ca. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-6}O$ .

1. **Bicyclopentenpentanoxim**  $C_{10}H_{15}ON =$   
 $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2.C \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup C.C(N.OH) \\ \diagdown CH_2.CH_2.CH_2 \end{array}$ . Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123—124° (WALLACH, B. 29, 2964).

#### 2. Oxime $C_{12}H_{19}ON$ .

1) **Xylitonoxim**. Helles Oel.  $Kp_{14}$ : 162—164° (KERP, MÜLLER, A. 299, 229).

2) **Bicyclomethylpentenmethylpentanoxim**  $(CH_3)_4C_4H_7 : C : C \begin{array}{l} \diagup C_5H_7(CH_3) \\ \diagdown C(N.OH) \end{array}$ .  
 Krystalle. Schmelzp.: 94° (WALLACH, B. 29, 2965).

3. **Bicyclomethylhexenmethylhexanoxim**  $C_{14}H_{21}ON =$   
 $(CH_3)_3C_5H_9 : C : C \begin{array}{l} \diagup C_4H_7(CH_3) \\ \diagdown C(N.OH) \end{array}$ .  
 Schmelzp.: 152° (WALLACH, B. 29, 1596; 32, 3338 Anm.).

D. \* Derivate der Ketone  $C_nH_{2n-2}O_2$  (S. 1033—1034).

I. \* Diacetyldioxim, Dimethylglyoxim  $C_4H_8O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & C \cdot CH_3 \\ & \text{N.OH} & \text{OH.N} \end{matrix}$  (S. 1033).

B. {Aus 3,3-Dichlorbutanon  $CH_3CO.CCl_2.CH_3$  und  $NH_3O$  (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 830; FAWORSKY, DESBOUT, *J. pr.* [2] 51, 530). Beim Behandeln von Dimethylglyoximhydroxyd (s. u.) mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure (RIMINI, *G.* 25 II, 267). — Glänzende, spießige Krystalle. Schmelzp.: 234° (WOLFF, *A.* 288, 27). Beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf 160° entsteht Dimethylfuran  $C_4H_6ON_2$  (s. u.).

Diacetylderivat. Schmelzp.: 111° (W.).

Anhydrid, Dimethylfuran  $C_4H_6ON_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & C \cdot CH_3 \\ & \text{N.O.N} & \end{matrix}$  s. *Hptw. Bd. IV, S. 518*

und *Spl. daz.*

Dimethylglyoximhydroxyd  $C_4H_8O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C : NO \\ | \\ CH_3 \cdot C : NO \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen von 7 g  $NO_2$  in die Lösung von 14,5 g Dimethylglyoxim (s. o.) in 200 g absolutem Aether (SCHOLL, *B.* 23, 3499). — Flüssig.  $Kp_{726}$ : 222—223° (i. D.);  $Kp_{14}$ : 106,5—107,5°. Löslich bei 18° in 30 Thln. Wasser. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entsteht Dimethylglyoxim.

2. \* Derivate der Ketone  $C_5H_8O_2$  (S. 1033).

1) \* *Derivate des Acetylacetons*. a) *Monoxim, Pentanon(2)-Oxim(4)*  $C_5H_8O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$ .

\*Verbindung  $C_5H_7ON$ , Dimethylisoxazol  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C : CH \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ O \quad N \end{matrix}$  (S. 1033, Z. 19 v. u.).

B. Beim Kochen von 2-Amino-Penten(2)-on(4) (Hptw. Bd. I, S. 1016, Z. 6. v. u.), gelöst in Alkohol, mit  $NH_3O.HCl$  und Natriumacetat (A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 780).

b) \* *Acetylacetondioxim, Pentandioxim(2,4)*  $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$  (S. 1033, Z. 14 v. u.). *Darst.* Durch Eintragen von 100 g Acetylacetone in eine Lösung von 207 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 g Wasser, welche mit 208,5 g  $K_2CO_3$  neutralisirt ist (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 550; 32, 1192). — Liefert bei der Reduktion mit Na + Alkohol das labile, mit Na-Amalgam + Essigsäure das stabile Diaminopentan.

Dithiodiacetylacetondioxim-Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2 = \left[ \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & C \cdot S \\ & \text{N.O.C} & \text{C} \cdot CH_3 \end{matrix} \right]_2$ . Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 77—78° (MAGNANI, *G.* 23 II, 417).

2) *Methyläthylglyoxim, Pentandioxim(2,3)*  $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot C_2H_5$  s. *Hptw. Bd. I, S. 972* und *Spl. Bd. I, S. 493*.

3. \* Derivate der Ketone  $C_6H_{10}O_2$  (S. 1033).

2) *Derivate des Hexandions(2,3)*. a) *Monoxim, Hexanon(2)-Oxim(3)*  $CH_3 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot C_3H_7 = \text{Isonitrosomethylbutylketon}$  s. *Hptw. Bd. I, S. 998* und *Spl. Bd. I, S. 510*.

b) *Dioxim*  $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot C_3H_7$  s. *Methylpropylglyoxim Hptw. Bd. I, S. 972* und *Spl. Bd. I, S. 493*.

3) *Acetylisobutyryldioxim, 2-Methyl-Pentandioxim(3,4)*  $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isonitrosoäthylisopropylketon und Hydroxylamin (PONZIO, *G.* 27 I, 274). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155—158°. Unlöslich in Benzol (FILETI, P., *J. pr.* [2] 55, 197).

4. \* Derivate der Ketone  $C_7H_{12}O_2$  (S. 1033).

1) \* *Methylisobutyldiketondioxim, Acetylisovaleryldioxim, 2-Methylhexandioxim(4,5)*  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 1033). Schmelzp.: 170—172° (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 199).

2) *Propionylbutyryldioxim, Heptandioxim(3,4)*  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei 20-stdg. Erwärmen auf 100° von 4,4-Dichlorheptanon(3) mit  $NH_3O.HCl$  und  $Na_2CO_3$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 560). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hiermit identisch(?) das Product, welches durch Oximierung des Heptandions(3,4) (S. 533) gewonnen wird. — Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, sehr wenig in Wasser, Benzol und Ligroin. Liefert durch Destillation mit 20%iger Schwefelsäure das Heptandion(3,4) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 194).

**5. \* Derivate der Ketone**  $C_6H_{14}O_2$  (S. 1033).

1) \* *Derivate des 2-Methylheptandions(5,6)* (S. 1033).

\* **2-Methylheptandioxim(5,6)**, Acetylisocaproxyldioxim  $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C:(NOH).C:(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$  (S. 1034, Z. 1 c. o.). Schmelzp.: 177—178° (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 266).

2) **Oktandioxim(2,3)**, Acetylcaproxyldioxim  $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3.C:(N.OH).C:(N.OH).C_5H_{11}$ . Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 244). Schmelzp.: 167—169° (F., P., *G.* **28** II, 265).

3) **Oktandioxim(3,4)**, Propionylvaleryldioxim  $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_5.C:(N.OH).C:(N.OH).(CH_2)_3.CH_3$ . Schmelzp.: ca. 139—141° (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 264).

4) **2-Methylheptandioxim(3,6)**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.C:(N.OH).CH_2.CH_2.C:(N.OH).CH_3$ . Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 434).

**6. \* Derivate der Ketone**  $C_9H_{16}O_2$  (S. 1034).

2) **2-Methyloktandioxim(6,7)**, Acetyl-Isoamylacetyl-Dioxim  $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3.C:(NOH).C:(NOH).CH_2.CH_2.C_6H_5.CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isonitrosoäthylisohexylketon und Hydroxylamin (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 268; P., DE GASPARI, *G.* **28** II, 278). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170°.

**7. \* Derivate der Ketone**  $C_{11}H_{20}O_2$  (S. 1034).

2) *Derivate des Undekandions(2,3)*. a) **Monoxim**  $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3.CO.C:(N.OH).C_8H_{17}$ . B. Beim Eintröpfeln von 3,4 g Isoamylnitrit in ein Gemisch aus 5 g Methyl-nonylketon und 2 ccm rauchender Salzsäure (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 294). Bei 24-stdg. Kochen des Dioxims (s. u.) mit Schwefelsäure von 15% (F., P.). — Glasglänzende Nadeln oder perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—58°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 20% auf 300° in Essigsäure,  $NH_3$  und Nonansäure.

b) **Dioxim**  $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3.C:(N.OH).C:(N.OH).C_8H_{17}$ . B. Aus Undekandion(2,3) (S. 534) und überschüssigem  $NH_3O$  (FILETI, PONZIO, *G.* **24** II, 293). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**9. Acetylpalmyldioxim**  $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3.C:(NOH).C:(NOH).(CH_2)_{14}.CH_3$ . B. Aus dem Isonitrosoäthylpentadekylketon durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von NaOH (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 472). — Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°. Löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

**10. Acetylstearyldioxim**  $C_{20}H_{40}O_2N_2 = CH_3.C:(NOH).C:(NOH).(CH_2)_{16}.CH_3$ . B. Aus dem Isonitrosoäthylheptadekylketon durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 475). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. Löslich in organischen Solventien, ausser in Petroleumäther.

**E. \* Derivate der Ketone**  $C_nH_{2n-4}O_2$  und Triketone (S. 1034).

**I. \* Derivate der Ketone**  $C_5H_6O_2$  (S. 1034).

2) **1,2-Diketopentamethylendioxim, Cyclopentandioxim(1,2)**  $C_5H_8O_2N_2 = CH_2.C:(NOH).C:(NOH).CH_2.C:(NOH).CH_2.C:(NOH).CH_2$ . B. Aus 1,2-Diketopentamethylen (S. 534) und Hydroxylamin (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472). — Farblose Krystalle aus viel Wasser. Schmelzp.: ca. 210° unter Zersetzung. Schwer löslich.

2. \* Derivate der Ketone C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (S. 1034).

3) *Cyclohexandioxim (1, 3)* CH<sub>2</sub> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \\ \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \end{array} \text{CH}\_2 s. *Hptw. Bd. II, S. 906 und Spl. dazu unter Dihydroresorcindioxim.*

2a. Hydroresorcindioxim, 1-Methyl-Cyclohexandioxim (3, 5) C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =

CH<sub>2</sub> <math display="block">\begin{array}{c} \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}\_2 \\ \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}\_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}\_3. \text{ Glänzende Prismen aus Wasser. Nadeln aus Weingeist. Schmelzpt.: 155—157}^\circ \text{ (VORLÄNDER, KALKOW, B. 30, 1802); 155}^\circ \text{ (KNOEVENAGEL, A. 289, 172). Schwer löslich in kaltem Wasser.}

## 2 b. Dimethylhydroresorcindioxim, 1, 1-Dimethyl-Cyclohexandioxim (3, 5)

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \\ \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \end{array} \text{CH}\_2 + 2\text{H}\_2\text{O}. \text{ Flache Prismen (aus Alkohol). Das im Vacuum entwässerte Dioxim schmilzt bei 176}^\circ \text{ (VORLÄNDER, ERIG, A. 294, 316).}

2c. 1-Methyl-4-Aethanoylcyclohexanon(2)-Dioxim C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =

CH<sub>3</sub> · CH <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2 \text{---} \text{CH}\_2 \\ \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}\_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}\_3.

*α-Modification.* Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzpt.: 197—198° (TIE-MANN, SEMMLER, B. 28, 2147). Schwer löslich.

*β-Modification.* Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzpt.: 175—176° (TIE-MANN, SEMMLER). Leichter löslich als die *α*-Modification.

2d. Derivate der Ketone C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

1) *Derivate des 2-Methylnonen(2)-dions(6, 8)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C : CH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>3</sub>. a) *Anhydrid des Monoxims* C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON = <math display="block">\begin{array}{c} (\text{CH}\_3)\_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}\_2 \cdot \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}\_3 \\ \text{N} \quad \text{O} \end{array}

B. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylmethylheptonon (S. 537) (BARBIER, LESER, *Bt.* [3] 17, 749). — Kp<sub>14</sub>: 118—119°.

b) *Dioxim, Acetylmethylheptonendioxim* C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C : CH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · C(N.OH) · CH<sub>2</sub> · C(N.OH) · CH<sub>3</sub>. Weisse Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 109—110° (B., L.).

2) *Dioxim des 1-Methyl-3-Methopropanoyl-Cyclopentanons(4)* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> · CH <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \\ \text{CH}\_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}\_3)\_2 \end{array} \text{Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 144}^\circ \text{ (BAEYER, OEHLER, B. 29, 29).}

4. *Diacetylacetonendioxim* C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O(N.OH)<sub>2</sub>. B. Bei längerem Stehen unter Umschütteln von Diacetylacetonbaryum (S. 541) und gepulvertem NH<sub>3</sub>O.HCl, suspendiert in Aether (FEIST, BELART, B. 28, 1820). — Nadelchen. Schmelzpt.: 68,5°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether. Zerfällt bei 120° in Wasser und das Anhydrid C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (s. u.).

Anhydrid C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}\_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}\_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}\_3 \\ \parallel \quad \diagdown \quad \diagup \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \text{---} \text{N} \end{array} \text{ (?)}. \text{ B. Bei 4-tägigem Stehen von}

Diacetylaceton mit festem NH<sub>3</sub>O.HCl und Alkohol (FEIST, BELART). Beim Erhitzen von Diacetylacetonendioxim auf 120—125° (F., B.). Beim Fällen der alkoholischen Lösung von Diacetylacetonendioxim mit Natronlauge (F., B.). — Gelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 242,5° (unter Verpuffung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

5. Derivate des 1-Methyl-Cyclohexantrions (2, 3, 4) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>.

a) *Dioxim, 1-Methyl-Cyclohexanon(3)-Dioxim(2, 4), 2, 4-Diisonitrosomethyl-Cyclohexanon(3)* C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> · CH <math display="block">\begin{array}{c} \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}\_2 \text{---} \text{CH}\_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{N.OH}. \text{ B. Entsteht neben Bisnitrosopulegon (Hptw. Bd. III, S. 510) aus Pulegon, Isoamylnitrit und conc. Salzsäure (+ Ligroin) (BAEYER, PRENTICE, B. 29, 1083). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190}^\circ. \text{ Löslich in heissem Wasser.}

Diacetat C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Strohfärbene Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub> + Ligroin). Schmelzpt.: 125—130° (BAEYER, PRENTICE, B. 29, 1083). Leicht löslich in Alkohol und CHCl<sub>3</sub>, unlöslich in Ligroin.

b) Anhydrid des Trioxims, Triisonitrosomethylcyclohexananhydrid  $C_7H_9O_2N_3$

N. O. N  
.. ..  
=  $CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} C \\ | \\ CH_2 \end{array} \right. \left. \begin{array}{c} C \\ | \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C : N.OH.$  B. Aus Diisonitroso-Methylcyclohexanon (S. 560) und  $NH_3O$  (BAEYER, PRENTICE, B. 29, 1083). — Lange Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzpt.: 128—129° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin.

Acetat  $C_9H_{11}O_3N_3 = C_7H_9N_3O_2 \cdot C_2H_3O$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 139—140° (B., P.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin.

## XXXII. \*Zuckerarten und Kohlehydrate (S. 1034—1110).

\* Literatur: TOLLENS, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl. (Breslau, 1898). — v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 2. Aufl. (Braunschweig, 1895). — MAQUENNE, Les sucres et leurs principaux dérivés (Paris, 1900).

Ueber Synthesen in der Zuckergruppe s. E. FISCHER, 23, 2114; 27, 3189.

Zur Reindarstellung und Trennung von Zuckerarten kann zweckmässig die Combination mit  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) zu Benzylphenylhydrazonen und die Spaltung der letzteren mit Formaldehydlösung dienen (RUFF, OLLENDORFF, B. 32, 3234).

1) \* Verhalten gegen polarisirtes Licht (S. 1034). Mehrere Zuckerarten zeigen die Erscheinung der „Multirotation“ oder „Mutarotation“; d. h. das Drehungsvermögen ihrer frisch bereiteten Lösung erfährt beim Stehen der Lösung eine Zunahme oder Abnahme, bis nach einiger Zeit ein constant bleibender Werth erreicht ist. Näheres hierüber s. in LANDOLT'S „Optisches Drehungsvermögen“ (2. Aufl., Braunschweig, 1898), S. 229 ff. Der Uebergang der multirotirenden Lösung in die optisch stabile Lösung ist von thermischen Erscheinungen begleitet (BROWN, PICKERING, Soc. 71, 756). Vgl. über die Mutarotation auch LOWRY, Soc. 75, 212. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Kohlehydrate vgl.: BROWN, MORRIS, MILLAR, Soc. 71, 84.

4) \* Verhalten gegen verdünnte Säuren (S. 1035). Quantitative Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten durch Säuren, besonders über die Bildung von Kohlen-säure s.: BERTHELOT, ANDRÉ, A. ch. [7] 11, 150.

4a) Verhalten gegen Bromwasserstoff. Die Keto-hexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trockenem Aether innerhalb höchstens einer Stunde eine intensive Purpurfärbung, welche von der Bildung von  $\omega$ -Brommethyl-Furfurol herrührt. Aldo-hexosen geben hierbei eine Rothfärbung, welche aber bei weitem nicht so intensiv ist, erst bei längerem Stehen (FENTON, GOSTLING, Soc. 73, 556; 75, 423).

5) \* Verhalten gegen conc. Salpetersäure (S. 1035). Löst man die Zucker in auf 0° abgekühlter Salpetersäure der D: 1,52 und lässt zu der durch Eiswasser gekühlten Lösung conc. Schwefelsäure der D: 1,84 zutropfen, so entstehen meist gut krystallisirende Salpetersäureester, und zwar tritt die  $NO_2$ -Gruppe gewöhnlich in jede der vorhandenen OH-Gruppen ein (WILL, LENZE, B. 31, 68).

S. 1035, Z. 12 v. u.: „Mannit“ ist zu streichen.

S. 1035, Z. 10 v. u.: „Sorbin“ ist zu streichen.

S. 1035, Z. 9 v. u.: „Lävulin“ und „Lävulose“ ist zu streichen.

8) \* Verhalten gegen Hefe (Gährung) (S. 1036). Beziehungen zwischen Configuration und alkoholischer Gährung der Monosaccharide vgl.: E. FISCHER, H. 26, 60.

Die „Schimmelpilzgährung“ ist nach den mit *Mucor racemosus* angestellten Versuchen eine der Hefegährung analog verlaufende, da dabei das Verhältniss der erzeugten Mengen Glycerin und Bernsteinsäure zum Alkohol das gleiche ist, wie bei der letzteren (EMMERLING, B. 30, 454).

Alkoholische Gährung ohne Hefezellen. Aus Hefe durch Pressung bei 400 bis 500 Atmosphären hergestellter Saft zersetzt conc. Zuckerlösungen unter Entwicklung von  $CO_2$  und Bildung von Alkohol (BUCHNER, B. 30, 117). Maltose, Saccharose, d-Glykose und d-Fruktose werden gleich rasch vergohren, Raffinose langsamer, noch träger d-Galactose und Glykogen. Nicht vergohren werden Lactose und l-Arabinose, sowie Mannitlösung (BUCHNER, RAPP, B. 31, 1090; 32, 2091). — Ueber die Darstellung des Presssaftes s.: BUCHNER, B. 30, 2670; B., R., B. 32, 2086. — Der Presssaft der Hefe wird, im Eischrank aufbewahrt, nach zwei Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur schon nach etwa einem Tage unwirksam (B., B. 30, 1110). Dagegen lässt er sich, ohne an Gährungsvermögen wesentlich einzubüssen, zur Trockne bringen, wenn man im Vacuum rasch bei 20—25°

zur Syrupsconsistenz eindickt, dann auf Glasplatten streicht und bei 35° im Vacuum oder auch an der Luft weiter trocknet (BUCHNER, RAPP, B. 31, 1531). Das so hergestellte Präparat behält die Gährwirkung 5 Monate lang bei. Die Gährwirkung des Hefepresssaftes wird durch relativ starke Zusätze von Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid; Natriumazoidim und Toluol nicht beeinträchtigt (B., R., B. 31, 1087). Zusatz von Rohrzucker oder Traubenzucker bis zur 50%igen Lösung vermindert zwar die Gährkraft, hebt sie aber nicht auf (B., B. 30, 2672). Zusatz von Blausäure verhindert die Wirkung, welche aber nach Durchleiten von Luft wieder erscheint; dagegen wird dieselbe schon durch 0,55% Ammoniumfluorid unterdrückt (B., R., B. 31, 1087). Ueber den Einfluss von Alkaliarsenit auf die Gährwirkung vgl.: B., R., B. 31, 215, 1089; 32, 2092. Filtration (durch Filtrirkerzen) vermindert die Wirksamkeit des Presssaftes stark. Durch Pergamentpapier diffundirt das die Gährung bewirkende Agens, wenn überhaupt, jedenfalls sehr langsam (B., R., B. 31, 209). Durch Fällung des Hefepresssaftes mit Alkohol bezw. Alkohol-Aether erhält man Niederschläge, welche — in Wasser unter Zusatz von Glycerin gelöst — Lösungen ergeben, die — auch nach dem Filtriren — die ursprüngliche Gährkraft des angewandten Presssaftes zeigen (ALBERT, B., B. 32, 266, 971).

Das Wirksame im Presssaft ist nicht etwa darin vorhandenes lebendes Protoplasma, da die Wirkung bei Gegenwart von Antiseptics fortdauert, sondern eine enzymähnliche chemische Substanz (Zymase), die zwischen dem lebenden Hefenplasma und dem Invertin hinsichtlich der Resistenz gegen Hitze steht (B., B. 30, 1110). Nach NEUMEISTER (B. 30, 2964) ist vielleicht die Wirkung des Hefepresssaftes nicht auf eine einzelne Substanz, sondern auf mehrere und verschiedenartige Proteinstoffe zu beziehen, welche auch nach ihrer Entfernung aus der lebenden Zelle in der ihnen im Protoplasma eigenthümlichen Wechselwirkung verharren.

Ueber die alkoholische Gährung ohne Hefezellen s. auch: BUCHNER, B. 31, 568 (Zusammenfassende Darstellung). ferner STAVENHAGEN, B. 30, 2422, 2963; MARIE v. MANASSEIN, B. 30, 3061; SCHUNCK, B. 31, 309; WILL, C. 1898 II, 439; LANGE, C. 1898 II, 548; ABELES, B. 31, 2261.

9) \*Verhalten gegen Aldehyde und Ketone (S. 1036). In Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff vereinigen sich Zuckerarten mit Ketonen zu gut kristallisirbaren Verbindungen, welche durch Erwärmen mit wässerigen Säuren sehr leicht wieder in die Componenten gespalten werden (E. FISCHER, B. 28, 1146).

10) Verhalten gegen Alkohole und Mercaptane. In Gegenwart von Chlorwasserstoff treten die Zuckerarten mit Alkoholen zu „Alkohol-Glykosiden“ zusammen, welche aus 1 Mol. Zucker + 1 Mol. Alkohol unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstehen und beim Kochen mit Säuren wieder in die Componenten gespalten werden (E. FISCHER, B. 26, 2400; 28, 1145). Mit Mercaptanen entstehen Producte, welche ihrer Zusammensetzung nach den Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde entsprechen, z. B.  $C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5SH = C_6H_{12}O_6(S_2C_2H_5)_2 + H_2O$  (E. FISCHER, B. 27, 673; LAWRENCE, B. 29, 547); durch Kochen mit verdünnten Säuren werden sie allmählich in ihre Componenten zerlegt.

Nachweis der Kohlehydrate, welche selbst Aldosen sind oder durch starke Salzsäure in solche verwandelt werden. Man versetzt 2 ccm der verdünnten, wässerigen Lösung der zu prüfenden Substanz mit 0,2 g Resorcin und leitet unter Kühlung HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit einigen Tropfen FEHLING'scher Lösung; es entsteht eine charakteristische, rothviolette Färbung (E. FISCHER, JENNINGS, B. 27, 1360).

Bestimmung von Aldosen. Von Borax-Jodlösung werden Aldosen leicht unter Bildung von Aldonsäuren oxydirt; man kann durch Messung des verbrauchten Jodes die Aldosen daher quantitativ bestimmen. Fructose und Sorbose werden unter den gleichen Bedingungen von der Lösung fast gar nicht angegriffen (ROMLIN, Fr. 36, 349).

Ueber Bezeichnung der Configuration siehe: E. FISCHER, B. 27, 3222; LESPIEAU, Bl. [3] 13, 105.

## A. \*Tetrosen und Pentosen (S. 1036—1038).

Als „Pentosane“ bezeichnet man die in vegetabilischen Producten sehr verbreiteten, complexen Kohlehydrate, welche bei der hydrolytischen Spaltung Pentosen liefern. Näheres über ihre Verbreitung, ihre Bestimmungsmethoden und Eigenschaften vgl. in TOLLENS, Handbuch der Kohlenhydrate, Band II (Breslau 1895), S. 199—204 (Literatur: S. 386). Vgl. ferner: DE CHALMOT, Am. 15, 21, 276; 16, 218, 589; TOLLENS, Journal für Landwirtschaft 44, 171. Gehalt an Pentosen in Nahrungsmitteln: TOLLENS, GLAUBITZ, C. 1897 I, 613; DÜRING, C. 1897 I, 614; HEHNER, SKERTCHLY, C. 1899 II, 486. —

Vorkommen im Weizen: SHERMAN, *C.* 1897 I, 1020. Gehalt der Baumstämme an Pentosanen: STONER, *C.* 1897 II, 902. Vorkommen im Torf und Humus: v. FELLITZEN, TOLLENS, *B.* 30, 2571. Nachweis von geringen Mengen in einer Braunkohle: COUNCLER, *Ch. Z.* 21, 2. Ein lösliches Pentosan (Arabon) scheint in den gewöhnlichen Diastase-Präparaten enthalten zu sein (WROBLEWSKI, *B.* 30, 2291). Ueber Nachweis und Vorkommen von *Pentosan* im Harn siehe: SALKOWSKI, *H.* 27, 514. Pentosen entstehen aus Nucleoalbuminen des Pankreas, der Leber, des Thymus, der Thyreoidea, der Milz, Hirnssubstanz, durch Kochen derselben mit 2–3%iger Salzsäure (BLUMENTHAL, *C.* 1897 I, 938).

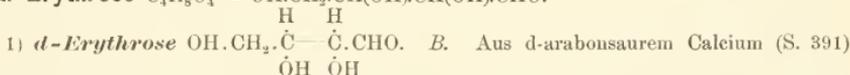
{*Bestimmung der Pentosen:* Man führt die Pentosen durch Destillieren mit Salzsäure (D: 1,06) in Furfurof über und bestimmt dieses durch Phenylhydrazin (STONE, *B.* 24, 3019; Verfahren von TOLLENS} u. A., {*B.* 24, 3577; 25, 2915; } *Am.* 16, 218) oder durch Phloroglucin. Näheres s. unter Furfurof, Hptw. Bd. III, S. 721 und Spl. dazu. — Nach WARNER (*R.* 17, 377) scheinen Hexosane bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure auch kleine Mengen von Furfurof zu liefern.

Auch „*Methylpentosane*“ finden sich in vielen Naturproducten; ihre Gegenwart wird durch das Entstehen von Methylfurfurof (Hptw. Bd. III, S. 726 u. Spl. dazu) beim Destillieren mit verdünnter Salzsäure erkannt (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 132, 143; vgl. VOTOCER, *C.* 1899 I, 642).

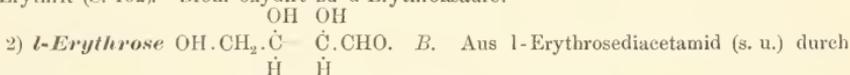
Pentosen (Xylose und Arabinose) werden bei Gegenwart von Hexosen durch Hefefähigkeit nicht angegriffen, werden aber, ohne Alkohol oder CO<sub>2</sub> zu liefern, bei Abwesenheit von Hexosen durch die Hefezellen assimiliert (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* 71, 1008).

Verhalten der Pentosen im Organismus: VORR, *C.* 1897 II, 867.

**fa. Erythrose** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = OH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH(OH).CHO.



durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von Ferriacetat. Der durch Alkohol isolirte Rohsyrup wird in das Benzylphenylhydrazon umgewandelt und dieses durch Formaldehydlösung gespalten (RUFF, *B.* 32, 3674). — Nicht krystallisiert erhalten. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> in wässriger Lösung (c = 11,03) anfangs: +1°, nach 3 Tagen: –14,5°. Wird durch verdünnte Säuren zersetzt. Reducirt kalte FEHLING'sche Lösung langsam. Natriumamalgam reducirt zu i-Erythrit (S. 102). Brom oxydirt zu d-Erythronsäure.



sehr verdünnte Schwefelsäure (WOHL, *B.* 32, 3669). — Syrup von süßem Geschmack. [α]<sub>D</sub>: ca. +32,7°.

1-Triacetylerythrose C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.CH(O.CO.CH<sub>3</sub>).CH(O.CO.CH<sub>3</sub>).CHO. *B.* Aus l-Tetraacetylarabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu) in Methylalkohol durch vorsichtige Behandlung mit Ag<sub>2</sub>O bei höchstens 35° in geringer Ausbeute (W.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. In den gewöhnlichen Mitteln und heissem Wasser leicht löslich. Schmeckt schwach bitter. Reducirt warme FEHLING'sche Lösung. Wird von Alkalien und Säuren schnell zersetzt.

1-Dierythroseimid C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N = [CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH(OH).CH—] NH. *B.* Aus l-Erythrose durch Ammoniumcarbonat beim Eindampfen der Lösung (W.). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Schmeckt süß. [α]<sub>D</sub>: +136,3° (Endwerth; c = 1,3). Reagirt schwach alkalisch. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam, schnell durch Alkalien. Reducirt warme FEHLING'sche Lösung.

1-Erythrosediacetamid C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. *B.* Aus l-Tetraacetylarabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu) in Alkohol bei längerem Stehen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung (W.). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. [α]<sub>D</sub>: –7,9° (c = 2,5). In Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Schmeckt schwach süß. Schr verdünnte Schwefelsäure spaltet l-Erythrose ab.

**fb. Methyltetrose** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = CHO.Ċ—Ċ.CH(OH).CH<sub>3</sub>. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen

von 1 Thl. Methyltetrosediacetamid (S. 564) mit 5 Thln. Salzsäure von 5% (E. FISCHER, *B.* 29, 1381). Beim Erwärmen bis zur Lösung von Tetraacetylramnonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1480) mit Salzsäure von 5% (F.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> Weinsäure.

Methyltetrosediacetamid  $C_9H_{18}O_5N_2$ . *B.* Aus Tetracytylrrhamnosäurenitril und ammoniakalischer  $Ag_2O$ -Lösung (FISCHER, *B.* 29, 1381). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 196—200° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in heissem, absoluten Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Acetamid und Methyltetrose.

## 2. \*Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (S. 1036—1037).

a) \**l*-Arabinose (S. 1036)  $OH \cdot CH_2 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CHO$ . *B.* Bei der Hydrolyse des

Pectins aus dem Ezian mittels Schwefelsäure (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* 1898 II, 537). Durch Hydrolyse gewisser Tragantensorten (neben Fucose, S. 582) (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 134). — Löslich in 2,18 Thln. Wasser von 0°, 1,685 Thln. Wasser von 10°, 238,3 Thln. 90%igem Alkohol von 9° (RUFF, *B.* 32, 555). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz Arabinoson (S. 565) (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 790). Beim Erhitzen von Arabinose mit Wasser auf 200° entsteht reichlich Furfurol, jedoch noch nicht bei vorsichtigem Destillieren bei 100°. Bei der Einwirkung von Säuren auf Arabinose entstehen Furfurol, Humussäure und Kohlensäure: Furfurol beim Destillieren, Humussäure hauptsächlich beim Erhitzen in geschlossenen Gefäße, Kohlensäure bei langsamer Destillation (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] II, 175). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Milchsäure (ARAKI, *H.* 19, 463). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Arabinosediaceon (s. u.). Bei längerem Stehen mit einer Lösung von  $NH_3$  in Holzgeist und Zusatz von Aether entsteht eine Verbindung  $C_5H_{11}O_4N$  (schmilzt bei 124°, unter Bräunung; für eine 10%ige Lösung ist  $[\alpha]_D$ : 83°) (LOBRY DE BRUYX, LEENT, *R.* 14, 145). Arabinose giebt bei Einwirkung des Sorbosebacteriums *l*-Arabonsäure (S. 391) (BERTRAND, *C. r.* 127, 728). — *Trennung* der Arabinose von Xylose, Glykose und Galactose mittels des Benzylphenylhydrazons: RUFF, OLLENDORF, *B.* 32, 3236. — *Nachweis der Arabinose*: Durch eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. p-Bromphenylhydrazin, 3,5 Thln. Essigsäure von 50% und 12 Thln. Wasser (E. FISCHER, *B.* 27, 2491).

$\beta$ -Arabinose. *B.* Man löst 1 Thl. Arabinose in 1 Thl. kochendem Wasser und fällt nach dem Erkalten durch 20 Thle. absoluten Alkohol (TANRET, *Bl.* [3] 15, 201). —  $[\alpha]_D$ : 104—105°. Beim Verdunsten der heissen Lösung scheidet sich  $\alpha$ -Arabinose aus.

Methylarabinosid  $C_6H_{12}O_5 = C_5H_9O_5 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Arabinose mit 4 Thln. Holzgeist (mit 0,25% HCl), analog dem  $\alpha$ -Methyl-d-Glykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 26, 2407; 28, 1156). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169—171°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Aethylarabinosid  $C_7H_{14}O_5 = C_5H_9O_5 \cdot C_2H_5$ . *B.* Wie bei Methylarabinosid (FISCHER, *B.* 26, 2408). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 132—135°. Leicht löslich in Wasser und heissem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Arabinosediaceon  $C_{11}H_{18}O_5 = \overset{O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O}{\underset{|}{CH_2}} \cdot \overset{O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O}{\underset{|}{CH}} \cdot \overset{O}{\underset{|}{CH}} \cdot \overset{O}{\underset{|}{CH}} \cdot \overset{O}{\underset{|}{CH}} (?)$ . *B.* Bei 20-stgd.

Schütteln von 1 Thl. gepulverter Arabinose mit 20 Thln. wasserfreiem Aceton (mit 0,5% HCl) (E. FISCHER, *B.* 28, 1163). Man entfernt HCl durch  $Ag_2CO_3$ , dampft die filtrirte Lösung ein und extrahirt den Rückstand mit 10 Thln. Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in 3 Thln. Alkohol bei 30° gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. — Nadeln. Schmelzp.: 41,5—43°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die wässrige Lösung ( $c = 2,4$ ;  $t = 20^\circ$ ) ist  $[\alpha]_D$ : + 5,4°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in warmem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure von 0,1% in Arabinose und Aceton.

Arabinosetetranitrat  $C_5H_6O_{13}N_4 = C_5H_6O_5(NO_2)_4$ . *B.* Beim Eintropfen von conc. Schwefelsäure in die Lösung der Arabinose in conc. Salpetersäure bei 0° (WILL, LENZE, *B.* 31, 72). — Farblose, monokline (TENNE) Krystalle. Schmelzp.: 85°. Zersetzt sich bei 120°. Bei längerem Erwärmen auf 50° wenig beständig. In Alkoholen ziemlich leicht löslich. Die Drehung der Lösungen verringert sich beim längeren Aufbewahren derselben.  $[\alpha]_D^{20}$  (in 4,4%iger alkoholischer Lösung): — 101,3°, nach 20 Stunden: — 90°. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen.

Tetraacetyl-arabinose  $C_{13}H_{18}O_9 = C_5H_6O_5(C_2H_3O_2)_4$ . Syrup. Erstarrt im Kältemischung und schmilzt bei — 7,6° (STONE, *Am.* 15, 655).  $[\alpha]_D$ : + 26,39°.

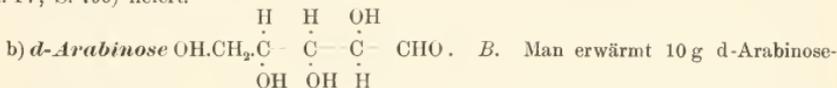
**Arabinoseäthylmercaptal**  $C_9H_{20}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4(S.C_2H_5)_2$ . *B.* Wie bei Glykose-äthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 27, 677). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124° bis 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Arabinosetrimethylenmercaptal**  $C_8H_{16}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4:S_2:C_3H_6$  (bei 100°). *B.* Wie Glykosetrimethylenmercaptal (S. 573) (LAWRENCE, *B.* 29, 551). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

**Arabinosealdazin**  $C_{10}H_{20}O_8N_2 = [CH_2(OH)(CH.OH)]_3.CH:N-$ . *B.* Analog dem Glykosealdazin (S. 571) (DAVIDS, *B.* 29, 2309). Sehr ähnlich dem Glykosealdazin.

**Arabinoseoxim**  $C_5H_{11}O_5N = C_5H_{10}O_4:N.OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und überschüssigem alkoholischem Hydroxylamin (Ausbeute 96%) (WOHL, *B.* 32, 3667). — Krystalle. Schmelzpunkt: 132—133° (W., *B.* 26, 172); 138—139° (RUFF, *B.* 31, 1577). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Zeigt Multirotation. Endwerth  $[\alpha]_D^{20}$ : +13,31° in 8%iger conc. Lösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tetraacetyl-arabonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1480 u. Spl. dazu).

**l-Arabinoson**  $C_5H_8O_5 = CH_2(OH).[CH(OH)]_2.CO.CHO$ . *B.* Durch Oxydation von Arabinose mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 791) erhält man eine Lösung, welche mit Phenylhydrazin schon in der Kälte Arabinosazon (Hptw. Bd. IV, S. 790) liefert.



Diacetamid (s. u.) 15 Minuten lang mit 50 ccm sechsfach-normaler Schwefelsäure auf 100° (WOHL, *B.* 26, 739). Bei der Oxydation von d-glykosaurem Calcium (S. 424) mit basischem Ferriacetat +  $H_2O_2$  im Sonnenlicht oder mittels Brom bei Gegenwart von Bleicarbonat (RUFF, *B.* 31, 1574). — *Darst.* Durch Oxydation von d-glykosaurem Calcium mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von basischem Ferriacetat (RUFF, *B.* 32, 553). — Lange, glänzende, rhombische (TRAUBE, *B.* 26, 741) Prismen. Schmelzpunkt: (corr.) 158,5—159,5°. Löslich in: 2,19 Thln. Wasser von 0°, 1,696 Thln. Wasser von 10°, 219,1 Thln. 90%igem Alkohol von 9°. Zeigt Multirotation;  $[\alpha]_D^{20}$  (Endwerth): —105,1° (c = 9,4523). Ist aus wässriger Lösung durch ammoniakalischen Bleisüßig fällbar.

**d-Arabinose-Diacetamid**  $C_9H_{18}O_6N_2 = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von  $Ag_2O$  (dargestellt aus 20 g  $AgNO_3$ ) in 200 ccm Ammoniak von 30% mit einer Lösung von 40 g Pentaacetyl-d-Glykosaurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1482) in 100 ccm Alkohol (WOHL, *B.* 26, 736). Man verjagt nach 2 Tagen das  $NH_3$  im warmen Luftstrom, verdünnt den Rückstand mit Wasser, entsilbert das Filtrat durch  $H_2S$ , dampft ein und fällt durch absoluten Alkohol. — Nadelchen. Schmelzpunkt: 187°. Löslich in etwa 25 Thln. heissem und 100 Thln. kaltem Alkohol von 90%. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Bei  $p = 10$  und  $t = 20^\circ$  ist  $[\alpha]_D$ : —9,5°.

**d-Arabinoseoxim**  $C_5H_{11}O_5N = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH:N.OH$ . Farblose, prismatische Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 138—139°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von HCN. Zeigt Multirotation; Endwerth  $[\alpha]_D^{20}$ : —13,23° in 8%iger wässriger Lösung (RUFF, *B.* 31, 1576).

c) **Rac. Arabinose.** *B.* Aus d- und l-Arabinose (WOHL, *B.* 26, 742). — Rhombische (TRAUBE, *B.* 26, 743) Tafeln. Harte Prismen, die, über  $P_2O_5$  getrocknet, bei 163,5° bis 164,5° (corr.) schmelzen. Löslich in: 7,37 Thln. Wasser von 0°, 5,892 Thln. Wasser von 10°, 786 Thln. 90%igem Alkohol von 9° (RUFF, *B.* 32, 554).

3. \* **Carminzucker**  $C_5H_{10}O_5$  (S. 1037) ist wohl zu streichen; vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2659.

4. \* **l-Ribose**  $C_5H_{10}O_5 = OH.CH_2.C \begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - CHO$  (S. 1037). Wird von Natrium-amalgam zu Adonit (S. 103) reducirt.

5. \* **Xylose**  $C_5H_{10}O_5$ . a) \* **l-Xylose** (S. 1037—1038)  $OH.CH_2.C \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} - C \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} - CHO$ . *B.*

Durch Hydrolyse von Chagnal gummi (neben inactiver und etwas d-Galactose) (WINTERSTEIN, *B.* 31, 1572). Durch Hydrolyse verschiedener Traganthsorten (neben Fucose, S. 582) (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 134). — *Darst.* Bei der Strohpapierfabrication wird Stroh mit Aetzalk unter Druck gekocht. Die hierbei erhaltenen Laugen liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel Xylose (STONE, TEST, *Am.* 15, 195). Durch 5-stdg. Kochen

der fein zerstoßenen und mit HCl, NH<sub>3</sub>, Alkohol und Aether gewaschenen, harten, inneren Schalen von Cocosnüssen (TROMP, DE HAAS, POLLENS. A. 286, 303). — D<sup>o</sup>: 1,535 (PIONCHON, C. r. 124, 1523). Bei 4-tägigem Stehen mit einer Lösung von NH<sub>3</sub> in Holzgeist entsteht die krystallinische Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (schmilzt bei 130<sup>o</sup> unter Zersetzung. Für eine 10% ige Lösung ist [α]<sub>D</sub>: —18<sup>o</sup> 3') (LOBRY DE BRUYN, LEENT, R. 14, 144). Lässt man conc. Schwefelsäure zu in conc. Salpetersäure gelöster Xylose bei 0<sup>o</sup> zutropfen, so bildet sich ein Oel, aus welchem sich langsam Nadeln vom Schmelzp.: 141<sup>o</sup> abscheiden, die höchst wahrscheinlich ein Tetranitrat sind; trägt man den Zucker jedoch in Salpeterschwefelsäure ein, so wird Xyloseanhydriddinitrat (s. u.) erhalten (WILL, LENZE, B. 31, 73). Xylose wird durch Sorbosebacterium zu Xylonsäure (S. 391) oxydirt (BERTRAND, C. r. 127, 124). — Nachweis: vgl. W., T., B. 33, 136 Anm.

**Methylxylosid** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub>. *α*-Derivat. B. Entsteht neben dem β-Derivat bei 40-stdg. Erhitzen auf 100<sup>o</sup> der Lösung von 1 Thl. Xylose in 10 Thln. warmem Holzgeist (mit 0,25% iger Salzsäure) (E. FISCHER, B. 28, 1157). Die von HCl durch Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> befreite Lösung wird zum Syrup verdunstet und dieser in der gleichen Menge Essigester gelöst. Nach 1-tägigem Stehen scheidet sich das β-Derivat aus und dann das α-Derivat. — Monokline, hemimorphe Nadeln (REUTER, C. 1899 II, 178). Schmelzp.: 90<sup>o</sup> bis 92<sup>o</sup>. Für die wässrige Lösung (c = 9,3; t = 20<sup>o</sup>) ist [α]<sub>D</sub>: +152,35<sup>o</sup>. Löslich in ca. 300 Thln. heissem Essigester, viel leichter in Alkohol und Aceton als das β-Derivat. Wird weder von Emulsion, noch von Hefeinfus gespalten.

*β*-Derivat. Darst. S. das α-Derivat (FISCHER, B. 28, 1157). — Fahnenartige Krystalle (aus Essigester). Dreieckige Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 156—157<sup>o</sup>. Für die wässrige Lösung (c = 9,1; t = 20<sup>o</sup>) ist [α]<sub>D</sub>: —65,85<sup>o</sup>. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Löslich in ca. 20 Thln. heissem Aceton und in ca. 100 Thln. heissem Essigester.

**Xyloseanhydriddinitrat** C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Eintragen von Xylose in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (WILL, LENZE, B. 31, 73). — An einander gereibte Kügelchen aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 75—80<sup>o</sup>.

**Tetraacetylxylose** C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 123,5—124,5<sup>o</sup> (STONE, Am. 15, 654). Schmeckt bitter. [α]<sub>D</sub>: —25,43<sup>o</sup>. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol.

b) *Inactive Xylose*. Darst. Man trägt 5 g Brom in eine Lösung von 5 g Xylit (S. 103) und 12 g kryst. Soda in 40 g Wasser von 10<sup>o</sup> ein, lässt einige Stunden stehen, übersättigt dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zerstört das Brom durch SO<sub>2</sub> (E. FISCHER, B. 27, 2487).

**6. Lyxose** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = OH.CH<sub>2</sub>.C $\begin{matrix} \text{H} & \text{OH} & \text{OH} \\ | & | & | \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & | & & | \\ \text{OH} & & \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$ .CHO. B. Xylonsäure wird durch Er-

hitzen mit Pyridin in die stereomere Lyxonsäure (S. 391) umgelagert; das Lacton der letzteren liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Lyxose (FISCHER, BROMBERG, B. 29, 581). Durch Abbau der Galactose (S. 567) über das Galactosoxim und Pentaacetylgalactonsäurenitril wird die Acetamidverbindung gewonnen, welche dann durch 2-stdg. Kochen mit 20 Thln. Normalschwefelsäure und 60 Thln. Wasser gespalten wird (WOHL, LIST, B. 30, 3105). — Syrup. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: ungefähr —11,3<sup>o</sup> in ca. 10% iger wässriger Lösung. Liefert das gleiche Osazon wie Xylose (Hptw. Bd. IV, S. 790), wird durch Bromwasser zu Lyxonsäurelacton oxydirt (W., L.). Durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Behandlung mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure (S. 437) (F., Br.).

Acetamidverbindung der Lyxose C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OH).[CH(OH)]<sub>3</sub>.CH(NH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. B. Aus Pentaacetylgalactonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1482) und Silberoxydammoniak (WOHL, LIST, B. 30, 3104). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222—226<sup>o</sup>.

**7. Antiarose** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. B. Entsteht neben Antiarigenin beim Erwärmen von Antiarin (Hptw. Bd. III, S. 570) mit Salzsäure (von 10% ) (KILLANI, C. 1896 II, 591). — Syrup. Mit Brom und Wasser entsteht das Anhydrid der Antiaronsäure (S. 393).

**8. Chinovose** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>2</sub>(CH.OH)<sub>2</sub>.CHO. B. Bei 1 1/2-stdg. Erhitzen auf 100<sup>o</sup> von 1 Thl. Aethylchinovosid (s. u.) mit 3 Thln. Schwefelsäure von 5% (E. FISCHER, LIEBERMANN, B. 26, 2418). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer in absolutem Aether. Bei der Destillation mit Salzsäure von 12% entsteht 2,5-Methylfurfural (Hptw. Bd. III, S. 726). Bräunt sich mit Alkalien. Reducirt Fehling'sche Lösung.

Aethylchinovosid s. Hptw. Bd. III, S. 575.

**9. Methylpentose**  $C_6H_{12}O_5$ . *B.* Durch Kochen eines aus Eiweiss durch Einwirkung von Alkalien entstehenden gummiartigen Kohlehydrates mit verdünnter Schwefelsäure (WEISS, *C.* 1898 II, 1210). — Schmelzp.: 91—93°. Monokline Krystalle. Dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, reducirt alkalische Cu-Lösung, giebt bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfuro. Das Osazon schmilzt bei 179—191°.

**10. Rhamnose**  $C_6H_{12}O_5$  s. *Hptw. Bd. I, S. 289 u. Spl. S. 104.*

**II. Fucose**  $C_6H_{12}O_5$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1070 u. Spl. dazu.*

## B. \* Glykosegruppe $C_6H_{12}O_6$ (S. 1038—1057).

Bezüglich der \*,Uebersicht der Zuckerarten“ (S. 1038) vgl. die Berichtigung im *Hptw. Bd. I, S. 1586*.

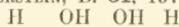
**3. \* Formose**  $C_6H_{12}O_6$  (S. 1039). Zur Geschichte vgl.: LOEW, *Ch. Z.* 21, 242, 718; E. FISCHER, *Ch. Z.* 21, 635; TOLLENS, *Ch. Z.* 21, 636. — *Darst.* 500 cem 40%ige Formalddehydlösung werden, mit 5 L. Wasser verdünnt, mit 20 g amorphen Bleihydroxyds (aus der Lösung von basischem Bleiacetat mit Kalilauge gefällt) etwa eine Stunde im siedendem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein syrupöser Rückstand, der, in einem Gemisch von  $CH_3OH + C_2H_5OH$  gelöst, durch Fällung mit Aether von Pb-Salzen befreit wird; man filtrirt die ätherische Lösung und dampft bis zur syrupösen Consistenz ein (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* 18, 309).

**5. \* Methose**  $C_6H_{12}O_6$  (S. 1040) ist gleich  $\alpha$ -Akrose (S. 1038); vgl. E. FISCHER, *B.* 23, 388.

**5a. Zucker**  $C_6H_{12}O_6$ . *B.* Aus Glykolaldehyd (S. 483) beim Erhitzen im Vacuum (FENTON, *Soc.* 71, 376). — Gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Die Lösung reducirt schnell warme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, giebt beim Erhitzen auf 140° Furfuro, wird durch Hefe nicht vergohren. Der Zucker giebt ein Hexosazon  $C_{12}H_{20}O_4N_4$  vom Schmelzp.: 168—170°. Beim Erhitzen des Zuckers im Vacuum auf 100—106° tritt Abspaltung von Wasser ein.

**6. \* Galactose**  $C_6H_{12}O_6$  (S. 1040—1041).

1) \* *Inactive Galactose* (S. 1040). *B.* Durch Hydrolyse von Chagnalgummi (neben Xylose und etwas d-Galactose) (WINTERSTEIN, *B.* 31, 1572).



3) \* *d-Galactose* (S. 1040)  $OH \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \begin{array}{c} | \\ OH \end{array} - \overset{\cdot}{C} \begin{array}{c} | \\ H \end{array} - \overset{\cdot}{C} \begin{array}{c} | \\ H \end{array} \cdot CHO$  (vgl. E. FISCHER, MORRELL,

*B.* 27, 382; WOHL, *List, B.* 30, 3101). *B.* Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, *TOLLENS, B.* 30, 2575). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 20 g Galactin mit 100 cem Schwefelsäure von 5% (RITTHAUSEN, *B.* 29, 898). Durch Hydrolyse des Carubins (S. 589) (neben d-Mannose, S. 577) (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 129, 229, 391, 614). Durch Hydrolyse des Xanthorhammins (*Hptw. Bd. III, S. 615 u. Spl. dazu*) mit verd. Säuren (neben Rhamnose, S. 104) (C. u. G. TANRET, *Bl.* [3] 21, 1066).

Schmelzp.: 170—171° (TANRET). Reduktionsvermögen für FEHLING'sche Lösung: TARULLI, CUBEDDU, *G.* 26 II, 499. Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu  $C_6H_{10}O_5 \cdot 2NH_3$  und bei Gegenwart von etwas Wasser zu  $C_6H_{13}O_5N$  (S. 568). Beim Stehen mit Aetzkalk entstehen Meta- und Para-Saccharinsäure. Bei Einwirkung von Kali oder Natron auf die Galactose entstehen Talose, Tagatose, Pseudo-Tagatose (S. 578) und Galtose (S. 568) (L. DEB RUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 16, 257, 262). Galactose liefert bei der Nitrirung zwei Pentanitrate (S. 568) (WILL, LENZE, *B.* 31, 74). Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums auf Galactose entsteht Galactonsäure (S. 424) (BERTRAND, *C. r.* 127, 730). Die Vergärung der Galactose durch Oberhefe erfolgt laugsamer als durch Unterhefe, aber ebenfalls vollständig (BAU, *Ch. Z.* 21, 188). Zur Vergärung durch Hefe vgl. auch: DIENERT, *C. r.* 128, 569, 617.

*Galactose-Modifikationen:*  $\alpha$ -Galactose. Geht beim Erwärmen der wässrigen Lösung in  $\beta$ -Galactose über. Beim Auflösen in heissem Alkohol entsteht  $\gamma$ -Galactose.  $[\alpha]_D$ : 122° (TANRET, *Bl.* [3] 15, 197).

$\beta$ -Galactose. *B.* Man löst 1 Thl.  $\alpha$ -Galactose in 2,5 Thln. heissem Wasser und fällt nach einigen Minuten durch das 8-fache Volumen absoluten Alkohols (F.).  $[\alpha]_D$ :

81,6°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 2,2 Thln. Wasser. Aus der Lösung krystallisiert allmählich  $\alpha$ -Galactose.

$\gamma$ -Galactose. *B.* Man löst in 30 g heissem Wasser 12 g Galactose und 0,03 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (mit wenig verdünnter Schwefelsäure neutralisirt), erhitzt einige Minuten lang auf dem Wasserbade und füllt nach dem Erkalten durch 240 ccm absoluten Alkohol (T.).  $[\alpha]_D^{20}$ : < 53°. Geht, in Wasser gelöst, nach 2 Stunden in  $\beta$ -Galactose über.

Ammoniakverbindungen der Galactose. Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . *B.* Bei 2-wöchentlichem Stehen von 11 g Galactose mit 100 ccm absolutem Holzgeist, der mit  $\text{NH}_3$ -Gas gesättigt ist (L. DE BRUYN, LEENT, *R.* 14, 140). — Nadelchen. Schmelztp.: 113° bis 114°, unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ .

Galactosamin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ . *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 15 g Galactose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 250 ccm alkoholischem Ammoniak (L. DE BRUYN, LEENT). — Lange Nadeln. Schmelztp.: 141° (unter Zersetzung). Für eine 10%ige Lösung ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 64,3°. Lässt sich unzersetzt aus heissem Holzgeist umkrystallisieren. Säuren bewirken Spaltung in  $\text{NH}_3$  und Galactose. Zerfällt beim Kochen mit Methylalkohol in  $\text{NH}_3$  und eine Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}$  (L. DE BRUYN, LEENT, *R.* 15, 83).

Methylgalactosid  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ -Derivat. *B.* Entsteht neben dem  $\beta$ -Derivat beim Erhitzen von Galactose mit Holzgeist (mit 0,25% HCl), analog dem  $\alpha$ -Methylglykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 28, 1154; vgl. F., BEENSCH, *B.* 26, 2481). Man schüttelt das Product mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , dampft bis zum Syrup ein und fällt mit 4 Thln. Aceton. Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt je 20 Minuten lang mit 20 Thln. Essigester ausgekocht, wobei fast nur  $\alpha$ -Derivat gelöst wird. — Rhombische (REUTER, *C.* 1899 II, 178) Krystalle (aus warmem Wasser). Schmelztp.: 111—112°. Bei  $c = 9,1$  und  $t = 20^\circ$  ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 179°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird von Emulsin nicht angegriffen (FISCHER, *B.* 28, 1429).

$\beta$ -Derivat. *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des  $\alpha$ -Derivats (s. o.) (FISCHER, *B.* 28, 1155). — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelztp.: 178—180° (corr.). Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist bei  $t = 20^\circ$  und  $c = 8,5$   $[\alpha]_D^{20}$ : + 2,6°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 25 Thln. heissem, absolutem Alkohol. Wird von Emulsin gespalten (Unterschied vom  $\alpha$ -Derivat).

Aethylgalactosid  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (bei 110°). Nadeln. Schmelztp.: 138—139° (FISCHER, BEENSCH). Für eine wässrige Lösung von 9,47% ist bei 20°  $[\alpha]_D^{20}$ : + 178,75°.

Galactoseäthylmercaptal  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 27, 677). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelztp.: 140—142°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Galactoseäthylmercaptal  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (LAWRENCE, *B.* 29, 550). — Scheidet sich aus Alkohol meist syrupförmig ab. Schmelztp.: 154°. Sehr leicht löslich in Wasser.

\* Galactosoxim  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{:NOH})$  (S. 1041). *Darst.* Aus Galactose und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (WOHL, LIST, *B.* 30, 3103). — Schmelztp.: 173—174°. Wird durch Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat in Pentaacetylgalactaen säurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1482) übergeführt

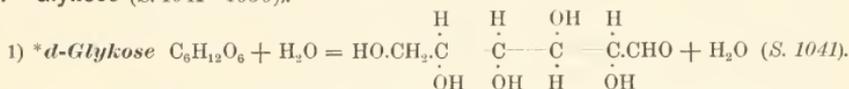
Galactosepentanitrate  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{NO}_2)_5$ . *B.* Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Galactose in conc. Salpetersäure (WILL, LENZE, *B.* 31, 74). —  $\alpha$ -Verbindung. Büschelförmig gruppirte, wasserhelle Nadeln aus Alkohol. Schmelztpunkt: 115—116°. Zersetzt sich bei 126°; bei 50° gut haltbar.  $[\alpha]_D^{20}$ : 124,7° in 4%iger alkoholischer Lösung. —  $\beta$ -Verbindung. Durchsichtige, monokline (TENNE) Nadeln aus Alkohol. Schmelztp.: 72—73°. Zersetzt sich bei 125°; bei 50° sehr wenig haltbar. In Alkohol leichter löslich als die  $\alpha$ -Verbindung.  $[\alpha]_D^{20}$ : — 57° in 6,7%iger alkoholischer Lösung.

Galactosido-Glykonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ . *B.* Wie bei Glykosidoglykonsäure (S. 573) (FISCHER, BEENSCH, *B.* 27, 2485). —  $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_2$  (bei 100°). Amorph.

**6a. Galtose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . *B.* Neben den beiden Tagatosen (S. 578) in kleiner Menge beim Erhitzen (70°; 3 Stdn.) einer wässrigen 20%igen Lösung von Galactose mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali. — *Darst.* Durch Erhitzen der Galactose (20%ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10% vom Gewicht des Zuckers) neben etwas Talose (ca. 10%)<sub>0</sub>. Die nicht veränderte Galactose wird durch Gährung, die gleichzeitig entstehende Talose (S. 578) durch Fällung als Hydrazon mittels Naphtylhydrazin entfernt (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 16, 269). — Nur als Syrup erhalten. Geschmack undeutlich süß. Reduktionsvermögen: 50%<sub>0</sub> von dem der Galactose. Fast inactiv. Wird durch verdünnte Salzsäure leicht zerstört, durch Alkalien nicht in andere Zuckerarten verwandelt. Giebt mit Phenylhydrazin Galtosazon.

**6b. Glutose** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. V. In den exotischen Melassen (entstanden aus Glykose in Folge der umwandelnden Einwirkung des Kalkes); z. B. enthielt eine Melasse von Louisiana ca. 4,8% Glutose. — B. Bei der gegenseitigen Umwandlung von Glykose, Mannose und Fructose unter dem Einfluss von Alkalien; am besten durch Erhitzen (100°; 1 Std.) einer 20%igen Lösung von Handelsfructose oder von aus Rohrzucker bereitetem Invertzucker mit Pb(OH)<sub>2</sub> (10% vom Zucker). Die Bleisalze werden mittels Alkohol, der Rest des Metalles mittels alkoholischer Lösung von Weinsäure gefällt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit reiner Hefe gähren gelassen, wobei die Glutose fast rein zurückbleibt (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, R. 16, 258, 275, 280). — Syrupförmig. Optisch inactiv. Nicht gähnungsfähig. Das Reductionsvermögen ist etwa halb so gross, wie das der Glykose. Wird durch Alkalien direct in Säuren, nicht in andere Zuckerarten verwandelt. Giebt mit Resorcin und Salzsäure Violettfärbung, mit Phenylhydrazin das Glutosazon.

### 7. \* Glykose (S. 1041—1050).



V. Im Harn der Diabetiker (vgl. LE GOFF, C. r. 127, 817). In der Cerebrospinalflüssigkeit vom Kalbe und Menschen (NAWRATZKI, C. 1897 I, 1238). In Roggen, Gerste und Weizen (JESSEN-HANSEN, C. 1897 II, 863). Glykosegehalt tropischer Früchte: vgl. PRINSEN, GEERLIOS, Ch. Z. 21, 719. — B. Entsteht neben Mannose beim Stehen von Fructose mit Kalk und Wasser oder neben Fructose beim Stehen von Mannose mit Kalilauge (LOBRY, v. EKENSTEIN, R. 14, 208). — Darst. Zur Reindarstellung wird Glykose in das Glykosebenzhydrazid übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das freie Benzhydrazid wird durch Fällen mit Benzaldehyd entfernt (WOLFF, B. 28, 162). — d-Glykose zeigt die Erscheinung der Multirotation (vgl. PARCUS, TOLLENS, A. 257, 164; SCHULTE, T., A. 271, 49). Vgl. dazu auch unten (S. 570) die Beobachtungen von TANRET über Modificationen der Glykose. Einfluss von Salzen und anderen Stoffen auf die Multirotation: TREY, Ph. Ch. 22, 424. Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, Lösungswärme: BROWN, PICKERING, Soc. 71, 768, 783.

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 677. d-Glykose giebt mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure, Essigsäure, Tartronsäure (S. 354) und d-Glykoxon (S. 575) (CROSS, BEVAN, SMITH, Soc. 73, 463; MORRELL, CROFTS, Soc. 75, 788). Oxydation durch alkalische Ferricyankaliumlösung führt zu Glykonsäure (S. 424), CO<sub>2</sub> und Essigsäure (TARUGI, NICHIOTTI, C. 27 II, 131). Glykose liefert mit einer Lösung von NH<sub>3</sub> in Holzgeist die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (S. 571). Beim Erhitzen mit Ammoniak von 25% auf 100° entstehen Pyrazin, Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 817, 820, 822) und Pyridin (Hptw. Bd. IV, S. 104). Beim Eintropfen von conc. Schwefelsäure in die Lösung der Glykose in conc. Salpetersäure entsteht ein Pentanitrat (S. 573) (WILL, LENZE, B. 31, 73). Glykose zersetzt sich in erheblichem Betrage schon beim Kochen bezw. Eindampfen äusserst schwach alkalischer Lösungen (BICKEL, C. 1899 I, 1168). Bei Einwirkung von Kali oder Natron resultiren Fructose (S. 576), Mannose (S. 577), Glutose (s. o.) und vielleicht noch ein vierter Zucker (Pseudo-Fructose) (LOBRY DE BRUYN, v. EKENSTEIN, R. 16, 258). Aehnlich wirkt Kalk (vgl. L., v. E., R. 14, 203); Einwirkung von Bleioxhydrat: L., v. E., R. 15, 92. Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösungen: SJOLEMA, Ch. Z. 21, 739. Glykose liefert mit Aethylmercaptan und rauchender Salzsäure Glykoseäthylmercaptal (S. 572). Mit salzsäurehaltigem Aceton entsteht Glykosediaceton (S. 575). Bei der Einwirkung von Benzhydrazid und sehr verdünnter Natronlauge auf Glykose entsteht ein Gemisch der Benzoylosazone des Glyoxals und Methylglyoxals (PINKUS, B. 31, 33; DAVIDS, B. 29, 2310). Beim Erwärmen von Glykose mit Phenylhydrazin in Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge entsteht Methylglyoxalphenylosazon (PINKUS, B. 31, 36). Durch Einwirkung von „Maltase“ (Enzym aus Hefe) auf die conc. Lösung der Glykose nimmt die optische Activität und das Kupferreductionsvermögen ab, und es lässt sich mittelst des Osazons die Bildung von Maltose (S. 579) nachweisen (HILL, Soc. 73, 649). Bei Einwirkung des Sorbosebacteriums entsteht Glykonsäure (S. 424) (BERTRAND, C. r. 127, 728).

Nachweis und Bestimmung der Glykose. 1) \*Bestimmung mit Kupferoxyd (S. 1044). BROWN, MORRIS, MILLAR (Soc. 71, 95, 278) benutzen eine Lösung, welche im Liter 34,6 g Kupfervitriol, 173 g Seignettesalz und 65 g wasserfreies Actznatron enthält. 50 cem der frisch gemischten Lösung werden im Wasserbade erhitzt und, wenn sie die Temperatur des Wasserbades angenommen haben, mit der gewogenen oder gemessenen Zucker-

lösung vermischt, mit kochendem Wasser auf 100 cc aufgefüllt und bei bedecktem Glase 12 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nun filtrirt man das  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt im H-Strome zu Cu, wägt das Kupfer und zieht die Menge ab, welche in einem analogen Versuche ohne Gegenwart von Zucker erhalten wird. 1 g Glykose reducirt je nach der Verdünnung 2,325—2,562 g  $\text{CuO}$ . PFLÜGER (*P. Ar.* 66, 635) modificirt \*ALLIHN'S Methode, indem er das bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen im Wasserbade ausgeschiedene, im Asbeströhrchen filtrirte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, bei 120° getrocknete Kupferoxydul direct wägt. Nach KJELDAHL (*Fr.* 35, 344) bewirkt der Zutritt von Luft einen Fehler. Das Erhitzen mit FEHLING'Scher Lösung soll daher in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. Tabellen für die Correctur bei Bestimmung von Glykose, Fructose, Galactose, Milchzucker, Maltose: *Fr.* 35, 348; vgl. dazu: BRUNNS, *C.* 1898 II, 903; *Fr.* 38, 73; JESSEN-HANSEN, *C.* 1899 II, 574. Bestimmung des Kupfers der FEHLING'Schen Lösung vor und nach der Einwirkung des Zuckers auf elektrolytischem Wege: TARULLI, *G.* 26 II, 485. Reductionsvermögen der FEHLING'Schen Lösung: T., CUBEDDU, *G.* 26 II, 496. Nach LEHMANN (*C.* 1897 II, 233) titrirt man nach vollendeter Reduction das noch als Kupfersulfat vorhandene Kupfer der angewendeten FEHLING'Schen Lösung jodometrisch zurück. Hierzu vgl. auch: RIEGLER, *Fr.* 37, 22, 443; MAQUENNE, *Bl.* [3] 19, 926; SCHOORL, *Z. Ang.* 1899, 633.

Kritik der Methoden, welche auf der Kupferoxydredaction beruhen: PFLÜGER, *P. Ar.* 69, 399.

9) \*Mit  $\alpha$ -Naphthol und conc. Schwefelsäure (*S.* 1046). Statt  $\alpha$ -Naphthol empfiehlt NETZEL (*Fr.* 35, 589) Campher anzuwenden, bei dem kleine Mengen von Nitraten ohne Einfluss sind.

Bestimmung des Gehalts wässeriger Lösungen aus ihrem spec. Gewichte: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* 71, 72. Man erhält aus dem specifischen Gewichte der Lösungen die Menge der gelösten, wasserfreien Substanz durch Anwendung der „Divisoren“ *D*, deren Werthe mit dem specifischen Gewicht der Lösung variiren. Ist *G* das 1000-fache  $D^{15.5}_{15.5}$ , so ist der Divisor  $D = 3,848 - 0,00028 (G - 1000) - 0,0000028 (G - 1000)^2$  (BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* 71, 275). Dividirt man *D* in  $(G - 1000)$ , so erhält man das in 100 cc Lösung enthaltene Gewicht in Grammen.

Bestimmung im Harn: RIEGLER, *C.* 1897 I, 774. Quantitative Bestimmung in Form von Baryumglykosat in diabetischen Harnen: CARPENÉ, *C.* 1897 II, 645.

\*Verbindungen der Glykose (*S.* 1046): Das \*Baryumglykosat entspricht der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Ba}$  und nicht der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ba}$  von MAYER (CARPENÉ, *C.* 1897 II, 645).

Modifikationen der Glykose.  $\alpha$ -Glykose. *B.* Scheidet sich immer aus beim Verdunsten der Lösungen in der Kälte (TANRET, *Bl.* [3] 13, 728). —  $[\alpha]_D$ : 106°. Geht, in Wasser gelöst, langsam in der Kälte, rasch beim Kochen, in  $\beta$ -Glykose über. Dieselbe Umwandlung, aber viel langsamer, bewirkt Alkohol.

$\beta$ -Glykose. *B.* Beim Erkalten oder Füllen durch Alkohol von conc., heissen, wässerigen Glykoselösungen (TANRET, *Bl.* [3] 13, 730). Entsteht hauptsächlich beim Krystallisiren einer Glykoselösung bei 92° (TANRET, *Bl.* [3] 15, 359). —  $[\alpha]_D$ : 52,5°. Umwandlungswärme von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Glykose in  $\beta$ -Glykose: BERTHELOT, *A. ch.* [7] 7, 57. Wandelt sich in Gegenwart von wenig Wasser in  $\alpha$ -Glykose um. Löslich in 4,42 Thn. kaltem Alkohol von 60% und in 24 Thn. kaltem Alkohol von 90%.

$\gamma$ -Glykose. *B.* Bei längerem Erhitzen von Glykose auf 100° (T., *Bl.* [3] 13, 733). Man löst 1 Thl. des Productes in 1 Thl. kalten Wassers und fällt durch absoluten Alkohol. — Mikroskopische Krystalle.  $[\alpha]_D$ : 22,5°. Wird von Wasser in  $\beta$ -Glykose umgewandelt.

\*Glykose und Ammoniak (*S.* 1046). 1) und 2) \*Glykosine (*S.* 1046—1047), *s.* 2,6-Dimethylpyrazin, *Bd.* IV, *S.* 822. Vgl. ferner: TANRET, *Bl.* [3] 17, 801.

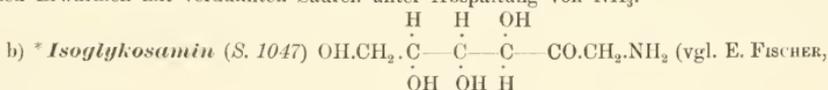
3. \*Basen  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$  (*S.* 1047). a) \*Glykosamin, Chitosamin  $\text{CHO}.\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_3.\text{CH}_2.\text{OH}$  (*S.* 1047). *B.* Durch Spaltung von Eialbumin (SEEMANN, MÜLLER, *C.* 1898 II, 1271). Durch Erwärmen der vom Sorbosebacterium (= BROWN'S Bacterium xylum) auf Nährflüssigkeiten, z. B. Bier, erzeugten Zoogloa-Masse mit conc. Salzsäure (EMMERLING, *B.* 32, 541). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Chitosan (Hptw. *Bd.* III, *S.* 576) (ARAKI, *H.* 20, 505) oder Pilzcellulose (WINTERSTEIN, *H.* 21, 137) mit conc. Salzsäure. — *Darst. der freien Base.* Durch Einwirkung von Diäthylamin auf das Chlorhydrat in alkoholischer Lösung (BREUER, *B.* 31, 2194). Durch Einwirkung von Natrium-methylat auf das Chlorhydrat in absolutem Methylalkohol (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *B.* 31, 2476; *R.* 18, 79).

*S.* 1047, *Z.* 17 v. o. statt: „*B.* 17, 213“ lies: „*B.* 17, 243“.

Krystallpulver. Schmelzp.: 105—110° (L. v. BR., v. E.); 110° (unter Zersetzung) (BR.). Löslich in ca. 38 Thn. siedendem Methylalkohol, unlöslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ .  $[\alpha]_D$ :

ca. + 48° in ca. 1%iger wässriger Lösung, bei stärkerer Concentration anscheinend etwas geringer (BR.).  $[\alpha]_D$ : + 44° in 0,4%iger wässriger Lösung (L., v. E.). Vollkommen trocken aufbewahrt, ist Chitosamin gut haltbar. Die ganz reine Base ist auch in wässriger Lösung ziemlich beständig; bei der Zersetzung, die durch Feuchtigkeit, Luftzutritt und Gegenwart von freiem Alkali beschleunigt wird, bildet sich nebst anderen Zersetzungsprodukten Fructosamin (S. 576) (L. d. BR., v. E., R. 13, 79). Auch beim Stehen in methylalkoholischer Lösung scheidet sich Fructosamin ab (A., L. d. BR.). Beim Kochen mit absolutem Methylalkohol entsteht eine Base von der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>NH<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O (s. u.) (SJOLLEMA, R. 18, 292). Bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf das salzsaure Salz scheint Glykosen (S. 575) zu entstehen (v. E., L. d. BR.). Glykosamin liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure eine zuckerartige Substanz, welche durch Brom zu Chitosamin (S. 426), durch Salpetersäure zu Isozuckersäure (S. 436) oxydiert wird. Bromwasser oxydiert Glykosamin zu Chitaminsäure (S. 426). Verhalten im Thierkörper: FABIAN, H. 27, 167. — \*Glykosaminchlorhydrat C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N.HCl.  $\alpha$ -Modification.  $[\alpha]_D$ : 100° unmittelbar nach der Auflösung (TANRET, Bl. [3] 17, 804). —  $\beta$ -Modification. B. Man löst  $\alpha$ -Glykosaminchlorhydrat in 2 Thln. Wasser bei 60°, kühlt ab und giesst unter heftigem Rühren in 10 Thln. absoluten Alkohols (T., Bl. [3] 17, 802, 804). Hexagonale Krystalle.  $[\alpha]_D$ : + 75° unmittelbar nach der Auflösung, + 72,50° nach einigen Stunden. — C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N.HJ. Glasglänzende Platten, die sich oberhalb 135° bräunen und bei ca. 165° zersetzen (BR.). — Oxalat (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Feine Nadeln. Schmelzp.: ca. 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (BR.).

Base C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>NH<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Beim mehrstdg. Kochen von d-Glykosamin mit absolutem CH<sub>3</sub>OH und darauffolgendem Ausäthern bildet sich ein hygroskopischer Niederschlag, aus dem durch Behandlung mit Aether und 80%igem Alkohol kleine Krystalle obiger Zusammensetzung gewonnen werden (SJOLLEMA, R. 18, 292). — Schmelzp.: 132° bis 134°. Löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung ist linksdrehend; die Linksdrehung nimmt beim Stehen der Lösung allmählich ab und geht schliesslich in Rechtsdrehung über. Zersetzt sich bereits in wässriger Lösung sowie beim kurzen Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von NH<sub>3</sub>.



B. 27, 3215).

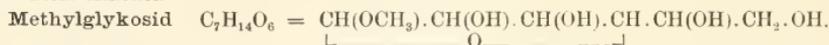
d) *Verbindung* C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. *Darst.* Man sättigt die Lösung von 15 g wasserfreier Glykose in 250 ccn absolutem Alkohol mit NH<sub>3</sub>, lässt 10 Tage unter häufigem Schütteln stehen und dann etwa 1 Monat lang in einer Schale bei Luftabschluss (STONE, Am. 17, 193). Bei mehrwöchentlichem Stehen von entwässelter Glykose mit absolutem Methylalkohol, der vorher mit trockenem NH<sub>3</sub>-Gas gesättigt ist (LOBRY DE BRUYN, R. 14, 99). — Nadeln (aus Holzgeist von 95%). Schmelzp.: 127—128° (unter Zersetzung) (L.). Warzen. Schmelzp.: 122—123° (STONE). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird schon von verdünnten Säuren in NH<sub>3</sub> und Glykose zerlegt. Verliert an der Luft und auch beim Kochen mit Wasser NH<sub>3</sub>.

Glykosealdazin C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>.OH[CH(OH)]<sub>4</sub>.CH:N.N:CH[CH(OH)]<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.OH. B. Bei 2 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von je 4 g Glykose mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und 30 ccn wasserfreiem Methylalkohol (DAVIDS, B. 29, 2308). Man tröpfelt die nach dem Abkühlen abgegossene, methylalkoholische Lösung vorsichtig, unter Umrühren, in absoluten Aether und etwas wasserfreies Aceton ein. — Krystallpulver. Schmelzp.: ca. 100°. Ausserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, unlöslich in Aether, CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Zerfällt mit verdünnten Säuren sofort in Hydrazin und Glykose.

\*Glykosoxim C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>:NOH (S. 1047). *Darst.* Man versetzt eine heisse Lösung von 77 g NH<sub>3</sub>O.HCl in 25 ccn Wasser mit einer kalten Lösung von 25 g Natrium in 300 ccn absolutem Alkohol, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht den Niederschlag mit 300 ccn absolutem Alkohol und trägt in die vereinigten, bis fast zum Sieden erhitzten Filtrate 180 g pulverisirte Glykose ein und lässt mehrere Tage stehen (WOHL, B. 26, 730). — Schmelzp.: 137,5° (W.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Pentaacetylglykoseäurenitril (HPTV. Bd. I, S. 1482).

Glykosaminoxim C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OH)[CH(OH)]<sub>3</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH:N.OH. B. Das Chlorhydrat erhält man, wenn man die conc. wässrige Lösung von 15 g NH<sub>3</sub>O.HCl mit 4,6 g Natrium, gelöst in 80 ccn absolutem Alkohol, versetzt und zu der filtrirten Lösung 20 g salzsaures Glykosamin giebt (WINTERSTEIN, B. 29, 1393). Man engt die Flüssigkeit nach

12 Stunden bei 45° ein. — *Darst. der freien Base.* Aus freiem Glykosamin und NH<sub>2</sub>.OH in methylalkoholischer Lösung. Durch Zerlegen des Chlorhydrats mit Diäthylamin (BREUER, *B.* 31, 2198). — Prismatische Krystalle aus absolutem Methylalkohol; bräunt sich schon etwas unter 100° und schmilzt bei ca. 127°. — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Glänzende, kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem, verdünntem Alkohol.



*α-Derivat.* *Darst.* Man löst 1 Thl. wasserfreie, gepulverte d-Glykose in 4 Thln. wasserfreiem, heissem Holzgeist, 0,25% HCl enthaltend, erhitzt das Product 50 Stunden lang im Rohr auf 100° und dampft die Lösung auf 1/3 Volumen ein. Bei längerem Stehen oder rascher auf Zusatz einiger Krystalle scheidet sich zunächst das α-Methylglykosid aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterem 40-stdg. Erhitzen mit Holzgeist (mit 0,25% HCl) neue Mengen des α-Methylglykosids (E. FISCHER, *B.* 26, 2406; 28, 1151). Entsteht neben β-Methylglykosid bei 30-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 g α-Aethylglykosid mit 10 cem wasserfreiem Holzgeist (mit 0,5% HCl) (F.). Entsteht auch bei 15-stdg. Kochen von 1 Thl. Stärke mit 10 Thln. Holzgeist (mit 1% HCl) (F.). Bei mehrtägigem Stehen einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 1 Thl. Acetochlorhydrase (Hptw. Bd. I, S. 1048) oder Pentaacetylglykose in 6 Thln. Holzgeist (F.). — Rhombische, sphenoidisch-hemiädrische Säulen (TIETZE, *C.* 1898 II, 1080). Schmelzp.: 165—166°. Für eine 10%ige wässrige Lösung ist [α]<sub>D</sub>: +157,6°. Löslichkeit bei 17°: in Wasser 63, in absolutem Alkohol 0,5, in Alkohol von 90% 1,6 (v. EKENSTEIN, *R.* 13, 185). Fast unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in d-Glykose und CH<sub>3</sub>.OH. Invertin oder Hefe, nicht aber Emulsin bewirken dieselbe Spaltung (F., *B.* 27, 2990). Spaltung durch verschiedene Hefenzymen: KALANTHAR, *H.* 26, 94.

*β-Derivat* C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. *B.* Entsteht neben dem α-Derivat beim Behandeln von Glykose mit einer 28%igen Lösung von HCl-Gas in Holzgeist (v. EKENSTEIN, *R.* 13, 184). Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren früher als das α-Derivat aus. — *Darst.* Entsteht neben dem α-Derivat (s. d.) beim Erhitzen von d-Glykose mit Holzgeist (mit 0,25% HCl) (FISCHER, *B.* 28, 1151). Man dampft die Mutterlauge vom α-Derivat bis zum Syrup ein und lässt einige Wochen stehen (oder versetzt mit Aether bis zur Trübung und lässt 3—8 Tage in der Kälte stehen). Zur Reindarstellung werden die ausgeschiedenen Krystalle erst aus absolutem Alkohol, dann aus 80%igem Alkohol fractionirt krystallisirt. — Tetragonale Tafeln (TIETZE, *C.* 1898 II, 1081). Schmelzp.: 104° (wasserfrei). Löslichkeit bei 17° in Wasser 58, in absolutem Alkohol 1,5, in Alkohol von 90% 4,2. Für eine 8%ige wässrige Lösung ist [α]<sub>D</sub>: —31,85°. Wird von kalter, methylalkoholischer Säure in das α-Derivat übergeführt. Wird von Invertin nicht verändert, Emulsin bewirkt aber leicht Spaltung in Glykose und Holzgeist (FISCHER, *B.* 27, 2987).

*α-Aethylglykosid* C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Bei 72-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. wasserfreier d-Glykose mit 4 Thln. Alkohol (mit 0,25% HCl), analog dem α-Methylglykosid (s. o.) (FISCHER, *B.* 28, 1153). Man engt die alkoholische Lösung ein und kocht den Rückstand einige Stunden mit Essigester aus, verjagt den Essigester und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Rhombische, sphenoidisch-hemiädrische Säulen (TIETZE, *C.* 1898 II, 1081). Schmelzp.: 113—114°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +150,5° in 9%iger wässriger Lösung. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

*Glykoseäthylmercaptan* C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Man schüttelt die auf 0° abgekühlte Lösung von 70 g Glykose in 70 g Salzsäure (D: 1,19) mit 40 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SH (E. FISCHER, *B.* 27, 674). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Für eine 4,9%ige, wässrige Lösung ist bei 50° [α]<sub>D</sub>: —29,8°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol, löslich in Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Glykose und Aethylmercaptan. Schmeckt bitter. — Na.C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (bei 100°). Feine Nadeln. Wird durch Wasser theilweise zerlegt.

*Glykoseisoamylmercaptan* C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>(S.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5 Thln. Glykose in 20 Thln. Salzsäure (D: 1,19) mit 6 Thln. Isoamylmercaptan (FISCHER, *B.* 27, 678). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—142°. Schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

*Glykoseäthylmercaptan* C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (bei 100°). *B.* Bei 10 bis 20 Minuten langem Schütteln von 20 g gepulvertem Traubenzucker, gelöst in 20 g Salzsäure (D: 1,19) mit 11 g reinem Aethylenmercaptan (LAWRENCE, *B.* 29, 548). — Feine

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $143^\circ$ . Löslich in ca. 3 Thln. siedendem, in ca. 12 Thln. Wasser von  $20^\circ$  und in ca. 30 Thln. kochendem Alkohol. Für die Lösung in Wasser ist bei  $c = 10,8$  und  $t = 20^\circ$   $[\alpha]_D: -10,81^\circ$ . Sehr wenig löslich in Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und Ligroin. Schmeckt bitter. Wird bei mehrstünd. Kochen mit Salzsäure von 5% nur wenig angegriffen.

Glykosetrimethylenmercaptop  $C_6H_{12}O_6S_2 = C_6H_{12}O_5S_2 \cdot C_3H_6$ . B. Bei 10 Minuten langem Schütteln von 10 g Traubenzucker, gelöst in 12 g Salzsäure (D: 1,19) mit 6 g reinem Trimethylenmercaptop (S. 129) (LAWRENCE, B. 29, 550). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $130^\circ$ . Löslich in ca.  $1\frac{1}{2}$  Thln. siedendem Wasser, in 9 Thln. kaltem Wasser und in ca. 15 Thln. kaltem Alkohol. Schmeckt bitter.

Glykosido-Glykonsäure  $C_{12}H_{22}O_{12} = C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$ . Darst. Man löst unter Erwärmen 7 g d-Glykose in 10 g Glykonsäure (S. 424), kühlt auf  $40^\circ$  ab und sättigt mit HCl-Gas. Man lässt einige Stunden stehen und sättigt wieder mit HCl u. s. w. Dann giesst man in die 5-fache Menge Eiswasser, neutralisirt mit  $PbCO_3$ , entfernt aus der Lösung das Blei durch  $H_2SO_4$  und das Chlor durch  $Ag_2O$ , dampft die Lösung unterhalb  $50^\circ$  ein und fällt durch 200 ccm Essig (FISCHER, BEENSCH, B. 27, 2484). — Amorphes Pulver.  $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$  (bei 100°).

Glykosepentanitrat  $C_6H_7O_6N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$ . B. Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Glykose in conc. Salpetersäure (WILL, LENZE, B. 31, 74). — Wasserklare, zähflüssige Masse, die in Eiswasser erstarrt und im Kältegemisch spröde und zerreiblich wird, jedoch bei etwa  $10^\circ$  sich wieder verflüssigt; bei  $50^\circ$  sehr wenig haltbar; zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei  $135^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.  $[\alpha]_D^{20}: 98,7^\circ$  in 6%iger alkoholischer Lösung. Wandelt sich, mehrere Tage mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Berührung gelassen, in ein Product mit ca. 15,25% N um, das in Alkohol leicht löslich ist, bei ca.  $60^\circ$  schmilzt und sich aus Alkohol in einander gereihten Kügelchen abscheidet. Dieselbe Substanz (ein Glykosannitrat?) bildet sich auch aus Glykosan (S. 574) (W., L. B. 31, 86).

$\alpha$ -Methylglykosidtetranitrat  $C_7H_{10}O_{14}N_4 = C_7H_{10}O_6(NO_2)_4$ . B. Bei der Nitrierung von  $\alpha$ -Methylglykosid (WILL, LENZE, B. 31, 80). — Glänzende, quadratische (TENNE) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.:  $49-50^\circ$ . Zersetzt sich bei  $135^\circ$ ; bei  $50^\circ$  recht beständig.  $[\alpha]_D^{20}: 140^\circ$  in 6,2%iger alkoholischer Lösung. Reducirt FENLING'sche Lösung auch beim Erwärmen nur langsam. Alkoholisches Ammoniak regenerirt das  $\alpha$ -Methylglykosid.

\* Glykosepentaacetat  $C_{18}H_{32}O_{11} = C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$ . a)  $\alpha$ -Derivat. B. Entsteht neben etwas  $\beta$ -Derivat beim Erhitzen von 3 g entwässerter Glykose mit 12 g Essigsäureanhydrid, 1,5 g Natriumacetat (TANRET, Bl. [3] 13, 268). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge und löst ihn nach dem Trocknen in 10 bis 12 Thln. kochendem Alkohol von 95%, — Schmelzp.:  $130^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 7 Thln. Benzol, in 47 Thln. Aether; bei  $15^\circ$  in 76 Thln. Alkohol von 95%. In jedem Verhältniss löslich in  $CHCl_3$ . Für die Lösung in  $CHCl_3$  (1,5 g gelöst in 11 ccm) ist  $[\alpha]_D: 3,66^\circ$ . Sublimirt im Vacuum.

b)  $\beta$ -Derivat. B. Entsteht neben kleinen Mengen des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Derivates beim Erhitzen von entwässerter Glykose (3 g) mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,3 g  $ZnCl_2$  (TANRET). Beim Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol von 95% scheidet sich zunächst das  $\alpha$ -Derivat und zuletzt das  $\beta$ -Derivat aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $86^\circ$ . Löslich in 2,3 Thln. Benzol, in 12,7 Thln. Aether; bei  $15^\circ$  in 21,8 Thln. Alkohol von 95%. In jedem Verhältniss löslich in  $CHCl_3$ . Lässt sich im Vacuum sublimiren. Für die Lösung in  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D: 60^\circ$ .

c)  $\gamma$ -Derivat (S. 1048). B. Bei kurzem Kochen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivates (1 Thl.) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{20}$  Thl.  $ZnCl_2$  (TANRET, vgl. { ERWIG, KÖNIG, B. 22, 1464 }). Durch Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure auf Rohrzucker, neben nicht krystallisirenden Verbindungen (SKRAUP, B. 32, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $111^\circ$  (T.);  $113^\circ$  (Sk.). Löslich in 6,1 Thln. Benzol und in 36 Thln. Aether; bei  $15^\circ$  in 53 Thln. Alkohol von 95%. Für die Lösung von 1 g in 11 ccm  $CHCl_3$  ist  $[\alpha]_D: 101,75^\circ$ .

Acetylglykosamin  $C_8H_{15}O_6N = C_6H_{12}O_5N(COCH_3)$ . B. Durch Zufügen von Essigsäureanhydrid zu in wenig absolutem Methylalkohol gelöstem Glykosamin (BREUER, B. 31, 2198). — Nadeln aus absolutem Methylalkohol. Bräunt sich oberhalb  $150^\circ$ ; zersetzt sich bei ca.  $190^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und siedendem Methylalkohol.

Pentacetylglykosamin  $C_{16}H_{33}O_{10}N = C_6H_8O_5N(C_2H_5O)_5$ . B. Bei der Acetylierung von salzsaurem Glykosamin durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bilden sich zwei isomere Pentacetate. a) Nadeln. Schmelzp.:  $183,5^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Ihre Lösung in  $CHCl_3$  ist inactiv. b) Lange Nadeln. Schmelzp.:

133°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.  $[\alpha]_D$ : +86,5° in 2%iger  $\text{CHCl}_3$ -Lösung. Beide Pentacetate werden durch verdünnte, siedende Salzsäure fast quantitativ in salzsaures Glykosamin zurückgeführt (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 83).

\*Acetochlorhydrat  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_6\text{Cl}$  (S. 1048). *Darst.*: RYAN, *See.* 75, 1054.

\*Glykose (von GÉLIS)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (S. 1049). Verhalten bei der Nitrirung vgl.: WILL, LENZE, *B.* 31, 86.

Lävoglykose  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Thl. Picein (Hptw. Bd. III, S. 601) mit 20 Thln. Barytwasser (TANRET, *Bl.* [3] 11, 950). Man sättigt mit  $\text{CO}_2$ , schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und verdunstet die wässrige Lösung. Der Rückstand wird mit Essigäther ausgekocht. — Rhombische (WYROUBOW, *Bl.* [3] 11, 952) Prismen. Schmelzp.: 178°. Außerst löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 22° in 5,8 Thln. Alkohol von 90% und in 19,6 Thln. absolutem Alkohol, in 24 Thln. Essigäther. Für eine 10%ige wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D$ : —66,6°. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam in Glykose über.

Lävoglykosantrinitrat  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_{11}\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{NO}_2)_3$ . *B.* Bei der Nitrirung von Lävoglykose in sehr geringer Ausbeute (WILL, LENZE, *B.* 31, 87). — Glasglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —61,4° in 2,4%iger alkoholischer Lösung.

Lävoglykosantriacetat  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ . Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 107—108° (TANRET). Sehr leicht löslich in warmem Aether und Alkohol.  $[\alpha]_D$ : —45,5°.

\*Diglykose und \*Oktacetyldiglykose (S. 1049) sind zu streichen; vgl. E. FISCHER, *B.* 26, 2402.

\*Verbindungen von Glykose mit Aldehyden und Ketonen (S. 1049).

Methylenglykose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)\text{O}_6$ . *Darst.* Durch mehrere Monate langes Stehenlassen einer Mischung von 500 g amerikanischem Traubenzucker, 500 g 40%iger Formaldehydlösung, 50 g conc. Salzsäure und 50 g Eisessig (TOLLENS, *B.* 32, 2585). — Nadelchen aus Wasser, die  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, welches sie bei 100° abgeben; sintert bei 175—180°, schmilzt bei 187—189°.  $[\alpha]_D$ : +9,4° (in wässriger Lösung;  $c = 11,5$ ). Reducirt FEHLING'sche Lösung viel schwächer, als Traubenzucker. Nicht gährfähig. Gibt mit Phloroglucin + Salzsäure eine weissliche Trübung, welche sich zu gelblichen, später röthlichen Flocken zusammenballt.

\*Verbindungen  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_3$  (S. 1049, Z. 17 v. u.). *B.* {Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° im Rohre von gleichen Theilen Chloral und wasserfreier Glykose entstehen zwei isomere Körper  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_3$ , die . . . . (HEFFTER, *B.* 22, 1051).} Man verjagt durch Wasserdampf das freie Chloral und engt die wässrige Lösung ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit heissem Aether und löst sie dann in siedendem Alkohol. Zunächst krystallisirt Parachloralose aus (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 9, 17; 11, 37, 303; PETIT, POLONOWSKI, *Bl.* [3] 11, 125).

a) \* $\alpha$ -Verbindung, *Para-Chloralose*. Dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 227—230°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. 100 ccm Alkohol von 95% lösen bei 20° 0,6688 g. Bei der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  entsteht Parachloralensäure (s. u.). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Chloral und Glykose. Wird von heisser, conc. Salpetersäure nicht angegriffen. Stark hypnotisch.

Tetraacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Cl}_3 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ . Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106°.  $K_{25}$ : 250° (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 11, 40).

Disulfonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_{12}\text{Cl}_3\text{S}_2 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Wie bei Chloralosedisulfonsäure (s. u.) (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 11, 41). —  $\text{Ba.C}_8\text{H}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_3\text{S}_2$ . Mikroskopische Nadeln.

Parachloralensäure  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus Para-Chloralose wie bei Chloralensäure (s. u.) (H., R.). — Tafeln. Schmelzp.: 202°. Außerst löslich in Alkohol.

b) \* $\beta$ -Verbindung, *Chloralose*. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 187°. 100 Thl. Wasser von 18,6° lösen 0,65 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in  $\text{CHCl}_3$ , fast unlöslich in Ligroin. Schmeckt bitter. Wird von  $\text{KMnO}_4$  zu Chloralensäure  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$  oxydirt. Giftig. Stark hypnotisch.

Tetraacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Cl}_3 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ . Schmelzp.: 145°.

Chloralosedisulfonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_{12}\text{Cl}_3\text{S}_2 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Bei 1-tägigem Stehen von 15 g Chloralose mit 35 g Vitriolöl und 50 g rauchender Schwefelsäure (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 11, 39). —  $\text{Ba.C}_8\text{H}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_3\text{S}_2$  (im Vacuum). Unbeständig.

Chloralensäure  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 20 g  $\text{KMnO}_4$  in ein erwärmtes Gemisch aus 30 g Chloralose, gelöst in 1 l. Wasser und 50 g

$HNO_3$  (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] II, 39). Man verdunstet die Lösung im Vacuum und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $212^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol.

**Dichloralglykose**  $C_{10}H_{10}O_6Cl_2$ . *B.* Entsteht neben Chloralose (S. 574) und Monochloralglykosan (s. u.) beim Eintragen von 100 g gepulverter Glykose in ein Gemisch aus 85 g Chloralhydrat und 130 ccm  $H_2SO_4$  von  $66^\circ$  (MEUNIER, *Bl.* [3] 15, 631). Man giesst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde in Wasser und behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol, der Chloralose aufnimmt. Der Rückstand giebt an Aether Dichloralglykose ab; ungelöst bleibt Monochloralglykosan. — Nadeln. Schmelzp.: ca.  $225^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Löst sich bei  $20^\circ$  in etwa 300 Thln. Alkohol und in 45 Thln. Aether. Beständig gegen verdünnte Säuren.

**Monochloralglykosan**  $C_6H_9O_6Cl$ . *B.* Siehe Dichloralglykose (MEUNIER). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: ca.  $225^\circ$ . Löslich in 1000 Thln. Aether, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Alkohol. Beständig gegen verdünnte Säuren.

**Glykose-Aceton**  $C_6H_{16}O_6 = C_6H_{10}O_6:C(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht neben wenig Glykose-Diaceton (s. u.) beim Schütteln von Traubenzucker mit Holzgeist und Aceton ( $\frac{1}{2}\%$  HCl enthaltend) (E. FISCHER, *B.* 28, 2496). Das sofort von der Salzsäure durch  $PbCO_3$  und  $Ag_2CO_3$  befreite Product wird eingedampft. — Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.:  $156^\circ$  bis  $157^\circ$ . Für die Lösung in Wasser ist bei  $c = 9,22$  und  $t = 20^\circ$   $[\alpha]_D = -11^\circ$ . Destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt. Löslich in ca. 20—25 Thln. äusserst leicht in Aceton und Glykose zerlegt. Wird von Emulsin und Hefe nicht verändert.

**Glykosediaceton**  $C_{12}H_{20}O_6$ . *B.* Man löst 30 g gepulverte Glykose in 400 g wasserfreiem Holzgeist (mit  $\frac{1}{10}\%$  HCl), lässt 40 Stunden stehen und verdunstet dann die von HCl durch  $Ag_2CO_3$  befreite Lösung im Vacuum bei  $30-35^\circ$  bis zum Syrup. Diesen löst man in 100 ccm Aceton und verdunstet wieder im Vacuum. Der Rückstand wird mit 350 ccm Aceton (mit  $\frac{1}{2}\%$  HCl) 10 Stunden lang geschüttelt und bleibt dann  $1\frac{1}{2}$  Tage bei  $33^\circ$  stehen. Man dampft die von HCl durch  $Ag_2CO_3$  befreite Lösung bis zum Syrup ein und extrahirt diesen mit Aether (E. FISCHER, *B.* 28, 1165). — Lange, feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $107-108^\circ$ . Für die wässrige Lösung ( $c = 4,9$ ;  $t = 20^\circ$ ) ist  $[\alpha]_D = -18,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aceton,  $CHCl_3$  und warmem Aether, löslich in ca. 7 Thln. siedendem Wasser und in ca. 200 Thln. siedendem Ligroin. Schmeckt bitter. Zerfällt bei 1-stdg. Erwärmen auf  $100^\circ$  mit Salzsäure (von  $0,1\%$ ) in Aceton und Glykose. Wird von Emulsin nicht gespalten.

\* **Glykosen**  $C_6H_{10}O_6 = CHO.CO.(CHOH)_3.CH_2OH$  (S. 1050). Durch Oxydation von d-Glykose oder d-Fructose mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 788). — Die wässrige Lösung giebt bei gewöhnlicher Temperatur Niederschläge mit o-Phenylendiamin und mit Benzoylhydrazin, mit Anilinetat bei Erwärmen.

2) \* ***l*-Glykose**  $OH.CH_2.\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO$  (S. 1050).  $\alpha$ -Methyl-1-Glykosid

$C_7H_{14}O_6 = C_6H_{10}O_6.CH_3$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Methyl-1-Glykosid beim Erhitzen von *l*-Glykose mit Holzgeist (mit  $0,25\%$  HCl), analog dem  $\alpha$ -Methyl-d-Glykosid (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 28, 1152). — Für  $c = 5$  ist  $[\alpha]_D = -156,9^\circ$ .

3) \* ***i*-Glykose** (S. 1050).  $\alpha$ -Methyl-*i*-Glykosid  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{10}O_6.CH_3$ . *B.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von 1 Thl.  $\alpha$ -Methyl-d-Glykosid und 1 Thl.  $\alpha$ -Methyl-*i*-Glykosid (FISCHER, *B.* 28, 1152). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $163-166^\circ$ .

8. \* **Gulose** (S. 1050). Die Raumformeln der d-Gulose (Z. 25 v. u.) und der *l*-Gulose (Z. 22 v. u.) sind gegen einander zu vertauschen.

8a. **Hederose**  $C_8H_{12}O_6$ . *B.* Durch Behandlung von Hederin (Spl. zu Bd. III, S. 593) mit Schwefelsäure neben Rhamnose (S. 104) und Hederidin (HOUDAS, *C. r.* 128, 1465). — Concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzp.:  $155^\circ$ . Zeigt Birotation.  $[\alpha]_D$  (nach dem Kochen der Lösung):  $+102,66^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9. \* **Inosit**  $C_6H_6(OH)_6$  (S. 1050—1052).

1) \* ***i*-Inosit** (S. 1050). *B.* Aus dem Samen von *Sinapis nigra* lässt sich das Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure abscheiden, welches beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Inosit giebt (WINTERSTEIN, *B.* 30, 2301).



(S. 1053—1055). V. In Roggen, Gerste und Weizen (JESSEN-HANSEN, C. 1897 II, 863). Fructosegehalt tropischer Früchte vgl.: PRINSEN, GEERLIOS, *Ch. Z.* 21, 719. — B. Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, TOLLENS, B. 30, 2575). Aus Mannit (S. 104) bei Einwirkung von Sorboseferment (VINCENT, DELACHANAL, C. r. 125, 716). Durch Alkalien und Kalk können Glykose, Mannose und Fructose in einander übergeführt werden (vgl. Glykose, S. 569) (LOBBY DE BRUYN, v. EKENSTEIN, R. 14, 203). — Darst. Der nach dem {Verfahren von DUBRUNFAUT} ausfallende Fructosekalk wird mit CO<sub>2</sub> unter Druck und unter Kühlung mit Eiswasser zerlegt und die Fructoselösung bei Gegenwart von etwas freier Säure im Vacuum eingedampft (Chem. Fabrik auf Act. (SCHERING, D.R.P. 76 627; B. 28 Ref. 46). — D<sup>n</sup>: 1,555 (PIONCHON, C. r. 124, 1523). Ueber die Multirotation vgl.: PARCUS, TOLLENS, A. 257, 166. Ueber Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, sowie über Lösungswärme vgl.: BROWN, PICKERING, Soc. 71, 768, 783.

Durch langes Kochen der Fructose mit Wasser unter Ausschluss jeder Spur von Alkali wird nur ein geringer Theil in Säuren verwandelt; eine Umwandlung in andere Zuckerarten ist indessen unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, R. 16, 282). d-Fructose giebt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure, Essigsäure, sehr wenig Tartronsäure (S. 354) und Glykosen (s. u.) (CROSS, BEVAN, SMITH, Soc. 73, 471; MORRELL, CROFTS, Soc. 75, 789). 1 g d-Fructose reducirt je nach der Verdünnung 2,217—2,379 g CuO aus FEHLING'Scher Lösung unter den Bedingungen von BROWN, MORRIS und MILLAR (Soc. 71, 280) (vgl. S. 569). Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 0° nitrirt, liefert Fructose in geringer Menge ein öliges, wenig beständiges Product, bei 15° jedoch zwei gut charakterisirte Lävulosantrinitrate (s. u.) (WILL, LENZE, B. 31, 76). Die Einwirkung von NH<sub>3</sub> in Methylalkohol führt zu Fructosamin C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (s. u.) (L. DE BRUYN, R. 18, 72). Mit salzsäurehaltigem Aceton entsteht Fructose-Diaceton C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (s. u.).

Die zur Berechnung des Gehaltes wässriger Lösungen aus dem specifischen Gewichte dienenden „Divisoren“ D (vgl. d-Glykose, S. 570) ändern sich nach der Gleichung D = 3,946 — 0,00068 (G — 1000) — 0,000 000 7 (G — 1000)<sup>2</sup> (BROWN, MORRIS, MILLAR, Soc. 71, 277).

Fructosamin C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. B. Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von krystallisirter d-Fructose (100—150 g) in etwa 1/2 L. methylalkoholischem Ammoniak (LOBBY DE BRUYN, R. 18, 74). Bei der Zersetzung des freien Chitosamins (S. 570) in alkoholischer oder wässriger Lösung (L. DE BR., v. EKENSTEIN, R. 18, 81). — Aus heissem Wasser weisse, dünne Blättchen, bei 210—220° sich schwärzend. [α]<sub>D</sub><sup>17</sup>: — 75° in 0,4% iger wässriger Lösung. [α]<sub>D</sub><sup>17</sup>: — 80° in 1% iger wässriger Lösung. Zeigt keine basischen Eigenschaften und ist beständiger als die Ammoniakderivate anderer Zucker. FEHLING'Sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

Tetracetat des Fructosamins C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>CO)<sub>4</sub>. B. Beim Eintragen von 2 g Fructosamin in eine siedende Lösung von 1 g trockenem Natriumacetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid (L. DE BRUYN, R. 18, 75). — Weisse, krystallinische Flocken. Schmelzp.: 174°. [α]<sub>D</sub>: — 6,7° für eine 2,4% ige Lösung in CHCl<sub>3</sub>.

Fructoseketazin C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> = [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>:N—]<sub>2</sub>. B. Analog dem Glykosealdazin (S. 571) (DAVIDIS, B. 29, 2309). — Krystallpulver.

Fructose-Diaceton C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. B. Bei 3—6-stdg. Schütteln von 1 Thl. zerriebener Fructose mit 15 Thln. Aceton (mit 0,2% HCl) (E. FISCHER, B. 28, 1164). — Feine, lange, glänzende Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 119—120°. Sublimirt schon bei 100° in feinen Nadeln. Für die wässrige Lösung (c = 7,3; t = 20°) ist [α]<sub>D</sub>: — 161,35°. Schmeckt bitter. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

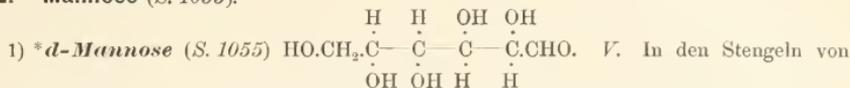
β-Fructose-Diaceton C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. B. Entstand einmal bei 3—6-stdg. Schütteln von 1 Thl. Fructose mit 15 Thln. Aceton (mit 0,2% HCl) (FISCHER, B. 28, 1165). — Lange Prismen. Schmelzp.: 97°. Für die wässrige Lösung ist [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: — 33,7°.

\* Lävulosan C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (S. 1055). Liefert bei der Nitrirung zwei isomere Trinitrate (WILL, LENZE, B. 31, 79).

Lävulosantrinitrate C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. B. Beim Eintropfenlassen conc. Schwefelsäure in die Lösung von d-Fructose oder Lävulosan in conc. Salpetersäure bei 15° (WILL, LENZE, B. 31, 77). — α-Verbindung. Glänzende, schnell verwitternde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—139°. Zersetzt sich bei 145°. Bei 50° sehr beständig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Methylalkohol, Aceton und Eisessig. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: + 62°

in 1%iger methylalkoholischer Lösung. —  $\beta$ -Verbindung. Weisse, kugelige Aggregate. Schmelzp.: 48–52°. Zersetzt sich bei 135°; bei 50° nicht ganz so haltbar, wie die  $\alpha$ -Verbindung. Leicht löslich, auch in kaltem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : +20° in 5%iger alkoholischer Lösung.

## 12. \* Mannose (S. 1055).



Amorphophallus Konjak. Als schleimiges Anhydrid (Mannan) in den Blattzellen von Amorphophallus Konjak (TONKAMOTO, *C.* 18971, 933). In den Orangenschalen (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 408). — *B.* Aus Torf durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Zuckern) (v. FEILITZEN, TOLLENS, *B.* 30, 2575). Durch Hydrolyse von Carubin (S. 589) (neben d-Galactose) (EFFRONT, *C. r.* 125, 309; v. EKENSTEIN, *C. r.* 125, 719; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 129, 228, 391, 614). Bei der Hydrolyse von Hefegummi (HESSENLAND, *B.* 27, 926). Durch Alkalien und Kalk können Glykose, Mannose und Fructose in einander übergeführt werden (s. Glykose, S. 569) (LOBRY DE BRUYN, v. E., *R.* 14, 203). Mannose entsteht auch beim Behandeln von Glykose mit Bleioxydhydrat (L. DE B., v. E., *R.* 15, 92). Durch Oxydation von Mannit (S. 104) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von Ferroverbindungen (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 9). Wird rein erhalten durch Zersetzen des Phenylhydrazinderivates mittels Benzaldehyd (v. E., *R.* 15, 221). — Rhombische (MOHR, *R.* 15, 222) Prismen (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 132°. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 248 Thle. (v. E.). 100 cem der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 17,5° 0,4 g, 100 cem der Lösung in Alkohol von 90% bei 17,5° 4,2 g.  $[\alpha]_D$ : +14,25° in 2%iger wässriger Lösung (Endwerth) (v. E.). Verbindet sich mit NH<sub>3</sub> in der Kälte zu C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N (s. u.). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Milchsäure und wenig Brenzcatechin (ARAKI, *H.* 19, 460).

Quantitative Bestimmung als Phenylhydrazon: BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 129, 339.

Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>33</sub>O<sub>10</sub>N. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Mannose mit einer Lösung von NH<sub>3</sub> in Methylalkohol (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* 15, 81). — Krystallpulver. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Für die Lösung von 1,5 g in 25 cem Wasser ist  $[\alpha]_D$ : —28,3°.

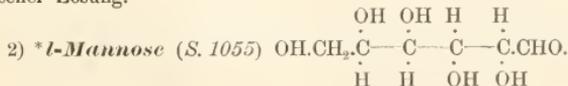
$\alpha$ -Methylmannosid C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>.OCH<sub>3</sub>. *Darst.* Man löst unter Umschütteln 50 g syrupförmige d-Mannose in 500 g trockenem, sauremfreiem, 0,25% Salzsäure enthaltendem Holzgeist und erhitzt die klare Lösung 40–50 Stunden lang auf 90–100° (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 29, 2928). Racemisches Methylmannosid (S. 578) löst sich durch fractionirte Krystallisation (im Vacuum) aus wässriger Lösung bei Temperaturen zwischen 8° und 2° in l- und d-Methylmannosid zerlegen (F., B.). — Nadeln (aus Alkohol von 96%). Rhombische Prismen (JORISSEN, *R.* 15, 223; TIETZE, *C.* 1898 II, 1081). Schmelzp.: 193–194° (corr.) (F., B.); 190–191° (T.). *D*<sup>74</sup>: 1,473. Es halten bei 17° je 100 cem der Lösung in Wasser 24,6 g, in absolutem Alkohol 1,5 g, in Alkohol von 90% 3,2 g (v. EKENSTEIN, *R.* 15, 223). 100 g Wasser lösen bei 15° 30,7 g (F., B.). Für eine 1%ige Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D$ : 82,5°.

Mannoseäthylmercaptal C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (E. FISCHER, *B.* 27, 678). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 132–134°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Mannoseäthylmercaptal C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.S<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (bei 100%). *B.* Wie bei Glykoseäthylmercaptal (S. 572) (LAWRENCE, *B.* 29, 549). — Pyramiden (aus Wasser). Schmelzp.: 153–154°. Für die Lösung in Wasser ist, bei c = 4,89 und t = 20°,  $[\alpha]_D$ : +12,88°.

Mannosepentanitrat C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>16</sub>N<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>. *B.* Beim Eintragen von Mannose in conc. Salpetersäure und Eintropfen von conc. Schwefelsäure (WILL, LENZE, *B.* 31, 76). — Durchsichtige, rhombische (TENNE) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81–82°. Zersetzt sich bei 124°; bei 50° sehr wenig haltbar.  $[\alpha]_D^{20}$ : 93,3° in 5%iger alkoholischer Lösung.

$\alpha$ -Methyl-d-Mannosidtetranitrat C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. *B.* Bei der Nitrierung von  $\alpha$ -Methyl-d-Mannosid (WILL, LENZE, *B.* 31, 80). — Asbestartige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 36°; bei 50° lediglich beständig.  $[\alpha]_D^{20}$ : 77° in 2,5%iger alkoholischer Lösung.



$\alpha$ -Methyl-1-Mannosid  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$ . *B.* Analog dem Methyl-d-Mannosid (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 29, 2929). — Rhombische Krystalle mit schwacher Doppelbrechung (TRETZE, *C.* 1898 II, 1081). — Schmelzp.: 190—191°. Verhält sich ganz wie das d-Derivat, und dreht genau so viel nach links, wie jenes nach rechts.

3) *i*-Mannose (*S.* 1055). Racemisches Methylmannosid  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5 \cdot CH_3$ . *Darst.* Beim Umkrystallisieren eines Gemisches aus l- und d-Methylmannosid aus Wasser, bei oberhalb 15° liegenden Temperaturen, scheidet sich racemisches Methylmannosid aus (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 29, 2930). — Sehr dünne Blättchen ohne kristallographische Begrenzung, sicher aber von den activen Körpern kristallographisch verschieden, wie auch die starke Doppelbrechung beweist. Schmelzp.: 165—166° (TRETZE, *C.* 1898 II, 1081); 166,5—167,5° (corr.) (F., B.). *D*: 1,443.

**12a. Mucose.** Durch Kochen des Schleims der Respirationsorgane mit 3%iger Schwefelsäure (FR. MÜLLER, *C.* 1897 I, 1065).

**16. \* Sorbose**  $HO \cdot CH_2 \cdot [CHOH]_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 1056). *B.* {Bei der Gährung von Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*) (PELOUZE, *A.* 83, 47)} durch eine besondere Bacterie, die sich in einem Gemische von Essig und Rothwein züchten lässt (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 627). Durch *Mycoderma vini* wird Sorbit (entgegen den Angaben von MATROT, *C. r.* 125, 876) nicht in Sorbose übergeführt (B., *C. r.* 126, 653). — *Darst.*: vgl. BERTRAND. — Liefert mit  $NH_3$  die sehr unbeständige Verbindung  $C_6H_{13}O_5N$  (?) (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* 15, 82). Gährt nicht mit Bierhefe (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* 27, 2035). Liefert bei der Nitrirung ein Sorbinosantrinitrat (s. u.), neben einem öligen Product (WILL, LENZE, *B.* 31, 79). Verhalten der Sorbose im Organismus: VOIT, *C.* 1897 II, 867.

Methylsorbosid  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5 \cdot CH_3$ . *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbose mit 10 Thln. wasserfreiem Holzgeist (mit 1% HCl) bis zur Lösung und lässt dann 15 Stunden stehen (E. FISCHER, *B.* 28, 1159). Man entfernt die Salzsäure durch  $Ag_2CO_3$ , dampft die filtrirte Lösung bis zum Syrup ein und extrahirt diesen durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Auskochen mit 50 Thln. Essigester. — Dicke Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 120° bis 122°. Für die wässrige Lösung ( $c = 9,1$ ,  $t = 20^\circ$ ) ist  $[\alpha]_D$ : — 88,7°. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Wird weder von Hefeinfus, noch von Emulsin gespalten.

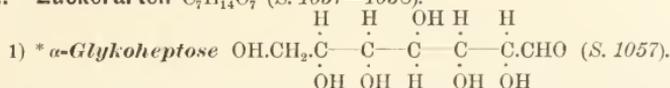
Sorbinosantrinitrat  $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$ . *B.* Beim Nitriren der Sorbose (WILL, LENZE, *B.* 31, 79). — Schmelzp.: 40—45°.

**17. d-Tagatose**  $C_6H_{12}O_6$  (wahrscheinlich die Ketose, welche zur Galactose in derselben Beziehung steht, wie Fructose zu Glykose). *B.* Neben  $\psi$ -Tagatose (s. u.) und einer kleinen Menge Galtose (S. 568) beim Erhitzen (70°; 3 Stunden) einer wässrigen 20%igen Lösung von Galactose (S. 567) mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 16, 265). — Schmelzp.: 124°. Etwas löslicher als die  $\psi$ -Tagatose.  $[\alpha]_D$  einer 1%igen wässrigen Lösung: +1°, beim Erhitzen auf 60°: — 2,6°. Geschmack ziemlich süß. Reductionsvermögen ein wenig grösser als jenes der Galactose. Nicht gährungsfähig. Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört, giebt mit Resorcin und Salzsäure intensive, rothviolette Färbung, mit Phenylhydrazin das Phenylgalactosazon (Hptw. Bd. IV, S. 791).

**18.  $\psi$ -Tagatose**  $C_6H_{12}O_6$  (wahrscheinlich eine Ketose). *B.* Durch Erhitzen (70°; 3 Stdn.) einer wässrigen, 20%igen Lösung von Galactose mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali neben d-Tagatose und Galtose (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 16, 267). — Messbare Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 156°. 100 Thle. einer bei 22° gesättigten, wässrigen Lösung enthalten 55—58 Thle.  $\psi$ -Tagatose.  $[\alpha]_D$  einer wässrigen, 2- bzw. 6%igen Lösung: +33,4° bzw. 35° bei 17°. Geschmack ziemlich süß. Reductionsvermögen gleich jenem der d-Tagatose und etwas grösser als jenes der Galactose. Wird durch Kali theilweise in Galactose zurückverwandelt. Gährt sehr langsam mit Hefe. Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört, giebt mit Resorcin und Salzsäure Violettfärbung, mit Phenylhydrazin  $\psi$ -Tagatosazon.

**19. d-Talose.** *B.* Durch Reduction des Talonsäurelactons (Hptw. Bd. I, S. 829) (E. FISCHER, *B.* 24, 3623). Neben Galtose (S. 568) beim Erhitzen der Galactose (S. 567) (20%ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10% vom Gewicht des Zuckers) (L. DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 16, 272). — Nur als Syrup erhalten.

## C. \*Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Atomen Kohlenstoff (S. 1057—1058).

2. \*Zuckerarten  $C_7H_{14}O_7$  (S. 1057—1058).

Methylglykoheptosid  $C_8H_{16}O_7 = C_7H_{13}O_7 \cdot \text{CH}_3$ . Darst. Man löst 1 Thl. Glykoheptose in 12 Thln. Holzgeist (mit 0,8% HCl) durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen und erhitzt die Lösung 40 Stunden lang im Rohr auf 100° (E. FISCHER, B. 28, 1156). Die mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und wenig Holzgeist behandelte Lösung wird zum dicken Syrup eingedampft, dieser mit  $\frac{1}{2}$  Vol. absolutem Alkohol verdünnt und einige Tage stehen gelassen. — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 168—170°. Löslich in ca. 20 Thln. heissem, absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Bei  $c = 10$  und  $t = 20^\circ$  ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 74,6°.

Glykoheptoseäthylmercaptal  $C_{11}H_{24}O_6S_2 = C_7H_{14}O_6(S.C_2H_5)_2$ . B. Wie bei Glykoäthylmercaptal (S. 572) (FISCHER, B. 27, 678). — Schmelzp.: 152—154°.

Glykoheptosehexanitrat  $C_7H_9O_{19}N_6 = C_7H_9O_7(NO_2)_6$ . B. Beim Nitriren von  $\alpha$ -Glykoheptose (WILL, LENZE, B. 31, 79). — Durchsichtige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100°.  $[\alpha]_D^{20}$ : 104,8° in 3,4% iger alkoholischer Lösung.

6)  $\alpha$ -Galaheptose. Darst. Bei der Reduction von 50 g  $\alpha$ -Galaheptonsäurelacton (S. 435), gelöst in 450 g eiskaltem Wasser, mit 500 g Natriumamalgam (von 2 $\frac{1}{2}$ %/o) (E. FISCHER, A. 288, 144). Man engt die nach 1 Stunde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisirte Lösung ein und giesst sie allmählich in 15 Thle. heissen Alkohol. Zur Reinigung wird das Phenylhydrazon dargestellt und durch Kochen mit Benzaldehyd und Wasser zersetzt. — Syrup. Aeusserst leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. Schmeckt süss. Wird von Hefe nicht angegriffen. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht  $\alpha$ -Galaheptit (S. 107).

7)  $\beta$ -Galaheptose. B. Bei der Reduction von  $\beta$ -Galaheptonsäurelacton (S. 435) mit Natriumamalgam (E. FISCHER, A. 288, 154). — Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 190—194°, rasch erhitzt, unter Zersetzung. Für die wässrige Lösung ist, bei  $c = 9,201$  und  $t = 20^\circ$ ,  $[\alpha]_D$ : — 54,4°. Schmeckt süss.

4. \*Zuckerarten  $C_8H_{16}O_8$  (S. 1058).

3) *Galaoktose*  $C_8H_{16}O_8 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Reduction von Galaoktensäurelacton (S. 447) mit Natriumamalgam (E. FISCHER, A. 288, 150). — Blättchen (aus warmem Alkohol von 80%). Schmelzp.: 109—111° (corr.). Linksdrehend. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Galaoktit (S. 107).

D. \*Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (S. 1059—1070).

Beziehungen zwischen Configuration und Enzymwirkung bei den Polysacchariden vgl. E. FISCHER, H. 26, 70. Verhalten im Organismus: VOIT, C. 1897 II, 867.

S. 1059, Z. 6 v. o. statt: „ $C_6H_{12}O_{11}$ “ lies: „ $C_{12}H_{22}O_{11}$ “.

S. 1059, Z. 6—7 v. o. statt: „beim Milchsucker und Traubenzucker“ lies: „für Maltose und Isomaltose einerseits und Traubenzucker andererseits“.

3. \*Lupeose ( $\beta$ -Galactan) (S. 1059). V. In den Samen von *Lupinus angustifolius* (MERLIS, L. V. St. 48, 432).

4. \*Maltose (S. 1059). B. Die {Bildung aus Stärke durch Einwirkung von Säuren} ist nach LISTNER (Ch. Z. 21, 753) nicht als sicher festgestellt zu betrachten. Durch Einwirkung des Enzyms „Maltase“ (aus Hefe) auf die Lösung von d-Glykose (HILL, Soc. 73, 634). Die Spaltung durch „Maltase“ in d-Glykose ist daher durch die umgekehrte Reaction der Bildung von Maltose aus d-Glykose unter der Einwirkung des Enzyms begrenzt. — Amorph oder feine Nadeln. Im exsiccatorgetrockenen Zustande besitzt die Maltose die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11} + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Hydrat verliert unter 0,01 mm Druck bei 95° genau 5% Wasser (OST, Ch. Z. 21, 613). Nach LOBBY DE BRUYN, LEENT (R. 13, 220) wird die Maltose bei 135° oder durch Kochen mit absolutem Alkohol krystallwasserfrei. Specificisches Gewicht wässriger Maltoselösungen: BROWN, MORRIS, MILLAR, Soc. 71, 77.

$[\alpha]_D^{20}$  (berechnet aus der an Lösungen des exsiccatorgetrockenen Hydrates beobachteten Drehung auf wasserfreie Maltose): 137,04° (O., *Ch. Z.* 21, 613; vgl. auch BR., M., M., *Soc.* 71, 113). Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile Modification, Lösungswärme: BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 768, 783.

Quantitative Bestimmung mit FEHLING'scher Lösung: ELION, *R.* 15, 119; TARULLI, CUBEDDU, *G.* 26 II, 500; O'SULLIVAN, *C.* 1897 I, 1060; BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* 71, 94, 99. Reduktionsvermögen: 1 g = 1,079 g Kupfer (BAKER, *Soc.* 71, 512).

Maltose absorbiert direct 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3$  (s. u.). Geschwindigkeit der Hydrolyse: SIMOND, *Ph. Ch.* 27, 385. Zerfällt bei der Einwirkung von Alkalien in Glykose und ein Anhydrid der Glykose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 147). Maltose geht durch Invertin in Glykose über (E. FISCHER, *B.* 27, 2988). Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 94.

Ammoniak-Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\cdot\text{NH}_3$ . B. Bei mehrwöchentlichem Stehen von Maltose mit absolutem Alkohol, der mit  $\text{NH}_3$  gesättigt ist (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* 14, 138). — Nadeln. Schmelzp.: 165° unter Zersetzung. Verliert im Exsiccator kein  $\text{NH}_3$ .

Maltoseoktonitrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{27}\text{N}_8 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{11}(\text{NO}_2)_8$ . B. Durch Nitrirung der Maltose (WILL, LENZE, *B.* 31, 84). — Glänzende Nadeln oder derbe Krystalle aus Methylalkohol (+ Aceton). Schmelzp.: 163—164° unter Zersetzung; bei 50° ziemlich gut haltbar.  $[\alpha]_D^{20}$ : 128,6° in 3,5%iger EisessigsLösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme anscheinend stärker als Rohrzuckernitrat.

\*Oktacetylmaltose  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{19} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{11}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_8$  (*S. 1061*). Schmelzp.: 156° bis 157° unter Zersetzung (HERZFELD, *B.* 28, 440). Für eine 2%ige Lösung in Benzol ist  $[\alpha]_D$ : 76,54° und in  $\text{CHCl}_3$ : 61,01° (H., *B.* 28, 441; LING, BAKER, *B.* 28, 1021).

5. \*Isomaltose (Gallisin) (*S. 1061*). V. In kleiner Menge in normalem Menschenharn (LEMAIRE, *H.* 21, 450). — B. Zur Reinigung der rohen Isomaltose aus Traubenzucker wird dieselbe 70 Stunden lang mit Bierhefe digerirt, dann wird die filtrirte Lösung auf  $\frac{1}{5}$  ihres Volumens eingedampft und durch Pergamentpapier dialysirt (E. FISCHER, *B.* 28, 3027). Das Isomaltosazon reinigt man durch Krystallisation aus warmem Essigäther. — Gährt nicht mit Hefe und wird durch Hefenzyme nicht gespalten.

Isomaltose (?) aus Stärke  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$  (?). *Darst.* Man behandelt die zum Syrup eingedampfte Lösung der Einwirkungsproducte von Diastase auf Stärke wiederholt mit 5—10 Thln. heissem, 85—90%igem Alkohol. Die Ausscheidungen mit dem Drehungsvermögen von ca. 140° löst man in heissem Holzgeist und fällt die holzgeistige Lösung fractionirt durch absoluten Alkohol. Die Fällungen mit dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$ : 140° werden in das Phenylhydrazinderivat übergeführt (LINTNER, DÜLL, *B.* 26, 2545). Bei 1-stdg. Erhitzen von 120 g Stärke mit 400 cem Wasser und 20 cem Oxalsäurelösung von 5% unter 1,5 Atm. Druck (L., D., *B.* 28, 1530). — Syrup.  $[\alpha]_D$ : 140°. Außerst löslich in Wasser, sehr leicht in Holzgeist und in Alkohol von 80%, unlöslich in Alkohol von 95%. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Schmeckt sehr süß. Gährt mit Bierhefe schwerer als Maltose. Wird durch Diastase in Maltose übergeführt. — Nach LING, BAKER (*Soc.* 67, 707; 71, 519) und BROWN, MORRIS (*Soc.* 67, 709) ist Isomaltose ein Gemisch (vgl. auch POTTEVIN, *C.* 1899 II, 1023). Vgl. dagegen LINTNER, *Ch. Z.* 21, 753.

Diphenylsazon der Isomaltose aus Stärke  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_9(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Schmelzp.: 150—153° (LINTNER, DÜLL, *B.* 26, 2538).

6. \*Melibiose (*S. 1061*). *Darst.* Aus Raffinose (*S.* 583) durch Vergähren mittels einer Reincultur von Oberhefe (BAU, *C.* 1899 II, 526). — Monokline Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Aethylalkohol. Wird bei 80° schon merklich zersetzt.  $[\alpha]_D^{20}$ : +129,38°. Bei der Einwirkung von Kali oder Bleihydroxyd entsteht Galactose (*S.* 567) (LOBRY DE BRUYN, v. EKENSTEIN, *R.* 18, 148). Vergärbbar durch Unterhefe, unvergärbbar durch Oberhefe (*Saccharomyces cerevisiae*: OF, OS), *Saccharomyces apiculatus*, *Saccharomyces Lagos* VAN LAER, *Schizosaccharomyces Pombe* LINDNER. Wird invertirt durch Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, nicht invertirt von Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure (BAU, *Ch. Z.* 21, 186). Durch Invertin wird Melibiose nicht gespalten (E. FISCHER, LINDNER, *B.* 28, 3035). Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 94.

7. \*Milchzucker (Lactose) (*S. 1061*)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} =$

$\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_4\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  (E. FISCHER, *B.* 26, 2405). V. {im Harn der Wöchnerinnen} normal (LEMAIRE, *H.* 21, 459), sowie {bei Glykosurie}. — Umwandlungswärme der multirotatorischen in die in Lösungen stabile

Modification, Lösungswärme: BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 768, 780. Absorbirt direct 1 Mol.-Gew.  $NH_3$  (s. u.). Nitriert man Milchzucker mittels conc. Salpetersäure (D: 1,52) + conc. Schwefelsäure, so wird ein Oktonitrat erhalten; nimmt man schwächere Salpetersäure (D: 1,4), so scheint ein Hexanitrat zu entstehen (WILL, LENZE, *B.* 31, 82). Milchzucker zerfällt bei der Einwirkung von Alkalien in Galactose (S. 567) und ein Anhydrid der Glykose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 147). Inversion durch Citronensäure: WEINLAND, *Z. B.* 38, 614. Invertin wirkt auf Milchzucker nicht ein, Emulsin bewirkt aber leicht eine Spaltung in Glykose und Galactose (FISCHER, *B.* 27, 2988). Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 94. Inversion durch Pankreas vom Hunde: WEINLAND, *Z. B.* 38, 607. Verhalten im Darin verschiedener Thiere: WEINLAND, *Z. B.* 38, 16.

Reductionsvermögen für FEHLING'sche Lösung: TARULLI, CUBEDDA, *G.* 26 II, 498. Bestimmung in der Milch auf optischem Wege. Verbesserungen des \*WILEY'schen Verfahrens (*S.* 1063): RICHMOND, BOSELEY, *C.* 1897 I, 1075.

Modificationen der Lactose:  $\beta$ -Lactose  $C_{11}H_{20}O_{11} + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Durch Verdünnen einer Milchzuckerlösung bei 85° (TANRET, *Bl.* [3] 15, 354). —  $[\alpha]_D$ : 56°. Löslich in 39 Thln. kaltem Alkohol (von 60°). Geht, in Wasser gelöst, in  $\alpha$ -Lactose über.

$\gamma$ -Lactose  $C_{11}H_{20}O_{11}$ . *B.* Beim Einkochen einer wässrigen Milchzuckerlösung bis zur Siedetemperatur von 108°. Man füllt mit kochendem Alkohol von 80°, löst den Niederschlag (1 Thl.) in 3 Thln. kaltem Wasser und fällt durch 7 Thle. Alkohol von 98° wesentlich  $\gamma$ -Lactose. Das Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol wird wiederholt. —  $[\alpha]_D$ : 34,5°. Geht, in Wasser gelöst, in  $\beta$ -Lactose über. Bei Gegenwart von wenig Kali ist diese Umwandlung momentan, Alkohol verzögert dieselbe.

Ammoniak-Verbindung  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NH_3$ . *Darst.* Man lässt 20 g gepulverten und entwässerten Milchzucker mit 100 ccm Holzgeist, bei 17° mit  $NH_3$  gesättigt, stehen (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* 14, 134). — Nadelchen. Verliert an der Luft  $NH_3$ .

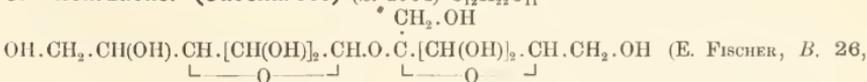
\*Milchzuckertrinitrat  $C_{12}H_{19}O_{17}N_3$  (*S.* 1063) von GÉLIS konnte nicht erhalten werden (WILL, LENZE, *B.* 31, 84).

\*Milchzuckerpentanitrat  $C_{12}H_{17}O_{21}N_5$  (*S.* 1064) von GÉLIS ist wahrscheinlich identisch mit Oktonitrat (s. u.) von WILL, LENZE, *B.* 31, 83.

Milchzuckerhexanitrat  $C_{12}H_{16}O_{23}N_6 = C_{12}H_{16}O_{11}(NO_2)_6$ . *B.* Neben dem Oktonitrat bei der Einwirkung von 10 Thln. Salpetersäure (D: 1,4) und 20 Thln. conc. Schwefelsäure auf Milchzucker (WILL, LENZE, *B.* 31, 84). — Schmelzp.: 70°. Zersetzung bei etwa 81°. Löslich in 75%igem Alkohol.

Milchzuckeroktonitrat  $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$ . *Darst.* Man nitriert 1 Thl. getrockneten Milchzucker mit 5 Thln. conc. Salpetersäure (D: 1,5) und dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure (WILL, LENZE, *B.* 31, 82). — Monokline (TENNE) Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146° (zersetzt sich, sehr langsam erhitzt, bei 135°); bei 50° verändert sich die Verbindung allmählich unter Bildung von Oxalsäure. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton und Eisessig.  $[\alpha]_D^{20}$ : 14,2° in 2,8%iger methylalkoholischer Lösung.

### 8. \*Rohrzucker (Saccharose) (*S.* 1064) $C_{12}H_{22}O_{11} =$



2405). *V.* In Blättern, Stengeln u. s. w. verschiedener Pflanzen (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* 27, 62; *H.* 20, 543; SCH., *H.* 27, 268). Grössere Mengen finden sich in Weizenkeimen und im Blütenstaube von *Carylus Avellana* und *Pinus silvestris* (SCH., *Fr.*). In Roggen und Gerste (JESSEN-HANSEN, *C.* 1897 II, 863). Rohrzuckergehalt tropischer Früchte siehe PRINSEN, GEELIGS, *Ch. Z.* 21, 719. —  $[\alpha]_D^{20}$  (für wässrige Lösungen, welche in 100 ccm ca. 16 g Zucker enthalten): 66,54° (MASCARD, BÉNARD, *A. ch.* [7] 17, 125. Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: WILEY, *Ann. Soc.* 21, 568. Absorptionsspectrum der Saccharose in Lösung: SPRING, *R.* 16, 1. Lösungswärme: BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 783. Bezeichnet 100 X den Procentgehalt einer wässrigen Lösung, so ist nach WOHL

$$\frac{1 - 0,36965 X}{(1 - 0,36965 X)^2 - 0,00303 X (1 - X)}$$
 Tabelle der Löslichkeit von Zucker in wässrigem Alkohol: SCHREFELD, *Fr.* 36, 197.

Rohrzucker, der durch Erhitzen mit etwas reinem Wasser auf 176° amorph gemacht ist, bleibt einige Monate amorph; wird dagegen beim Erhitzen mit etwas Wasser auch etwas  $CaO$ ,  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$  zugesetzt, so wird der amorphe Rohrzucker in 8—12 Tagen vollständig krystallinisch (WIECHMANN, *C.* 1897 I, 230). Ueber die Gesetze der

Inversion des Rohrzuckers vgl. die Zusammenstellung in v. LIPPMANN's Chemie der Zuckerarten (Braunschweig 1895), S. 725 ff. Inversion des Rohrzuckers durch Wasser allein: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 156; vgl. auch RAYMAN, SULC, C. 1898 I, 608. Inversion durch Salze: KAHLENBERG, DAVIS, FOWLER, *Am. Soc.* 21, 1. Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Zuckerconcentration: COHEN, *Ph. Ch.* 23, 442. Die Inversion erfolgt durch d-Campfersäure ebenso rasch wie durch l-Campfersäure (E. FISCHER, *H.* 26, 83 Anm.). Umwandlungswärme bei der Inversion durch Invertase (11,21 Cal. für 1 g): BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 792. Spaltung des Rohrzuckers durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 90. Rohrzucker giebt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat Ameisensäure. Essigsäure, wenig Tartronsäure (S. 354) und wenig Furfurol bildende Stoffe (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* 73, 471). Bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Oktonitrat (Knallzucker) (WILL, LENZE, *B.* 31, 81). Zuckerkalk zersetzt sich beim Stehen, wobei intermediär Acetondicarbonensäure (S. 374) gebildet wird (v. LIPPMANN, *B.* 26, 3057). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Rohrzucker entsteht neben nicht krystallisirenden Verbindungen Glykosepentaacetat (S. 573) (SKRAUP, *B.* 32, 2413).

Nachweis und Bestimmung neben Milchzucker: DOWZARD, *Soc.* 75, 371.

Verbindungen des Rohrzuckers. Bleisaccharat. Anwendung zur Abscheidung des Zuckers aus Melasse: WOHL, D.R.P. 85 024, 92 919, 92 920, 92 921; *B.* 29 Ref, 375; *C.* 1897 II, 926.

Rohrzuckeroktonitrat  $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_3)_6$ . *B.* Durch Nitrirung von Rohrzucker (WILL, LENZE, *B.* 31, 81). — Baumartig an einander gereichte, amorphe Kügelchen aus Alkohol von 0°. Schmelzp.: 28—29°. Zersetzung: bei 135°. Bei 50° sehr wenig haltbar.  $[\alpha]_D^{20}$ : 52,2° in 3,4%iger alkoholischer Lösung.

\*Oktacetat  $C_{28}H_{38}O_{10} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$  (S. 1070).  $\dagger$  Darst. Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267; TANRET, *Bl.* [3] 13, 263).

9. \*Trehalose  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$  (S. 1070). Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure langsam, aber ausschließlich in Glykose über (WINTERSTEIN, *H.* 19, 70). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Verhalten gegen verschiedene Hefesorten: BAU, *C.* 1899 II, 130. Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 95.

Trehaloseoktonitrat  $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(NO_3)_6$ . *B.* Durch Nitrirung der Trehalose (WILL, LENZE, *B.* 31, 85). — Perlmutterglänzende, durchsichtige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Zersetzt sich bei 136°.  $[\alpha]_D^{18}$ : 173,8° in 4%iger Eiessiglösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen.

## E. \* Einzelne Zuckerarten (S. 1070—1072).

(Vor I.) Digitoxose  $C_6H_{12}O_4$  (KILJANI, *B.* 31, 2454). *B.* Durch Spaltung von Digitoxin (Hptw. Bd. III, S. 582 u. Spl. dazu) mit alkoholischer Salzsäure (KILJANI, *Ar.* 233, 319; 234, 486). — Grosse Krystalle (aus Methylalkohol + Aether). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Wasser und Aceton.  $[\alpha]_D$ : +46° in wässriger Lösung bei  $p = 1,0906$ . Giebt mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure eine tief indigoblaue Färbung (K., *Ar.*, 234, 276). Bei der Einwirkung von Brom entsteht in geringer Menge eine Säure, deren Ca-Salz aus wässrig-alkoholischer Lösung durch viel Aceton fällbar ist. Beim Kochen mit  $Ag_2O$  in wässriger Lösung bildet sich Essigsäure (KILJANI, *B.* 32, 2196).

Oxim der Digitoxose  $C_6H_{12}O_4N$ . *B.* Durch  $NH_4OCl$  und Sodalösung aus Digitoxose (KILJANI, *B.* 31, 2455). — Kurze, seidenglänzende, concentrisch geordnete Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine gelbe, gummiartige Masse.

1. \*Fucose  $C_6H_{12}O_5$  (S. 1070). *B.* Bei der Hydrolyse des Tragantins [neben Xylose (S. 565) oder Arabinose (S. 564)] (WIDTSON, TOLLENS, *B.* 33, 138). —  $[\alpha]_D$ : ca. —74,5°.

2. \*Gentianose  $C_{36}H_{60}O_{51}$  (?) (S. 1071). *V.* In den Wurzeln von *Gentiana lutea*. Durch Extraction der frischen Wurzeln mit siedendem 95%igem Alkohol (BOURQUELOT, NARDIN, *C. r.* 126, 280). — Schmelzp.: 207—209°.  $[\alpha]_D$ : +31,25°. Reducirt alkalische Kupferlösung nicht, wird aber linksdrehend und reducirt stark nach der Behandlung mit Schwefelsäure. Gentianose wird durch ein lösliches Ferment aus *Gentiana acaulis*, durch Invertin und durch ein lösliches Ferment der Culturflüssigkeit von *Aspergillus niger* hydrolysiert, dagegen nicht durch Diastase und Emulsin (BOURQUELOT, *C. r.* 126, 1045).

**4. \* Melezitose**  $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$  (S. 1072). V. Neben Glykose im Honigseim (Ueberzug) der Lindenblätter (MAQUENNE, *Bl.* [3] 9, 723). Die Manna der Allagi Camellorum enthält nicht Melezitose, sondern Saccharose (ORLOW, *Z.* 29, 614). — D°: 1,5565 (PIONCHON, *C. r.* 124, 1523). Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 96.

**5. \* Raffinose**  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$  (S. 1071) V. In Weizenkeimen (E. SCHULZE, FRANKFURT, *B.* 27, 64; H. 20, 535). Isolirung aus Zuckerrüben: STONE, BAIRD, *C.* 1897 I, 893. — D°: 1,465 (PIONCHON, *C. r.* 124, 1523). Spaltung durch verschiedene Hefenzyme: KALANTHAR, *H.* 26, 90. Hydrolyse zu d-Fructose (S. 576) und Melibiose (S. 580) wird durch Schizosaccharomyces Pombe LINDNER und Saccharomyces Lagos VAN LAAR bewirkt; ohne Wirkung ist Saccharomyces apiculatus (BAU, *Ch. Z.* 21, 188). Raffinose wird durch die Diastase des Aspergillus niger zunächst zu Melibiose, letztere dann zu d-Glykose (S. 569) und Galactose (S. 567) invertirt (GILLOT, *C.* 1899 II, 129). Raffinose ist durch Unterhefe vollständig, durch Oberhefe nur theilweise vergährbar (BAU, *Ch. Z.* 18, 1796). Verhalten im Organismus: VOIT, *C.* 1897 II, 868.

Raffinosenitrat  $C_{18}H_{21}O_{18}N_{11} = C_{18}H_{21}O_{16}(NO_2)_{11}$ . B. Durch Nitrirung von wasserfreier oder krystallwasserhaltiger Raffinose (WILL, LENZE, *B.* 31, 85). — Fadenförmig aneinander gereibte Kügelchen aus Alkohol. Schmilzt zwischen 55—65°. Zersetzt sich bei 136°; bei 50° wenig haltbar. Reducirt FERLING'sche Lösung beim Erwärmen.  $[\alpha]_D^{20}$ : 94,9° in 3,6% iger alkoholischer Lösung.

**6a. Rhamnose**  $C_{18}H_{32}O_{14}$ . B. Durch Einwirkung des Ferments „Rhaminase“ auf Xanthorhammin (Hptw. Bd. III, S. 615 u. Spl. dazu) (C. u. G. TANRET, *C. r.* 129, 726; *Bl.* [3] 21, 1067). — Schmelzp.: 135—140° unter Zersetzung.  $[\alpha]_D$ : —41°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in 35 Thln. Eisessig, unlöslich in Aceton und in Essigäther. Vergäht durch Bierhefe nicht. Wird bei Einwirkung von verdünnten Säuren in 2 Mol. Rhamnose (S. 104) und 1 Mol. Galactose gespalten.

Oktacetat  $C_{31}H_{48}O_{22} = C_8H_{14}O_6(C_8H_8O_2)_5$ . Schmelzp.: 95°. Linksdrehend (T.).

Rhamninit  $C_{18}H_{34}O_{14}$ . B. Beim Reduciren von Rhaminose mit 4% igem Natriumamalgam (TANRET). — Reducirt nicht. Linksdrehend. Giebt bei Spaltung mit verdünnten Säuren Dulcit und Rhamnose (S. 104). —  $C_{18}H_{34}O_{14} \cdot 2BaO$ . —  $C_{18}H_{34}O_{14} \cdot 4PbO$ .

Rhamninitriotsäure  $C_{18}H_{32}O_{15}$ . B. Bei Oxydation von Rhaminose mit Brom (TANRET). — Als Gemenge der Säure mit dem Lacton erhalten. Linksdrehend. Reducirt nicht FERLING'sche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Säure in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galactonsäure (S. 424). —  $Ba(C_{18}H_{31}O_{15})_2$ . —  $Ca(C_{18}H_{31}O_{15})_2$ .

**6b. Secalose** s. S. 592.

**8. Zucker**  $C_{13}H_{24}O_{10}$  aus Strophantin. B. Durch Erhitzen des Strophantins (Spl. zu Bd. III, S. 649) mit Säuren, neben anderen Zuckern und Strophantidin (FEIST, *B.* 31, 536). — Weisse, mikrokrySTALLINISCHE Substanz. Schmelzp.: 207°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Methylalkohol; fast unlöslich in Aether und Ligroin. Reducirt FERLING'sche Lösung erst nach längerem Kochen. Vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin. Gährt nicht direct mit Hefe.  $[\alpha]_D$ : +8,24° in 5,76% iger Lösung. Liefert bei der Oxydation Oxalsäure, jedoch weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Bei der Destillation mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° bildet sich weder Furfurol noch Formaldehyd; der Destillationsrückstand reducirt jedoch nun die FERLING'sche Lösung leicht. Bei der Benzoylirung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein Gemisch eines Dibenzoates vom Schmelzp.: 136° und einer Verbindung  $C_{20}H_{22}O_8$  vom Schmelzp.: 68°.

**9. Zucker**  $C_{18}H_{32}O_{16}$  aus Stärke. B. Findet sich unter den Producten der Einwirkung der Diastase auf Stärke (LING, BAKER, *Soc.* 67, 708). — Phenylhydrazinderivat  $C_{18}H_{30}O_{14}(N_2H.C_6H_5)_2$ . Schmelzp.: 151°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

## F. \*Complexere Kohlehydrate (S. 1072—1100).

Ueber die Jodreactionen der Kohlehydrate vgl. ZANDER, PFLÜGER's Archiv 66, 545.

**I. \*Cellulose** (S. 1073—1080). Literatur: CROSS u. BEVAN, Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants (London 1895). *Molekularformel*:  $C_{72}H_{120}O_{60}$ ?

(BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2493). V. Gehalt des Torfes an Cellulose vgl.: v. FELLITZEN, TOLLENS, *B.* 30, 2574. Vorkommen im Thierreich: Im häutigen Sack von *Ascidia diamillaris* (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* 37, 439; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 149; AMBRONN, *J. Th.* 20, 318; SCHÄFER, *A.* 160, 323; WINTERSTEIN, *H.* 18, 43). Nach VIRCHOW (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger“ Körper. Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, welche aber, schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose übergeht. — B. Durch Einwirkung von Natronlauge auf Hydracellulose (S. 585) (neben Acidcellulose) (B., W., *B.* 32, 2493). — Krystallisirte Cellulose: GILSON, *Bl.* [3] 11, 590.

CROSS, BEVAN, BEADLE (*B.* 26, 2524; *Soc.* 67, 438) unterscheiden drei Arten von Cellulose. Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Chlor, gegen  $CS_2$  + Natronlauge und bezüglich der Bildung von Furfurol; auch wird mit HJ mehr oder weniger  $CH_3J$  gebildet.

a) Baumwoll-Cellulose nimmt kein Chlor auf, liefert kein Furfurol (s. u.) und wird aus der Lösung in Natronlauge +  $CS_2$  (s. u.) unverändert gefällt.

b) Jute-Cellulose. Wird von Chlor etwas angegriffen. Liefert 3—5% Furfurol und wird durch Natron +  $CS_2$  theilweise zerlegt.

c) Stroh-Cellulose  $C_6H_5O_5 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad / \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle CH_2$ . Nimmt viel Chlor auf. Liefert 12—15% Furfurol. Wird von Natron +  $CS_2$  erheblich zerlegt. Giebt mit Anilinsalzen eine rothe Reaction.

Verhalten gegen  $CS_2$  + Natronlauge. Man übergießt 1 Mol.-Gew. Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  mit 8 Mol.-Gew. Natronlauge von 15%, presst nach einiger Zeit ab und lässt das Product 3—5 Stunden mit 4 Mol.-Gew.  $CS_2$  stehen. Auf Zusatz von Wasser (60—80 Mol.-Gew.) löst sich ein Natriumsalz auf, das durch Alkohol oder NaCl ausgefällt werden kann. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Cellulose.

Zur Furfurolabspaltung übergießt man die Cellulose mit einem Gemisch aus 52 ccm conc. Schwefelsäure, 23 ccm wässriger Salzsäure und 25 ccm  $H_2O$ , verdünnt nach einiger Zeit und destillirt dann.

Die aus der Lösung in SCHWEIZER'S Reagens durch Säuren gefällte Substanz ist nicht Cellulose, sondern Acidcellulose (S. 586) (BUMCKE, WOLFFENSTEIN).

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf Cellulose in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 677. Ueber Inversion von Cellulose mit Rücksicht auf etwaige Benutzung des Processes zur Spiritusgewinnung vgl.: SIMONSEN, *Z. Ang.* 1898, 196, 219. Cellulose wird von starker Natronlauge in Acidcellulose  $C_9H_{20}O_{31}$  (S. 586) übergeführt (B., W.). Bei 15 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Cellulose mit 6 Thln. Schwefelsäure (von 1%) auf 3 Atm. entstehen ein amorphes Gummi  $C_6H_{10}O_5$  und eine gegen verdünnte Salzsäure resistente Cellulose (CROSS, BEVAN, SMITH, *B.* 29, 1459). Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Cellulose entsteht Hydracellulose  $C_6H_{10}O_5 + H_2O$  (S. 585) (B., W.). Bei der Oxydation von Cellulose entstehen je nach den Bedingungen Oxycellulosen (S. 585) von verschiedener Zusammensetzung; bei der Anwendung von Salpetersäure lassen sich ausserdem Zuckersäure (S. 436) und sauerstoffreiche Säuren mit 4 oder 5 Atomen C nachweisen (v. FABER, TOLLENS, *B.* 32, 2590). Verhalten der Cellulose gegen Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure: SKRAUP, *B.* 32, 2413; vgl. FRANCHIMONT, *R.* 18, 472. Cellulose wird bei der Gährung des frischen Grases nicht angegriffen (EMMERLING, *B.* 30, 1869).

Zum mikrochemischen Nachweis empfiehlt ZANDER (PFLÜGER'S Archiv, 66, 557) statt des RADLKOEFER'Schen Reagens das folgende Verfahren: Man färbt das Präparat mit Jodjodkalium-Lösung braun, saugt das überflüssige Jod unter Hinzufügen eines Tropfens Wassers fort und lässt dann einen Tropfen conc. Chlorzinklösung zufließen, worauf nun Umschlag in reines Blau eintritt. — Quantitative Trennung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin: HOFFMEISTER, *L. V. St.* 50, 347.

\* Salpetersäure Cellulose, Schiessbaumwolle, Pyroxylin (S. 1075). Das säurereichste, durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure zu erhaltende Product entspricht nach LUNGE und WEINTRAUB (*Z. Ang.* 1899, 441) der Zusammensetzung  $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$  (in Uebereinstimmung mit VIELLE). Einfluss des Mengenverhältnisses von Schwefelsäure zu Salpetersäure, der Temperatur u. s. w. auf den Nitrirungsvorgang: LUNGE, WEINTRAUB, *Z. Ang.* 1899, 466. Nitritt man Cellulose, Hydral- oder Acid-Cellulose (S. 585—586) unter gleichen Bedingungen, so gelangt man zu Producten, welche in Bezug auf Explosionspunkt, Drehungsvermögen und ebullioskopisches Verhalten übereinstimmendes Verhalten zeigen (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2502); die sogenannten „Nitrocellulosen“ leiten sich demnach nach BUMCKE und WOLFFENSTEIN nicht von der Cellulose selbst, sondern von ihren Hydrolysirungsproducten ab und sind als „Nitrohydrocellulosen“ zu bezeichnen. — Die Salpeter-

säureester der Cellulose liefern beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium schwarze Farbstoffe (VIDAL, D.R.P. 103 302; C. 1899 II, 549).

\* Cellulosepentanitrat  $C_{12}H_{15}O_{20}N_5 = C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$  (S. 1075). Durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure hergestellte Pentanitrocellulose ist in Aetheralkohol unlöslich. Doch gelingt es durch Methoden, bei denen die Nitrocellulose bezw. die Cellulose in Lösung gebracht werden, Präparate von dem Stickstoffgehalt der Pentanitrocellulose zu gewinnen, welche in Aetheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind; sie leiten sich vermuthlich von einfacheren Cellulosen ab (LUNGE, WEINTRAUB, Z. Ang. 1899, 445).

\* Cellulosehexanitrat  $C_{12}H_{14}O_{22}N_6 = C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$  (S. 1075). Ist nach LUNGE und WEINTRAUB (Z. Ang. 1899, 444) durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure nicht zu erhalten. Dagegen entsteht ein Product von dieser Zusammensetzung durch Nitrierung von Cellulose unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel (vgl. HOITSEMA, Z. Ang. 1898, 174).

Celluloseschwefelsäure  $C_6H_{10}O_{11}S_2$  (vgl. auch: {BLONDEAU, Berx. Jahresh. 25, 582; MARCHAND, Berx. Jahresh. 26, 615; FEHLING, A. 53, 135; FLECHSIG, H. 7, 528; HÖNIG, SCHUBERT, M. 6, 711; 7, 458}) (S. 1077). B. Durch Auflösen von gereinigter Baumwolle in reiner conc. Schwefelsäure bei höchstens  $15^\circ$  (STERN, Soc. 67, 77). Man lässt 4 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Baryt. Man reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen durch Alkohol. —  $Ba_2C_6H_8O_{11}S_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure von 2% zunächst in Schwefelsäure und die Säure  $C_6H_{10}O_8S$ , dann in Schwefelsäure und die Säure  $C_{18}H_{30}O_{21}S_2$  und endlich in Schwefelsäure und Zucker.

Cellulosetetracetat  $C_{11}H_{18}O_9 = C_6H_8O_4(O.COCH_3)_4$ . B. Durch Einwirkung von Acetylchlorid bei niedriger Temperatur auf die Masse, welche durch Mischen von Cellulosehydrat mit Zinkacetatlösung (bezw. krystallisirtem Magnesiumacetat) und Erhitzen auf  $110^\circ$  erhalten wird (CROSS, BEVAN, D.R.P. 85 329, 86 368; B. 29 Ref, 312, 461). — Durchscheinende Hütchen oder Blättchen aus Chloroform.

\* Acetylrte Triglykose (von FRANCHIMONT) (aus schwedischem Filtrirpapier) (S. 1077, Z. 20—15 v. u.) giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure d-Glykose (S. 569) (FRANCHIMONT, B. 18, 472). — SKRAUP (B. 32, 2413) erhielt aus SCHLEICHER-SCHÜLL'schem Filtrirpapier ein Präparat vom Schmelzp.:  $228^\circ$ , welches der Molekulargewichtsbestimmung zufolge eine Pentacetylhexose bezw. das Heptacetylderivat eines siebensäurigen Alkohols ist. Verseift man dieses mit Kalilauge, so entsteht eine in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindung, welche mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein dem Hydrazon der Mannose sehr ähnliches (oder damit identisches?) Product ergibt.

\* Oxycellulose, durch Salpetersäure gewonnen (S. 1077): vgl. TROMP DE HAAS, TOLLENS, A. 286, 298; BULL, Soc. 71, 1092; v. FABER, TOLLENS, B. 32, 2590.

Oxycellulose, durch Kaliumchlorat gewonnen,  $C_{24}H_{38}O_{21}$  (?). Darst. Eine siedende Lösung von 150 g  $KClO_3$  in 3000 ccm  $H_2O$  wird mit 30 g reiner Cellulose und allmählich mit 125 ccm Salzsäure ( $20^\circ$ ) versetzt und das Gemenge 1 Stunde gekocht (VIONON, C. r. 125, 448). — Weisse Masse, wird bei  $100^\circ$  gelb. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Verbrennungswärme: 4133 Cal. Giebt mit Jod und Schwefelsäure rasch Blaufärbung. Nitrierung: VIONON, C. r. 126, 1658. Liefert durch Behandeln mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 1. einen ungelöst bleibenden Theil, der sich wie reine Cellulose verhält; 2. eine Lösung, aus der Säuren eine complexe, reducirende, aldehydartige Substanz fällen, welche beim Kochen mit Salzsäure beträchtliche Mengen Furfurol bildet (V., C. r. 126, 1357). Geht beim Erhitzen mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin in stickstoffhaltige Producte über (V., C. r. 123, 1038). Fuchsin-schweflige Säure (vgl. Hptw. Bd. I, S. 910, Nr. 3 u. Spl. dazu) giebt mit Oxycellulose eine intensive Violett-färbung. Bei Einwirkung von Kali auf die Nitrooxycellulose entsteht Oxybrenztraubensäure (S. 282) (V., C. r. 127, 872).

Oxycellulose, durch Bromwasser gewonnen,  $C_{12}H_{20}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ ? B. Durch Einwirkung von Bromwasser auf Baumwolle, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk (v. FABER, TOLLENS, B. 32, 2591). — Weisses Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus zerfallenen Faserstückchen bestehend erweist. Unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit  $ZnCl_2$ -Jodlösung eine blauviolette, mit fuchsin-schwefeliger Säure bei längerem Stehen eine violette Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine goldgelbe Flüssigkeit. Destillation mit Salzsäure (D: 1,06) ergibt ca. 1,6% Furfurol.

Hydracellulose (Oxycellulose, durch Wasserstoffsuperoxyd gewonnen)  $C_{35}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ ? B. Durch Einwirkung von  $H_2O_2$  auf Cellulose (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, B. 32, 2495). — Weisses, sehr hygroskopisches Pulver. Besitzt reducirende und Aldehyd-Eigenschaften. Giebt mit Jod-Jodkalium keine Blaufärbung. Mit Phenyl-

hydrazin entsteht ein leicht veränderliches Hydrazon. Durch Alkalihydroxyde tritt Spaltung in einen alkaliumlöslichen Theil (Cellulose) und einen alkalilöslichen Theil (Acid-cellulose, s. u.) ein.

Die Oxycellulose ist nach v. FABER und TOLLENS (*B.* 32, 2589) kein bestimmtes chemisches Individuum. Je nach Art des oxydierenden Agens und seiner Einwirkung bilden sich aus Cellulose (Holz, Verbaudwatte) verschiedene Oxycellulosen, die als Verbindungen von 1—4 Mol. Cellulose mit 1 Mol. Celloxin  $C_6H_8O_6$  ( $C_6H_{10}O_6?$ ) anzusehen sind. Diese Oxycellulosen reduciren Fehling'sche Flüssigkeit und geben mit heisser Natronlauge goldgelbe Flüssigkeiten. Bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure entsteht Furfurol. Beim Kochen mit Kalk und Wasser geben sie, unter Hinterlassung von Cellulose, Isosaccharinsäure (S. 392) und eine Dioxymbuttersäure (S. 271).

Ueber „Oxycellulosen“ verschiedener Darstellung vgl. auch: ZANOTTI, *C.* 1899 I, 1210. Farbreactionen: JANDRIER, *C. r.* 128, 1407.

**Acidcellulose**  $C_{36}H_{62}O_{31}?$ . *B.* Durch Behandlung von Cellulose mit 30%iger Natronlauge oder mit SCHWEIZER'S Reagens. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Hydracellulose (s. o.) (neben Cellulose) (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2499). — Voluminöse, weisse Masse. Zeigt saure Reaction. Unlöslich in  $NH_3$ , in feuchtem Zustande in 8%iger Natronlauge löslich. Verliert beim Trocknen die Alkalilöslichkeit und nimmt die Zusammensetzung  $C_{36}H_{60}O_{30}$  an. Besitzt keine reducirenden Eigenschaften. Ist in kalter, conc. Salzsäure unverändert löslich. Beim längeren Stehen oder Erwärmen dieser Lösung tritt hydrolytische Spaltung ein.

\* **Hydrocellulose** (*S.* 1077). Nitrirung: VIGNON, *C. r.* 126, 1658.

\* **Lignin**, Holzsubstanz (*S.* 1078). Ligningehalt verschiedener Nadelhölzer: CIESLAR, *C.* 1899 I, 1214. Ueber den Träger der Ligninreactionen des Holzes vgl.: CZAPEK, *H.* 27, 141. Gelbfärbung mit Chlorhydraten von Aminophenolen s. PIUTTI, *G.* 28 II, 168.

\* **Tunicin**  $C_6H_{10}O_5$  (*S.* 1079). Ist wahrscheinlich mit Cellulose identisch (vgl. WINTERSTEIN, *H.* 18, 43; HOPPE-SEYLER, *B.* 27, 3329).

\* **Jute** (*S.* 1080). Die Jute hält nach dem Waschen mit  $NH_3$  60—65%  $\alpha$ -Cellulose, 15—20%  $\beta$  Cellulose  $C_{18}H_{22}O_6 = C_{17}H_{19}O_5 \cdot OCH_3$  und 18—22% eines Körpers  $C_{13}H_{10}O_6$  (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 667; *B.* 26, 2520). Die  $\alpha$ -Cellulose hinterbleibt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 70° und Erhitzen mit Bisulfiten auf 130—150°. Sie liefert mit HJ kein  $CH_3J$ . — Die beim Erwärmen von Jute mit 5%iger Schwefelsäure auf 80—90° gebildete \*Lignocellulose  $C_{12}H_{20}O_{10}$  ist identisch mit Pektin aus Johannisbeersaft (CROSS, *B.* 28, 2610). Sie findet sich auch im Weizen (SHERMAN, *C.* 1897 I, 1020). Sie liefert mit Chlor Chinonchloride, die bei der Reduction Pyrogallolderivate geben, beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,06) 9,7% Furfurol.

**Hemicellulosen**. Mit diesem Namen bezeichnet SCHULZE (*H.* 16, 387; 19, 39) Kohlehydrate der Zellwandungen, die sich in den Kaffeebohnen, den Schalen der Lupinensamen und Erbsen u. s. w. befinden und von siedenden, verdünnten Mineralsäuren zerlegt werden unter Bildung von Mannose, Xylose, Galactose, Arabinose, Glykose u. s. w. Von Oxydationsmitteln werden sie leicht zerstört.

Sehr leicht hydrolysirbare Hemicellulosen (schon durch 0,1%ige Salzsäure) setzen die Zellwände des Mehlkörpers der Gerste zusammen, bilden die Mittellamelle im Parenchym der Kartoffelnollen und Möhren und die Zellwände der jugendlichen Parenchymzellen des keimenden Mais. Sie werden durch Jod und Schwefelsäure gebläut, von Diastase gelöst (REINITZER, *H.* 23, 174).

Die Hemicellulose des Weizens besteht aus Pentosanen (SHERMAN, *C.* 1897 I, 1020).

**Furfuroide** (Furfurol bildende Kohlehydrate) des Getreidestrohs. Sie werden durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren leichter gelöst, als die Glykose-Cellulosen. Die Producte der Hydrolyse liefern bei der Vergärung durch Hefe Alkohol und  $CO_2$ , sind also von den Pentosen verschieden; vielleicht kommt ihnen die Constitution  $C_5H_8O_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} CH_2$  zu (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* 71, 1001).

**2. \* Stärke, Amylum** (*S.* 1080—1087). Ueber Molekulargrösse und Constitution von löslicher Stärke vgl. BROWN, MILLAR, *Soc.* 75, 331. Zur Constitution der Stärke vgl. ferner: SYLWESKI, *A.* 309, 282.

Darstellung von Reinstärke aus roher Stärke durch folgeweise Behandlung mit Oxydationsmitteln und nasirendem Chlor, Auflösung in verdünnter Kalilauge und Fällung durch Neutralisation: WITT, SIEMENS & HALSKE, D.R.P. 88 487; *B.* 29 Ref., 896.

Nach A. MEYER (Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895) kommen in den Stärkekörnern ausser Amylose und geringen Mengen Amylodextrin (s. S. 589) keine an-

deren Stoffe vor; die Amylose aber findet sich darin in zwei Modificationen ( $\alpha$  und  $\beta$ ).  $\alpha$ -Amylose wird bei 100° mit Wasser nicht flüssig.  $\beta$ -Amylose wird bei 100° mit Wasser flüssig. Die  $\alpha$ -Amylose bezw. Gemische derselben mit  $\beta$ -Amylose und Amylodextrin sind früher als „Stärkecellulose“ (S. 1082) bezeichnet. Löst man Stärkekörner in Wasser von 138°, so erhält man eine homogene, nicht opalisierende Lösung eines einheitlichen Körpers — der Amylose. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die Amylose in mikroskopischen, kleinen, zähflüssigen Tröpfchen, die eine Lösung von Wasser in Amylose („amylofuge Wasserlösung“) sind, ab. Die kalten Amyloselösungen sind als Mischungen von Wasser mit äusserst kleinen Tröpfchen amylofuger Wasserlösung aufzufassen. — Nach SYNIEWSKI (A. 309, 286) bestehen dagegen die Kartoffelstärkekörner aus einer einheitlichen Substanz von der empirischen Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$ . A. MEYER'S  $\alpha$ -Amylose ist nach ihm im Stärkekorn nicht vorhanden, sondern bildet sich erst nachträglich aus der in Lösung gegangenen Substanz der Stärkekörner.

Präparate wasserlöslicher Stärke. a) Hergestellt mit Kalilauge. B. Durch Digerieren von Reisstärke mit 1%iger Kalilauge (WROBLEWSKI, B. 30, 2108; Ch. Z. 22, 375). — 100 Thle. Wasser lösen 4 Thle. Wird von Jod blau gefärbt. Reducirt FEHLING'Sche Lösung nicht.

b) Hergestellt mit Natriumsuperoxyd ( $C_{18}H_{32}O_{16}$ ) =  $(3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)_3$ ? B. Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Stärke (SYNIEWSKI, B. 30, 2415; A. 309, 291). — Weisser, amorpher Körper ohne Geruch und Geschmack. Bis zu 12,5% in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Wässrige Lösungen, welche mehr als 5–6% enthalten, scheiden beim Stehen einen Niederschlag ab, der beim Erwärmen in Wasser sich wieder klar auflöst. Eine 12,5%ige Lösung nimmt noch mehr Substanz auf, ist aber nicht ganz klar und scheidet ein weisses, in Wasser schwer lösliches Reversionsproduct aus.  $[\alpha]_D^{20}$ : 195,3° in 10%iger Lösung (in concentrirter Lösung höher). Lässt sich aus ihren Estern nicht wieder regenerieren. Die Inversion verläuft mit verdünnter Salzsäure fast quantitativ, mit Wasser bei 140–145° nur bis zur Bildung von 3,99% d-Glykose, mit Diastase soweit, wie bei gewöhnlicher Stärke. —  $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$ . Durch  $Ba(OH)_2$  gefällt. Unlösliches Pulver (SYNIEWSKI, B. 31, 1791).

c) Mittels verdünnter Salzsäure dargestellt. Darst. Man lässt Kartoffelstärke mit 7,5%iger Salzsäure 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° stehen, entfernt die Säure durch Decantieren mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Das Präparat ist in heissem Wasser leicht und klar löslich (LINTNER, J. pr. [2] 34, 381). — 20–25 g mit Wasser angerührter Stärke werden unter Rühren zu einer Lösung von 5 ccm Salzsäure (D: 1,124) in 200–300 ccm  $H_2O$ , welche zum Sieden erhitzt war, eingetragen, die Flüssigkeit weiter erhitzt, bis sie dünnflüssig und klar geworden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man und füllt mit Alkohol (FÖRSTER, Ch. Z. 21, 41). — Für das nach LINTNER dargestellte Präparat ist  $[\alpha]_D^{15}$ : 202,0° zwischen Concentrationen von 2,5–4,5% (MILLAR, Soc. 71, 114). Es besitzt in reinem Zustande kein Kupferreductionsvermögen. Gibt beim Behandeln mit starker Salpetersäure bei 0° ein Nitroproduct  $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ , aus welchem durch Einleiten von  $H_2S$  in die auf 70–80° erwärmte und mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung lösliche Stärke in sehr reinem Zustande unverändert wiedergewonnen werden kann (BROWN, MILLAR, Soc. 75, 309).

Quellungswärme der Stärke, Contraction bei der Wasseraufnahme, Ableitung des Molekulargewichts ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>27</sub> aus der Wasserdampfspannung der wasserhaltigen Stärke: RODEWALD, Ph. Ch. 24, 193.

Stärke wird durch conc. Jodzinklösung (+ wenig Jod) rothbraun gefärbt; erst beim Verdünnen mit Wasser tritt Blaufärbung ein (MYLIUS, E. 28, 389).

Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Stärke von Mais (Zea mays), Weizen (Triticum vulgare), Reis (Oryza sativa), Kartoffel (Solanum tuberosum), süsser Kartoffel (Batatas edulis) ist für die Einwirkung von Enzymen verschiednen empfindlich. Die Reihenfolge ist, wenn man mit der am leichtesten gelösten Stärke beginnt, für Diastase: Batatas, Solanum, Triticum, Zea; für Ptyalin: Solanum, Batatas, Zea, Oryza, Triticum; für Pankreatin: Solanum, Batatas, Zea, Triticum, Oryza (STONE, C. 1897 I, 853). — Nach LINTNER und DÜLL (B. 26, 2536) entstehen bei der Diastase-Einwirkung als Zwischenproducte Amylodextrin (S. 589), dann nach einander Erythrodextrin, Achroodextrin (S. 590) und Isomaltose (S. 580). Malzauszug, welcher 15–20 Minuten auf 79–80° erhitzt ist, verwandelt Stärke in Dextrin, ohne dass gleichzeitig Zucker entsteht (POTEVIN, C. r. 126, 1218). Durch die Einwirkung von Diastase aus normalem Malz auf Stärke scheint nach LING, BAKER (Soc. 71, 512) Glykose nicht zu entstehen. Nach SYNIEWSKI (A. 309, 296) entsteht bei lange dauernder Einwirkung von Malzauszug auf Stärkelösung ausser Maltose (S. 579) ein bedeutend stärker reducirender Zucker (wahrscheinlich d-Glykose), der nicht durch weiteren Zerfall der Anfangs entstandenen Maltose, sondern aus dem nach

Abspaltung der Maltose zurückbleibenden Dextrin gebildet ist. — Zwischen dem Reductionsvermögen und dem spezifischen Drehungsvermögen der hydrolytisch entstehenden Producte besteht eine bestimmte Relation; setzt man nämlich das Reductionsvermögen der Maltose = 100 und bezeichnet das hierauf bezogene Reductionsvermögen des hydrolytischen Gemisches mit  $R$ , so ist das Drehungsvermögen des Gemisches  $[\alpha]_D$ :  $202^\circ - 0,64 R$  (BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* 71, 115). Zur Einwirkung von Diastase auf Stärke vgl. ferner: LING, BAKER, *Soc.* 71, 508; MITTELMEIER, *C.* 1897 II, 1010; PETIT, *C. r.* 125, 355; 128, 1176.

Umwandlungswärme der wasserlöslichen Stärke bei der Verzuckerung durch Malz-extract und Pankreatin: BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 783.

Bei der Hydrolyse durch Säuren entstehen andere Zwischenproducte als durch Diastase; die Zwischenproducte bei der Hydrolyse durch Säuren werden von JOHNSON (*Soc.* 73, 490) als „Glykoamyline“ bezeichnet und als Molekülverbindungen von Glykose mit Amylinen ( $C_{12}H_{20}O_{10}$ )<sub>n</sub> aufgefasst. Sie haben geringere Drehung als die Ausgangs- und End-Producte der Hydrolyse. — Einwirkung von Essigsäureanhydrid + conc. Schwefelsäure auf Stärke: SKRAUP, *B.* 32, 2413. — Beim Erhitzen mit verdünnter Oxalsäurelösung unter Druck entstehen Amylodextrin, die Erythrodextrine I, II  $\alpha$  und II  $\beta$ , die Achroodextrine I und II, Isomaltose und schliesslich Glykose, aber keine Maltose (LINTNER, DÜLL, *B.* 28, 1523).

Ueber Methoden, welche zur Untersuchung der durch Hydrolyse entstehenden Producte dienen, vgl.: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* 71, 72.

Stärke liefert beim trockenen Erhitzen bei ca. 200°, beim Erhitzen mit Säuren gegen 100° Furfurol (SESTINI, *C.* 1898 II, 182).

Trägt man Stärke unter Kühlung in ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure ein oder lässt man conc. Schwefelsäure zur Lösung von Stärke in conc. Salpetersäure zutropfen, so entsteht ein Hexanitrat  $[C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6]_x$  (s. u.) (WILL, LENZE, *B.* 31, 87).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Vergleichung der Methoden zur Stärkebestimmung: WILEY, KRUG, *Am. Soc.* 20, 253, 266; LINTNER, *Z. Ang.* 1898, 725. Bei Bestimmung des Wassers erhält man richtige Zahlen nur durch Trocknen im Vacuum bei 100° (DAFERT, *Fr.* 35, 622). — Verzuckerung der Stärke behufs Bestimmung als Glykose: *Fr.* 35, 608, durch Salicylsäure: BAUDRY, *Fr.* 35, 616. Umrechnung der durch Hydrolyse gebildeten Glykose in Stärke: *Fr.* 35, 609. Bestimmung in Cerealien durch Salzsäure: EFFRONT, *C.* 1897 I, 951. Bestimmung im Mehl durch directe Wägung: GIRARD, *C. r.* 124, 881. Polarimetrische Methode zur Bestimmung im Mehl: DOWZARD, *Chem. N.* 77, 107.

Colorimetrische Bestimmung als Jodstärke: DENNSTEDT, VOITGLÄNDER, *Fr.* 35, 620; LITTLETON, *Am.* 19, 44—49.

Trennung der Stärke (+ Dextrin) von der Cellulose durch  $ZnCl_2$ : LECLERC, *Fr.* 35, 615.

\*Jodstärke (*S.* 1085). Die Jodstärke ist nach KÜSTER (*A.* 283, 370) keine chemische Verbindung, sondern eine feste Lösung von Jod, bezw. Jod-Jodkalium u. s. w. in Stärke; vgl. dazu: FRIEDENTHAL, *C.* 1899 I, 1162. Zur Zusammensetzung vgl. auch: ROUVIER, *Bl.* [3] 11, 187. Zusammensetzung bei Anwendung verschiedener Jodmengen: ROUVIER, *C. r.* 124, 565. Aufnahmefähigkeit verschiedener Stärkearten im rohen und verkleisterten Zustand für Jod: HARZ, *C.* 1898 I, 1018.

Stärkehexanitrat  $(C_{12}H_{14}N_6O_{22})_x = [C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6]_x$ . *Darst.* Man löst Stärke unter Kühlung in 10 Vol. abgerauchter Salpetersäure (D: 1,52) und fügt nach 24 Stunden allmählich conc. Schwefelsäure hinzu (WILL, LENZE, *B.* 31, 87). Man trägt Reistärke unter Kühlung in ein Gemisch von 10 Vol.-Thln. Salpetersäure (D: 1,52) und 20 Vol.-Thln. conc. Schwefelsäure ein, lässt die breiartige Masse 24 Stunden bei etwa 8° stehen und trägt dann langsam in Eiswasser ein (W., L.). — Weisses Pulver. Zersetzt sich bei 194° mit grösster Heftigkeit; bei 50° vollkommen unzersetzt haltbar.

Nitroderivat der löslichen Stärke  $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ . *B.* Durch Behandeln von 12 g löslicher Stärke (nach LINTNER) mit 70 ccm starker Salpetersäure bei 0° und Versetzen mit Wasser (BROWN, MILLER, *Soc.* 75, 309). — Löslich in Aether und daraus fällbar durch Chloroform. Das kryoskopische Verhalten in Eisessig würde zur Formel  $2[C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3]$  stimmen.

Acetylderivat der löslichen (mit  $Na_2O_2$  bereiteten) Stärke  $C_{18}H_{25}O_{16}(CO.CH_3)_7$ . *B.* Durch Acetylchlorid und  $BaCO_3$  bei 120—140°. Reinigung durch Fällen aus Chloroform mit Lignoïn (SYNIEWSKI, *B.* 31, 1793). — Aeusserst feines, fast weisses amorphes Pulver. Schmelzp.: 110—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Molekulargewicht gefunden 773, berechnet 793. Liefert bei der Spaltung eine lösliche Stärke zurück.

Verbindungen von Stärke mit Formaldehyd vgl.: CLASSEN, *C.* 1897 I, 395; D.R.P. 92 259, 94 628, 99 378; *C.* 1897 II, 456; 1898 I, 295; 1899 I, 160.

Jod-Formaldehyd-Stärke vgl.: CLASSEN, D.R.P. 94 282; *C.* 1898 I, 229.

Verbindungen mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd: CLASSEN, D.R.P. 95 518; *C.* 1898 I, 811.

**3a. Apeponin** ( $C_{12}H_{22}O_{10}$ )<sub>n</sub>. *V.* In Roggen, Gerste und Weizen. *Gewinnung:* Die getrockneten Roggenkörner werden successive mit 90%igem und 70%igem Weingeist bei Zimmertemperatur extrahirt; der mit 70%igem Weingeist erhaltene Auszug wird mit gesättigtem Barytwasser gefällt; aus dem Niederschlag erhält man durch wiederholtes fractionirtes Fällen mit Baryt und Zerlegen mit CO<sub>2</sub> das Apeponin (JESSEN-HANSEN, *C.* 1897 II, 863). — Amorphes, weisses Pulver.  $[\alpha]_D$ : ca. —41,3°. Unvergährbar. Reducirt alkoholische Kupferlösung. Giebt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure ausschliesslich Fructose (S. 576).

**4. \*Bassorin** (*S.* 1087). Bei der Hydrolyse des Traganths mit verd. Schwefelsäure entstehen aus manchen Sorten Arabinose (S. 564), aus anderen Xylose (S. 565), ferner Fucose (S. 582) neben Spuren von Glykose und Galactose, sowie einer Cellulose-ähnlichen Substanz (WIDTSON, TOLLENS, *B.* 33, 132).

**4a. Capsicumsamenschleim.** Schwillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen. Giebt mit Jod eine vorübergehende Grünfärbung, welche rasch in Blau übergeht. Liefert 55,86% Pentosen (v. BITTÖ, *L. V. St.* 46, 323).

**5a. Carubin (Secalin)** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>. *V.* In Kleie: RITTHAUSEN, *J. pr.* 102, 321; *Ch. Z.* 21, 717. Im Johannisbrotsamen, in der Gerste und im Roggen (EFFRONT, *C. r.* 125, 39). — Weisse, schwammige, zerbrechliche Masse. Löslich in wässrigem, schwachem Alkohol. Giebt mit Wasser oder Natronlauge eine Gallerte, mit kalter Salzsäure eine inactive, FEHLING'sche Lösung nicht reducirende Lösung. Bei der Hydrolyse entstehen d-Mannose (S. 577) und d-Galactose (S. 567) (VAN EKENSTEIN, *C. r.* 125, 719; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 129, 228, 393). Bei Einwirkung von warmer Salpetersäure entsteht Lävulinssäure (S. 241); mit Phloroglucin und Salzsäure giebt Carubin nur spurenweise Furfuroreaction.

**6. \*Cellulosin** (*S.* 1088). {*B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dextrin, beim Behandeln von Stärke mit dem} *Bacillus amylobacter* {(VILLIERS, *B.* 24 Ref., 319).} — Nicht gährungsfähig.

**7. \*Dextrin** (*S.* 1088—1092). Als Dextrine bezeichnet LINTNER (*Ch. Z.* 21, 737) die hydrolytischen Abbauproducte der Stärke, welche höheres Molekulargewicht als das der Maltose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) besitzen, von der allgemeinen Formel  $(C_6H_{12}O_6)_x - H_2O_{(x-1)}$ . Ihre Isolirung gelingt nur durch Fractionirung mit verdünntem Alkohol. Durch alkoholische Barytlösung und alkoholische Kalkmilch werden sie zwar gefällt, aber auch chemisch verändert.

SYNIEWSKI (*A.* 309, 314) bezeichnet als Amylodextrine alle diejenigen aus Stärke durch Hydrolyse entstehenden Dextrine, welche FEHLING'sche Lösung nicht reduciren und sich mit Jodjodkaliumlösung indigblau färben; als Grendextrin das durch Abspaltung aller Maltosemoleküle aus einem Amylodextrin entstehende Product; als Maltodextrine alle zwischen den Amylodextrinen und dem Grendextrin liegenden Producte, aus denen noch Maltose abspaltbar ist; als Glykodextrine diejenigen Verbindungen, welche sich durch Abspaltung von Glykoseresten aus den Grendextrinmolekülen bilden.

Verbindungen von Dextrin mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd: CLASSEN, D.R.P. 95 518; *C.* 1898 I, 811.

\*Amylodextrin (*S.* 1089), mittels Säuren gewonnen. Krusten von Kryställchen. 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 8° 0,13 g, bei 80° 9,33 g. Reichlich löslich in siedendem Alkohol von 50%.  $[\alpha]_D^{13}$ : +193,4° (c = 5,17). Reductionswirkung gegen FEHLING'sche Lösung: (R)<sub>D</sub> = 6,6. Färbt sich mit Jod rothbraun (A. MEYER, Untersuchungen über die Stärkekörner [Jena 1895], S. 27 ff.).

Amylodextrin, mittels Diastase gewonnen (nach A. MEYER mit viel Amylose verunreinigt). *Darst.* Man versetzt eine 20%ige heisse, wässrige Lösung des Einwirkungsproductes von Diastase auf Kartoffelstärke (100 Thl. Stärke, 500 Thl. Wasser, Auszug von 5,5 Thln. Malz mit 22 Thln. Wasser bei 70°) mit so viel heissem Alkohol, dass eine ca. 10%ige Lösung in 40%igem Alkohol entsteht. Man filtrirt heiss durch

Glaswolle, beim Erkalten des Filtrates scheidet sich hauptsächlich Amylodextrin aus, das durch 8—10maliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol von 30—40% gereinigt wird (LINTNER, DÜLL, B. 26, 2543). — Sphärokrystalle (aus Wasser).  $[\alpha]_D$ : 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast in jedem Verhältniss löslich in heissem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkaliumlösung eine tiefblaue Färbung. Zerfällt durch Diastase zunächst in 3 Mol. Erythro-dextrin.

\*Achroodextrin (S. 1090)  $(C_{12}H_{20}O_{10})_8 + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}?$  Darst. Man behandelt die zum Syrup eingedampfte Lösung des Einwirkungsproductes von Diastase auf Stärke 2—3 Mal in 20—30%iger Lösung mit 60—70%igem Alkohol und dampft die alkoholische Lösung im Vacuum ein. Der erhaltene Syrup wird wiederholt mit Alkohol, zunächst von 90—85%, dann von 80% behandelt (LINTNER, DÜLL, B. 26, 2545). — Syrup.  $[\alpha]_D$ : 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol von 70%. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkalium keine Färbung.

\*Erythro-dextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}?$  Darst. Man lässt Diastase auf Stärke so lange einwirken, bis die Lösung das spec. Drehungsvermögen 165—170° erreicht, fügt zur heissen Lösung heissen Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu und filtrirt heiss. Das Filtrat dampft man im Vacuum zum Syrup ein und behandelt diesen wiederholt mit so viel verdünntem heissem Alkohol, dass anfangs eine 30%ige, später eine 20%ige Lösung in Alkohol von 70% entsteht. Wenn das Drehungsvermögen auf ca. 189° gestiegen ist, entfernt man durch wiederholte fractionirte Fällung mit 70—60%igem Alkohol in 10%iger, zuletzt in 5—2%iger Lösung Achroodextrin (LINTNER, DÜLL, B. 26, 2544). — Sphärokrystalle aus alkoholhaltigem Wasser.  $[\alpha]_D$ : 196°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in heissem, 50%igem Alkohol. Reducirt deutlich FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Jodjodkalium eine rein rothbraune Färbung. Diastase erzeugt 3 Mol. Achroodextrin.

Erythro-dextrin II $\alpha$  und II $\beta$   $(C_6H_{10}O_5)_8 + H_2O?$  B. Entstehen neben anderen Körpern bei 1-stdg. Erhitzen im Dampfbad, unter 1 $\frac{1}{2}$  Atm. Druck, von 100 g Stärke mit 400 ccm Wasser und 8 ccm Oxalsäurelösung von 5% (LINTNER, DÜLL, B. 28, 1525). Diese Erythro-dextrine entstehen nicht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke.

Erythro-dextrin II $\alpha$ . Bildet sehr leicht Sphärokrystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.  $[\alpha]_D$ : 194°. Wird in verdünnter Lösung durch Jod rothbraun gefärbt.

Erythro-dextrin II $\beta$ . Unlöslich in Alkohol von 75%. Bildet keine Sphärokrystalle. Wird durch Jodlösung rothbraun gefärbt, auch mit conc. Jodlösung und Schwefelsäure (hierbei giebt II $\beta$  eine Blaufärbung).

\*Maltodextrin  $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O \cdot C_{12}H_{20}O_9 \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10} < (?)$  (S. 1091). Darst. Vgl.: BROWN, MILLAR, Soc. 75, 288. — Syrup, durch Trocknen im Vacuum über P $_2$ O $_5$  als feste, glasige, wenig hygroskopische Masse erhalten. Löslich in Wasser in jedem Verhältniss. 100 ccm 85%iger Alkohol lösen ca. 1 g.  $[\alpha]_D$ : 181—183°. Reducionsvermögen: 42—43. Geht in 5—10%iger Lösung durch 1-stdg. Behandeln mit Extract aus lufttrockenem Malz vollständig in Maltose (S. 579) über, durch Säuren in d-Glykose (S. 569). Bei der Oxydation mit HgO in Gegenwart von Baryt entsteht Maltodextrinsäure A (s. u.) neben einer Säure von  $[\alpha]_D$ : 176—179°.

Ueber Maltodextrin vgl. ferner: LING, BAKER, Soc. 71, 510. Nach POTTEVIN (C. 1899 II, 864) ist das Maltodextrin von BROWN und MORRIS ein Gemenge von nichtreducirendem Dextrin und Maltose.

Maltodextrinsäure A  $C_{29}H_{50}O_{28} = C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O \cdot C_{12}H_{20}O_9 \cdot O \cdot C_5H_9O_5 (?)$ . B. Entsteht neben einer Säure von  $[\alpha]_D$ : 176—179° durch Oxydation von Maltodextrin mit frisch gefälltem HgO, unter Neutralisation mit Ba(OH) $_2$ , bis FEHLING'sche Lösung nicht reducirt wird (BROWN, MILLAR, Soc. 75, 293). — Die Säure krystallisirt nicht.  $[\alpha]_D$ : 192,3°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Mit Diastase hydrolysirt, giebt sie 40% Maltose und 60% Maltodextrinsäure B (s. u.). Durch verdünnte Säuren (Oxalsäure) wird sie in 85,8% d-Glykose und eine Säure C $_5$ H $_9$ O $_5$  gespalten. Das Calciumsalz enthält 2,4% Calcium und krystallisirt nicht.

Maltodextrinsäure B  $C_{17}H_{30}O_{16} = O < \begin{matrix} C_{12}H_{21}O_{10} \\ C_5H_9O_5 \end{matrix} ?$  B. Durch Hydrolyse von Maltodextrinsäure A mittels Diastase (neben Maltose) (BROWN, MILLAR, Soc. 75, 297). — Giebt beim Hydrolysiren mit Oxalsäure 67% d-Glykose und eine Säure C $_5$ H $_9$ O $_5$ . — Calciumsalz. Weisses amorphes Pulver, enthält nach dem Trocknen bei 100° 3,8% Calcium.

„Beständiges“ Dextrin. B. Entsteht beim Behandeln von Stärke mit einem Kaltwasserauszug aus lufttrockenem Malz unterhalb 60° neben Maltose (BROWN, MILLAR, Soc. 75, 315; vgl. BROWN, HERON, Soc. 35, 596):



(wasserfrei). Für die entwässerte Substanz ist  $[\alpha]_D$ :  $-39,5^\circ$ . Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht auf 12 Thle. d-Fructose (S. 576) 1 Thl. Glykose (S. 569). —  $C_{36}H_{62}O_{31}$ . 3 BaO. Niederschlag. — Mit ammoniakalischer Bleilösung entsteht ein Niederschlag  $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 7PbO$ .

Helianthinin ( $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ )<sub>3</sub> (bei  $120^\circ$ ). V. In den Knollen von Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis, Inula Helenium (TANRET, *Bl.* [3] 9, 624). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.:  $176^\circ$ . Löslich in 1 Thl. Wasser. Bei  $22^\circ$  löst sich 1 Thl. in 7,5 Thln. Alkohol von  $60^\circ$ , in 28 Thln. Alkohol von  $70^\circ$ , in 300 Thln. Alkohol von  $84^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-23,5^\circ$ . Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nicht gefällt durch Bleiessig oder Baryt. —  $2CaO + 4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen einer mit Kalk gesättigten wässrigen Lösung von Helianthinin durch Alkohol. —  $2BaO + 4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . B. Wie die Kalkverbindung. —  $17PbO + 12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleizucker und Ammoniak.

Inulinin  $C_{60}H_{104}O_{52}$  (bei  $120^\circ$ ). Mikroskopische Nadeln. Löslich in 9 Thln. siedendem Alkohol von  $70^\circ$ , unlöslich in kaltem Alkohol von  $70^\circ$  (T., *Bl.* [3] 9, 629 Anm.).  $[\alpha]_D$ :  $-29,6^\circ$ . —  $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 5CaO$ . —  $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 5BaO$ . Aus der Lösung von Inulinin in Baryt durch Alkohol gefällt. —  $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 12PbO$ . Durch Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak.

Pseudoinulin  $C_{96}H_{162}O_{81}$  (bei  $130^\circ$ ). Körner. Schmelzp.: ca.  $175^\circ$  unter Zersetzung. Löslich in 350—400 Thln. Wasser von  $10-15^\circ$ , in 90 Thln. Wasser bei  $22^\circ$ . Unlöslich in kaltem Alkohol von  $60^\circ$ , löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol von  $60^\circ$  (T., *Bl.* [3] 9, 629 Anm.).  $[\alpha]_D$ :  $-32,2^\circ$ . Löslich in Alkalien. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Fructose und Glykose. Löslich in Baryt; aus der Lösung wird durch Alkohol das Salz  $C_{96}H_{162}O_{81} \cdot 8BaO$  gefällt. Aus der Lösung in Baryt wird durch überschüssigen Baryt das Salz  $C_{96}H_{162}O_{81} \cdot 6BaO$  gefällt. —  $CaO \cdot 2C_{96}H_{162}O_{81}$ . — Wird nicht durch Bleiessig gefällt, aber auf nachherigen Zusatz von Ammoniak fällt das Salz  $C_{96}H_{162}O_{81} \cdot 19PbO$  nieder.

**20. \*Synanthrin (Synanthrose, Lävulin)** (S. 1098)  $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$  (bei  $120^\circ$ ) (TANRET, *Bl.* [3] 9, 625). Amorph. Schmelzp.:  $174^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-17^\circ$ . In jedem Verhältniss in Wasser löslich. 1 Thl. löst sich bei  $22^\circ$  in 10 Thln. Alkohol von  $84^\circ$ . —  $4CaO + 8C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Synanthrose mit Kalk und Fällen mit Alkohol. —  $11PbO + 8C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . Niederschlag, erhalten aus Synanthrin mit Bleizucker und Ammoniak.

**20a. Secalose, krystallisiertes  $\beta$ -Lävulin**  $C_{18}H_{32}O_{16}$  (?). V. Im grünen Roggen (SCHULZE, FRANKFURT, *H.* 20, 537) und Hafer (SCHULZE, *H.* 27, 284). — *Darst.* Aus Roggenstengeln (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* 27, 65). — Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Für eine 10%ige Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D$ :  $-28,7^\circ$ . Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht nur d-Fructose (S. 576) (SCH., FR., *B.* 27, 3525). Wird durch Invertin nicht invertirt.

**22a. Lupeose** s. *Hptw. Bd. I, S. 1059 u. Spl. Bd. I, S. 579.*

**23a. Paradoxtran**  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . V. Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, *B.* 26, 3098). — *Darst.* Man behandelt die fein zermahlene Pilze nach einander mit Aether, heissem Alkohol von 90%, kaltem Wasser, Kalilauge von  $1/2-1\%$ , wieder mit Wasser und kocht den Rückstand einige Stunden lang mit Schwefelsäure von  $2\frac{1}{2}\%$ , verdünnt stark mit Wasser und filtrirt heiss. Das eingeeengte Filtrat versetzt man mit 90—95% Alkohol. — Amorphe, feinfaserige Masse. Löst sich allmählich in Kalilauge von 5%. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt nur sehr langsam hydrolytische Spaltung, welche zur Bildung von d-Glykose führt.

**23b. Paraisodextran**  $(C_6H_{10}O_5)_x$  (bei  $102^\circ$ ). V. Im Polyporus betulinus (WINTERSTEIN, *H.* 21, 147). — *Darst.* Man behandelt die fein gemahlene und mit verdünntem Ammoniak gewaschenen Pilze längere Zeit mit Natronlauge von 6%, filtrirt und fällt den filtrirten Auszug durch  $CO_2$  oder verdünnte Salzsäure. — Amorph. Für die Lösung in Natronlauge von 5% ist, bei  $c = 4$ ,  $[\alpha]_D$ :  $+240^\circ$ . Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Vitriolöl + Jod blau gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glykose.

**25a. Secalin** s. *Carubin S. 589.*

**26a. Trehalum**  $C_{24}H_{32}O_{21}$  (bei 105°). *V.* In der Trehala (pathologisches Product einer Echinops-Art in Persien) (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 26, 1331). — *Darst.* Man kocht die Trehala zuerst mit starkem Alkohol und dann mit Wasser aus. Die wässrige Lösung wird heiss abgesaugt und 1 Tag stehen gelassen (SCH., M.). — Geschmackloses, hygroskopisches Pulver. Schmilzt nicht bei 240°.  $[\alpha]_D: +179^\circ$ . 100 ccm der wässrigen Lösung enthalten bei 16—18° 0,0591 g, bei 100° 1,8 g Trehalum. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glykose. Unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Gährt nicht mit Hefe.

### G. \* Gummiarten (*S.* 1100—1104).

(Vor I.) **Gummi aus Ammoniakharz**  $C_{17}H_{26}O_{14}$ . *Darst.* Das Harz wird wiederholt mit 90%igem Alkohol extrahirt; der Rückstand wird in Wasser gelöst und die heiss filtrirte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, was mehrere Male wiederholt wird. — Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° 7,36% Wasser.  $[\alpha]_D: -32,825^\circ$ . Giebt mit 20%iger Salzsäure Huminsubstanz und Lävulinsäure (S. 241), mit Salpetersäure oxydirt: Schleimsäure (S. 437), mit verdünnter Salzsäure destillirt: Furfurol (Hptw. Bd. III, S. 720), mit verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich Galactose (S. 567) neben wenig Arabinose (S. 564) und anderen Zuckerarten (Mannose?). Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Säure, welche FEHLING'sche Lösung reducirt (FRISCHMUTH, *C.* 1897 II, 979, 1078; 1898 I, 36).

I. \* **Arabin, Arabinsäure** (*S.* 1100). Nach VOTOČEK, SEBOR (*C.* 1899 II, 1022) ist die Arabinsäure aus der Zuckerrübe ein Gemenge neutraler Substanzen; unter den Producten der Hydrolyse finden sich keine Säuren; die von anderen Forschern erhaltenen „Salze“ der Arabinsäure sind als Alkoholate anzusprechen.

**2a. Chagnalgummi.** *V.* In chilenischen Puyaarten (WINTERSTEIN, *B.* 31, 1571). — Die durch viel siedendes Wasser erhaltene Lösung wird von Alkohol oder FEHLING'scher Lösung gefällt, ohne dass letztere reducirt wird. Dreht in conc. Lösung nur schwach rechts. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) 21,25% Schleimsäure, bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure 23,95% Furfurol, beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Xylose (S. 565) und mit etwas d-Galactose verunreinigte inactive Galactose (S. 567).

**2b. Hefegummi**  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (bei 110°). *V.* In der Bierhefe (SALKOWSKI, *B.* 27, 499). — *B.* Man kocht 500 g möglichst amyulfreie Presshefe (mit 29% Trockensubstanz)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gelinde mit einer Lösung von 150 g KOH in 5 L. Wasser. Nach 12 Stunden hebt man die alkalische Lösung ab, übergießt den Rückstand mit Wasser und hebt auch dieses ab. Die vereinigten alkalischen Lösungen versetzt man unter Umrühren mit 750 ccm FEHLING'scher Lösung und erhitzt sie, ohne zu rühren, bis zur Bildung eines klumpigen Niederschlages. Den Niederschlag knetet man mit Wasser durch und verreibt ihn dann mit wenig Salzsäure, und fällt aus der erhaltenen trüben Flüssigkeit das Gummi durch Alkohol von 90%. Zur Reinigung löst man es in Wasser, füllt nochmals mit absolutem Alkohol und Aether und löst den Niederschlag in 25 Thln. Wasser, filtrirt und giesst das, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Filtrat in das 7-fache Vol. absoluten Alkohol und wäscht den Niederschlag mit starkem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether (S.). — Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D: +90,1^\circ$  ( $p = 1,823$ ). Wird durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt, wohl aber durch FEHLING'sche Lösung. Wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Bei der Hydrolyse entsteht d-Mannose (S. 577) (HESSENLAND, *B.* 27, 926).

3. \* **Holzgummi** (*S.* 1102). Liefert beim Zufügen von conc. Schwefelsäure zur Lösung in conc. Salpetersäure eine nahezu farblose, hornartige Masse, die fast ganz unlöslich ist und wahrscheinlich ein Dinitrat  $C_8H_8O_4(NO_2)_2$  darstellt (WILL, LENZE, *B.* 31, 89).

5. \* **Thiergummi** (*S.* 1102) ist aus den Submaxillardrüsen oder aus dem Submaxillarmucin nach LANDWERR's Angaben nicht darstellbar. Es wird ein stickstoffreicher und schwefelhaltiger Körper an Stelle des Gummis erhalten (FOLIN, *H.* 23, 347). Vgl. über Thiergummi auch: WRÓBLEWSKI, *B.* 30, 2291; JAZEWITCH, *C.* 1898 II, 218.

5a. **Traganth** *s.* *Bassorin*, *Hptw.* Bd. I, S. 1087 u. *Spl.* Bd. I, S. 589.

## H. \*Pektinstoffe (S. 1104—1106).

Analysen von Pektinstoffen: TROMP DE HAAS, TOLLENS, *A.* 286, 281. Die Pektinstoffe entsprechen nahezu der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Zur Constitution der Pektinstoffe vgl. TOLLENS, *A.* 286, 293. Charakteristisch für die Pektinstoffe ist die Coagulierbarkeit ihrer Lösung durch die „Pektase“ (FRÉMY, vgl. BOURQUELOT, *C. r.* 128, 1242). Durch ein in der gekeimten Gerste enthaltenes, lösliches Ferment — die „Pektinase“ — werden sie hydrolysiert. — Die Pektine aus Edzian, Rosenblättern, Quitten, Hagbutten und Stachelbeeren sind rechtsdrehend ( $[\alpha]_D$ : 82—188°); sie geben bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Arabinose (S. 564), bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (S. 437) (B.).

1. \*Pektin (S. 1105). *Darst.* Aus Rüben (BERTRAND, MALLÈVRE, *Bl.* [3] 13, 79).

3. \*Pektinsäure (isomer mit Pektin) (S. 1105). *B.* Pektin wird durch Pektase nur in Gegenwart von Calciumsalzen gefällt; der Niederschlag ist pektinsaures Calcium (BERTRAND, MALLÈVRE, *Bl.* [3] 13, 80).

## I. \*Zersetzungsproducte der Kohlehydrate (S. 1106—1110).

2. \*Caramelan  $C_{12}H_{20}O_9$  (S. 1106). *Darst.* Man erhitzt Rohrzucker auf 180—190°, löst das erhaltene Caramel in heissem Wasser, versetzt mit Hefe um Zucker auf zu entfernen, filtriert und dampft im Vacuum ein (STOLLE, *C.* 1899 II, 1022). — Schmelzpt.: 134—136°. —  $C_{12}H_{16}O_8 \cdot PbO$ .

Tetracetylverbindung:  $C_{20}H_{16}O_{13} = C_{12}H_4(CO.C_6H_5)_4O_9$ . Braunes Pulver.

Monobenzoylverbindung:  $C_{19}H_{12}O_{10} = C_{12}H_7(CO.C_6H_5)O_9$ .

8. \*Huminsubstanzen (S. 1107—1110).

Huminsäuren. Bestimmung der freien Huminsäuren im Moorboden: TACKE, *Ch. Z.* 21, 174.

## XXXIII. \*Basen mit einem Atom Stickstoff (S. 1110—1117).

A. \*Basen  $C_nH_{2n+3}N$  (S. 1110—1139).

Bildungsweisen: 5. \*Aus gebronten Säureamiden (S. 1110). In den höheren Reihen ist es vorteilhaft, die Säureamide durch Einwirkung von Brom und Natrium-methylat in Methylurethane zu verwandeln:  $R.CO.NH_2 + Br_2 + 2NaO.CH_3 = R.NH.CO.O.CH_3 + 2NaBr + CH_3.OH$ , darauf aus den Urethanen durch Destillation mit Kalk die Amine darzustellen (JEFFREYS, *B.* 30, 898; *Am.* 22, 14).

7. \*Durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  gegen  $NH_2$  (S. 1110). Beim Ueberleiten von Alkoholdämpfen . . . Phospham . . . (VIDAL . . .); vgl. D.R.P. 64 346; *Frdl.* III, 13.

{9. \* (S. 1111). Die Hydroxylaminderivate der Aldehyde und Ketone (*Aldoxime und Ketoxime*) werden in alkoholischer Lösung} von Natrium {oder Natriumamalgam und Eisessig} zu Basen reducirt (GOLDSCHMIDT, *B.* 19, 3232.)

10. Durch Erhitzen der Additionsproducte von Alkyljodiden (oder Alkylchloriden) und Hexamethylentetramin (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) mit 3 Mol.-Gew. HCl und 12 Mol.-Gew. Alkohol entstehen primäre Basen (DELÉPINE, *Bl.* [3] 13, 555; 17, 291; *C. r.* 124, 292; *A. ch.* [7] 15, 508):  $C_6H_{12}N_4.CH_3J + 3HCl + 12C_2H_6O = 6CH_2(O.C_2H_5)_2 + 3NH_3.HCl + CH_3.NH_2.HJ$ .

11. Bei der Reduction von Aldehyd-Ammoniak oder Gemischen von Aldehyden und Ammoniak mit Zn-Staub + Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 73 812; *Frdl.* III, 15).

12. Primäre und secundäre Amine werden erhalten durch Einwirkung von Alkylhalogeniden oder ätherschwefelsauren Salzen auf Oxaminsäuresalze (Hptw. Bd. I, S. 1361) und darauf folgende Abspaltung des Oxalsäurerestes (BAUM, D.R.P. 77 597; *B.* 28 Ref., 126).

13. Secundäre Amine entstehen durch 2—3-stdg. Erhitzen von Dialkylsulfonamiden, welche aus aromatischen Sulfamidin (z. B. p-Toluolsulfamid) durch Einwirkung von 2 Aeq. NaOH und Halogenalkyl in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten werden, mit Chlorsulfonsäure auf 130—150° (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* 31, 3261).

\* Geschwindigkeit der Bildung von Aminen und Ammoniumbasen aus Alkylhalogeniden und Ammoniak: MENSCHUTKIN, *Ж.* 27, 96, 137; *B.* 28, 1398; vgl. dazu DUBOWSKY, *Ж.* 31, 34; C. 1899 I, 1066. — Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl in Abhängigkeit von der Structur der Amine: MENSCHUTKIN, *B.* 30, 2775.

*Nitrosylechlorid* erzeugt bei der Einwirkung auf primäre Amine hauptsächlich das entsprechende Alkylchlorid ( $R.NH_2 + NOCl = RCl + N_2 + H_2O$ ), bei der Einwirkung auf secundäre Amine die entsprechenden \**Nitrosamine* (*S.* 1114, *Z.* 2 v. o.) (SOLOMINA, *Ж.* 30, 431, 449; *C.* 1898 II, 887, 888).

Constitution der *Nitramine* (*S.* 1114):  $\begin{matrix} x \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ y \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{matrix} N? \text{ (BRÜHL, Ph. Ch. 25, 626).}$  Bei

der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der primären Nitramine entstehen neben den Dialkylnitraminen  $\begin{matrix} R \\ | \\ R_1 \end{matrix} > N.NO_2$  auch Dialkyl-Isonitramine  $R.N_2O.OR_1$  (FRANCHIMONT, UMBROVE, *R.* 15, 211). — Die sauren Nitramine  $R.N_2HO_2$  und noch leichter die Isonitramine  $R.N_2O.OR_1$  werden durch 40% ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von  $N_2O$  zersetzt, während die neutralen Nitramine  $\begin{matrix} R \\ | \\ R_1 \end{matrix} > N.NO_2$  nicht angegriffen werden (U., FR., *R.* 17, 287). — Aliphatische Nitramine geben in essigsaurer Lösung mit Zn und Anilin gelbe, mit Zn und  $\alpha$ -Naphthylamin oder Phenylendiamin rothe, mit Zn und Dimethylamin grüne Farbstoffe (FR., *R.* 16, 226).

*Oxydation* secundärer und tertiärer Basen durch Chamäleonlösung und rothes Blutlaugensalz plus Alkali: HAAS, *R.* 14, 166. Aliphatische Amine werden durch Chromsäuregemisch unter Entwicklung von N und  $CO_2$  zersetzt (DE CONINCK, COMBE, *C. r.* 127, 1221). Secundäre Amine liefern bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd Dialkylhydroxylamine  $R_2N.OH$ , tertiäre Amine: Trialkyloxamine  $R_3NO$  (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1004; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* 33, 159).

Beim Versetzen der Lösung von Hydrochloriden primärer oder secundärer Basen mit einer conc. Lösung von NaClO entstehen *Alkylchloramine*  $R.NHCl$  und  $R_2N.Cl$ . Bei der Destillation der Hydrochloride primärer Basen mit Chlorkalk und Wasser entstehen *Dichloramine*  $R.NCl_2$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 289). Alle diese Chloride werden von Reduktionsmitteln (Zinkfeile + wässrigem Alkohol,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $Na_2S$ ) wieder in die Stammsubstanzen zurückverwandelt. Die Chloramine  $R.NHCl$  sind sehr unbeständig und zersetzen sich schon beim Aufbewahren unter Bildung der Salze  $R.NH_2.HCl$ . Mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor:  $R.NHCl + 2HCl = R.NH_2.HCl + Cl_2$ . Durch Schwefelsäure von 25% werden sie in Dichloramine umgewandelt:  $2R.NHCl = R.NH_2 + R.NCl_2$ . Die Dichloramine sind im reinen Zustande beständiger, als die Chloramine  $R.NHCl$ , entwickeln aber mit conc. Salzsäure auch Chlor. Durch alkoholisches Kali erfolgt Spaltung in HCl und Säurenitrile, z. B.:  $C_3H_7.CH_2.NCl_2 = C_3H_7.CN + 2HCl$ .

Die *Dialkylchloramine*  $R_2NCl$  sind viel beständiger als die Verbindungen  $R.NHCl$  und  $R.NCl_2$ , doch zersetzen sie sich beim Aufbewahren auch allmählich allmählich unter Bildung von  $R_2NH.HCl$ . Mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor:  $R_2NCl + HCl = R_2NH + Cl_2$ . Mit HCN entstehen Derivate des Cyanamids:  $R_2NCl + KCN = R_2N.CN + KCl$ . Alkoholisches Kali zerlegt sie in HCl und alkylirte Aldehydderivate:  $(C_3H_7.CH_2)_2NCl + NaOH = C_3H_7.CH:N.C_3H_7 + NaCl + H_2O$ . Dieses Verhalten kann zur Feststellung der einwerthigen Alkylreste einer secundären Base benutzt werden: Das Chlorhydrat der Base wird durch Einwirkung von Natriumhypochlorit in das Chloramin verwandelt, dieses nach einander mit alkoholischer Kalilauge und mit Salzsäure behandelt und die Spaltungsproducte oder auch nur eins derselben ermittelt. Aethylisoamylamin z. B. giebt bei dieser Behandlung Isoamylamin, Aethylamin, Valeraldehyd und Acetaldehyd. Ist die Bruttoformel der Base bekannt, so genügt die Bestimmung von einem der vier Spaltungsproducte, im vorliegenden Falle z. B. des Isoamylamins, um die Natur der Radicale der vorliegenden secundären Base festzustellen (BERG, *Bl.* [3] 17, 297).

*Thionylechlorid* erzeugt nur mit in Aether gelösten primären Basen Thionylderivate (MICHAELIS, *A.* 274, 179):  $3R.NH_2 + SOCl_2 = R.N.SO + 2R.NH_2.HCl$ . Dieselben Verbindungen entstehen durch Behandeln von Thionylderivaten aromatischer Basen mit primären Basen der Fettreihe  $C_6H_5.N:SO + C_2H_5.NH_2 = C_6H_5.N:SO + C_6H_5.NH_2$ . Von Wasser werden die Thionylderivate in Sulfite übergeführt  $C_6H_5.N:SO + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + H_2SO_3$ .

Bei der Einwirkung von *Phosphortrichlorid* auf secundäre Amine entstehen Verbindungen  $R_2N.PCl_2$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 711):  $2(C_2H_5)_2NH + PCl_3 = (C_2H_5)_2N.PCl_2 + (C_2H_5)_2NH.HCl$ . Aehnlich wirken *Phosphoroxylechlorid*, *Phosphorsulfchlorid*, *Arsenochlorür*, *Borchlorid* und *Siliciumchlorid*, z. B.  $R_2NH + POCl_3 = R_2N.POCl_2 + HCl$ .

Unterschiede von primären, secundären und tertiären Aminen.

Mit *Metaphosphorsäure* geben die primären Basen in Alkohol unlösliche, in Wasser schwer lösliche Salze, dagegen die secundären und tertiären Basen in Wasser und Alkohol lösliche Salze (KOSSEL, SCHLÖMANN, D.R.P. 71 328; *Frdl.* III, 14; SCHLÖMANN, B. 26, 1023).

Primäre aliphatische Amine geben mit *Xylylenbromid* destillirbare N-Alkyldihydroisindole  $R-N\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right\rangle C_6H_4$ , secundäre Amine liefern Ammoniumbromide  $R-N(Br)\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right\rangle C_6H_4$ ,

tertiäre Amine geben Diammoniumbromide  $R\left\langle\begin{array}{l} R' \\ R'' \end{array}\right\rangle N(Br) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(Br)N\left\langle\begin{array}{l} R \\ R' \\ R'' \end{array}\right\rangle$

(SCHOLTZ, B. 31, 1707).

*Benzolsulfochlorid* (S. 1113, Nr. 2) liefert beim Schütteln mit der alkalischen Lösung eines primären Amins ein alkalilösliches Benzolsulfamid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHR$ , eines secundären Amins ein alkalilösliches Benzolsulfamid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NRR_1$ , während tertiäre Amine nicht verändert werden (HINSBERG, B. 23, 2962)}. Doch entstehen aus primären Aminen bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Benzolsulfochlorid in Gegenwart ungenügender Mengen von Alkali auch alkalilösliche Dibenzolsulfonderivate ( $C_6H_5 \cdot SO_2$ )<sub>2</sub>NR (SOLONINA, Z. 29, 405; C. 1897 II, 848). Es erweisen sich ferner in manchen Fällen auch die Monobenzolsulfonderivate der primären Basen  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHR$  als schwer löslich in Alkali, weil ihre Alkalisalze bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali stark hydrolytisch dissociirt werden bezw. in Alkalilauge schwer löslich sind (vgl. hierzu: SOLONINA, Z. 31, 640; C. 1899 II, 867; MARCKWALD, B. 32, 3512; 33, 765; DUDEN, B. 33, 477; WILLSTÄTTER, LESSING, B. 33, 557).

Farbenreaction: Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von *Nitroprussidnatrium*, welche mit Brenztraubensäure versetzt ist, eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure zunächst nach Blau umschlägt, dann rasch verschwindet (SIMON, C. r. 125, 536). Giebt ein Amin in Gegenwart von Nitroprussidnatrium a) mit Aldehyd Blaufärbung, so liegt ein sec. Amin vor, b) mit Aceton Violettröthfärbung, so liegt prim. Amin vor, c) weder mit Aldehyd noch mit Aceton Färbungen, so liegt ein tertiäres Amin vor (RAMINI, C. 1898 II, 133).

Quantitative Bestimmung von an Stickstoff gebundenem Alkyl: Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von  $NH_4J$  im Kohlensäurestrom gelingt es, die am Stickstoff gebundenen Alkyle als Jodüre abzutrennen und ihre Menge durch Umsetzung mit  $AgNO_3$  zu bestimmen (HERZIG, MEYER, M. 15, 614).

**I. \*Methylamin**  $CH_3N = CH_3 \cdot NH_2$  (S. 1116). V. Neben anderen Aminen unter den Producten der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCOCK, *Chem. News* 78, 210, 223). — B. Bei der Reduction von Hexamethylentetramin (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) (bezw. einem Gemenge von Formaldehyd und  $NH_3$ ) mit Zn-Staub + Salzsäure (TRILLAT, FAYOLLAT, Bl. [3] II, 23; Höchster Farbw. D.R.P. 73 812; *Frdl.* III, 15). Aus Formamid durch Reduction mittels Natrium in amyalkoholischer Lösung (GUERBET, Bl. [3] 21, 780). Durch elektrolytische Reduction von Nitromethan (S. 59) in schwefelsaurer Lösung bei 70—75° (PIERON, Bl. [3] 21, 783). Aus Fibrin durch Streptococci: EMMERLING, B. 30, 1863. — Darst. Beim Ueberleiten von Methylalkohol über auf 225—250° erhitztes Phospham oder beim Erhitzen von Phospham mit überschüssigem Methylalkohol auf 225° unter Druck, neben Dimethylamin (VIDAL, D.R.P. 64 346; *Frdl.* III, 13). Man erwärmt 2 Thle. käufliche Formaldehydlösung (S. 465) von 40% mit 1 Thl. festem  $NH_4Cl$  gegen 40° und dann langsam auf 95°, wobei Methylal überdestillirt. Beim Einengen des Rückstandes krystallisirt zunächst  $NH_4Cl$  und dann salzsaures Methylamin, das man aus Alkohol von 97% umkrystallisirt (BROCHET, CAMBIER, Bl. [3] 13, 534). Um Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin zu trennen, leitet man das Gemenge in abgekühlte, käufliche Formaldehydlösung und giebt dann das gleiche Gewicht an festem Kali hinzu, wodurch Trimethylamin entweicht. Bei stärkerem Erhitzen des Rückstandes destilliren die Methylenderivate des Methyl- und Dimethylamins über, die man durch Fractioniren trennt (DELÉPINE, A. ch. [7] 8, 445).

Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIO, Ph. Ch. 13, 294. Lösungswärme: BONNEFOI, C. r. 127, 516. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 776. Verhalten gegen alkalische Alkalihydrochloridlösungen: DE CONINCK, C. r. 126, 1042. Methylamin giebt mit NESSLER'S Reagens einen Niederschlag, der in überschüssigem Wasser unlöslich ist (Unterschied von Dimethyl- und Trimethylamin). Hydrat  $CH_3N + H_2O$ . Flüssigkeit. D<sup>13,0</sup>: 0,8993 (HENRY, Privatmittheilung).

Additionsproducte mit anorganischen Chloriden:  $LiCl \cdot CH_3 \cdot NH_2$ , entsteht bei Einwirkung von Methylamin auf  $LiCl$  oberhalb +65° C. Bildungswärme: +13,82 Cal.

(BONNEFOL, *C. r.* 127, 516). —  $LiCl(CH_3.NH_2)_2$ , entsteht zwischen 40 und 65°. Bildungswärme: +25,88 Cal. (B.). —  $LiCl(CH_3.NH_2)_3$ , entsteht unterhalb 40°. Bildungswärme: +36,69 Cal. —  $LiCl(CH_3.NH_2)_4$  entsteht bei 0° (B., *C. r.* 124, 773). —  $ZrCl_4.4CH_5N$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 826). —  $ThCl_4.4CH_5N$  (M.). —  $PbCl_4.4CH_5N$  (M.). —  $AgCl.CH_5N$  (JARRY, *C. r.* 124, 964; *A. ch.* [7] 17, 376). —  $AgBr.CH_5N$  (J.). —  $AgJ.CH_5N$  (J.). —  $2AgJ.CH_5N$  (J.).

\*Salze (*S.* 1117) \* $CH_3.NH_2.HCl$ . Schmelzpz.: 226—227° (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1013); 225—226° (JARRY, *C. r.* 124, 964).  $Kp_{15}$ : 225—230° (unzersetzt) (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] 13, 536). —  $(CH_3.NH_2)_2CdCl_2$ . Tafelförmige Krystalle (RAGLAND, *Am.* 22, 420). —  $CH_3.NH_2.SnCl_2$ . Prismatische Krystalle (COOK, *Am.* 22, 437). —  $(CH_3.NH_2)_2SnCl_6$ . Krystallinische Kügelchen (C.). — \* $CH_3.NH_2.AuCl_4$ . Leitet man in die alkoholisch-ätherische Lösung Salzsäure ein, so fällt Methylaminchlorhydrat aus (FENNER, TAFEL, *B.* 32, 3228). —  $CH_3.NH_2.CdBr_2$ . Prismen (R.). —  $(CH_3.NH_2)_2CdBr_4$ . Undeutliche, tafelförmige Krystalle (R.). —  $CH_3.NH_2.SnBr_3$ . Rothe Nadeln (C.). —  $(CH_3.NH_2)_2SnBr_6$ . Kugelige Aggregate oder hexagonale Platten (C.). — Methylaminbromselenat  $(CH_3.NH_2)_2SeBr_6$ . *B.* Eine alkoholische Lösung von Methylaminbromhydrat wurde mit Selentetrabromid behandelt (LENHER, *Am. Soc.* 20, 572). Rother Niederschlag. —  $CH_3.NH_2.HJ$ . Glänzende Tafeln. Schmelzpz.: ca. 220° unter Dunkelfärbung. Wenig zerfließlich (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 579). — Das Bitartrat schmilzt bei 175°, dabei in Wasser und Methyltartrimid zerfallend (LADENBURG, *B.* 29, 2711). — Saures, traubensaures Methylamin schmilzt bei 188° (WENDE, *B.* 29, 2719). — Pikrat  $CH_3.NH_2.C_6H_5O_2N_3$ . Prismen oder Tafeln. Schmelzpz.: 207° (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 461); 215° (RISTENPART, *B.* 29, 2530). 1 Thl. löst sich in 75 Thln. Wasser.

Lithiummethylammonium  $NH_3(CH_3)Li$ . *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf Lithium, welches auf —20° abgekühlt ist (MOISSAN, *C. r.* 128, 26). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wird bei höherer Temperatur oder beim Evacuiren unter Abspaltung von Methylamin und metallischem Li zersetzt, löst sich in einem Gemisch von Aether und Methylamin mit blauer Farbe, reagirt heftig mit  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  und  $C_2H_5J$ , wird von Wasser unter Bildung von  $LiOH$ , H und Methylamin zersetzt.

Methylchloramin  $CH_3NCl = CH_3.NHCl$ . *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Methylamin mit einer conc. Lösung von  $NaClO$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 318). — Sehr heftig riechendes Oel. Löslich in 8 Thln. Wasser. mischbar mit Alkohol und Aether.

\*Methyldichloramin  $CH_3NCl_2$  (*S.* 1117). *Darst.* Man destillirt ein Gemenge aus 30 g salzsaurem Methylamin mit 300 g Chlorkalk und destillirt dann das Product nochmals mit 75 g Chlorkalk (BAMBERGER, RENAULD, *B.* 28, 1683). — Mit  $NH_3.O.HCl$  und Holzgeist (+ Natriummethylat) entsteht Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491).

\*Methylnitramin  $CH_3O_2N_2 = CH_3.N_2HO_2$  (*S.* 1118). *B.* Entsteht bei Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitroharustoff (Spl. zu Bd. I, S. 1295). Aus asymm. Methylnitroharustoff und wässrigem Ammoniak bei 100°. Beim Nitriren von Methylharustoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 647). — *Darst.* Man kocht s-Dimethyldinitrooxamid (Hptw. Bd. I, S. 1365 u. Spl. dazu) mit 2 Mol.-Gew. Aetzbaryt, fällt freien Baryt durch  $CO_2$  und dampft die Lösung ein. Der Rückstand wird mit der theoretischen Menge Schwefelsäure versetzt und das freie Methylnitramin in Aether aufgenommen (FRANCHIMONT, *R.* 13, 313). Das Ammoniumsalz entsteht neben wenig Iminomethylnitrat

$CH_3.O.N \begin{smallmatrix} NH \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$  (?) (hygroskopisches Oel) beim Einleiten von  $NH_3$ -Gas in Methylnitrourethan

(Spl. zu Bd. I, S. 1254), gelöst in Aether (THIELE, LACHMAN, *A.* 288, 291). — Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, weniger in Aether, sehr wenig in Ligroin. Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.  $K = 3 \times 10^{-5}$  bei 0°,  $= 8,6 \times 10^{-5}$  bei 40° (HANTZSCH, *B.* 32, 3072). Bei der Destillation entstehen  $N_2O$ , Methylalkohol, Dimethylnitramin und Dimethylisonitramin (S. 599). Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam und wässrigem Alkohol entsteht Diazomethan. Mit Zink und conc. Salzsäure entstehen Methylamin, wenig Hydrazin und Methylhydrazin (S. 623) (THIELE, MEYER, *B.* 29, 962). Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erfolgt Zerlegung in Stickstoff und Holzgeist. Beim Behandeln der gekühlten wässrigen Lösung mit Natriumamalgam entstehen zunächst Methylamin und  $NaNO_2$ , dann entweicht Stickstoff.  $KMnO_4$ -Lösung entwickelt  $N_2O$ . Methylnitramin wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht  $NH_3$ , und es entsteht Ameisensäure (VON ERP, *B.* 29, 475). Reagirt mit Kaliumnitrit der Hauptsache nach unter Bildung von Stickstoff, Methylalkohol und Kaliumnitrat (FRANCHIMONT, *R.* 16, 226). Wird von Diazomethan in Dimethylnitramin übergeführt (D., v. P.). Beim Erhitzen mit  $\beta$ -Naphthol entweichen  $\frac{4}{5}$  des Stickstoffes, und es wird  $\beta$ -Naphtholmethyläther gebildet (FRANCHIMONT, UMGROVE, *R.* 15, 215). — Salze: FRANCHIMONT, *R.* 13, 321. \* $K.CH_3O_2N_2$ . Schmelzpz.: 220° (U., FR., *R.* 15, 198). —  $Ba(CH_3O_2N_2)_2 + H_2O$ . Perlmutterglänzende

Schuppen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 2,1 Thle. wasserhaltigen Salzes und bei 21,3° fast das Doppelte. — Zn.Ä<sub>2</sub> (bei 100°). Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Cd.Ä<sub>2</sub>. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Hg.Ä<sub>2</sub>. *B.* Durch Digestion einer wässrigen Methylnitraminlösung mit frisch gefälltem gelben HgO (LEY, KISSEL, *B.* 32, 1364). Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer. Elektrische Leitfähigkeit: L, K. — Co.Ä<sub>2</sub>. Tiefpurpurfarben. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cu.Ä<sub>2</sub>. Tiefblaue Tafeln. — Ag.Ä. Niederschlag. Blättchen (aus heissem Wasser).

Aethyläther des Methylisonitramins *s.* *Aethyl-N-Methylisonitramin S. 602.*

Thionylmethylamin CH<sub>3</sub>N:SO. *B.* Beim Stehen eines mit 10 g stark gekühlten Methylamins versetzten Gemisches aus 45 g Thionylanilin (Hptw. Bd. II, S. 355) und 4 Vol. Toluol (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 187). — An der Luft rauchendes Oel. Kp: 58—59°. Wird durch Wasser in CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> gespalten.

\*Dimethylamin C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH (*S. 1118*). *B.* Neben Methylamin bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Phospham bei 225—250° (VIDAL, *C.* 1897 II, 517; D.R.P. 64 346; *Frdl.* III, 13). — *Darst.* Durch Reduction eines Gemisches von Formaldehyd + Methylamin mittels Zn-Staub + HCl (Höchster Farbw. D.R.P. 73 812; *Frdl.* III, 15). In einem 6—7 L. fassenden Kolben wird eine Lösung von 100 g NaOH in 4 L. Wasser fast zum Sieden erhitzt und hierzu auf einmal 75 g gepulvertes Nitrosodimethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 329) und einige Zn-Späne gefügt. Der Kolben ist mit einem aufgesetzten Kühler versehen, an dessen oberem Ende sich ein PELIGOR'sches U-Rohr mit 75—100 ccm conc. Salzsäure befindet. Das dort aufgefangene (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH wird durch NaOH in Freiheit gesetzt und nochmals von Salzsäure verschluckt (Ausbeute fast theoretisch). Das HCl-Salz mengt man in einem Rohr mit ungelöschtem Kalkpulver, legt Kalkstücke vor, worauf man aus einem Verbrennungsöfen in eine eisgekühlte Vorlage destillirt (BORIS, MENSCHUTKIN, *Ж.* 30, 244; *C.* 1898 II, 478; vgl. auch NORRIS, LAWS, *Am.* 20, 54). Trennung von Methylamin und Trimethylamin: siehe Methylamin, S. 596.

Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 776. Dimethylamin nimmt bei 0° direct 2 Atome Brom auf (REMSEN, NORRIS, *Am.* 18, 94). Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefert salpetrige Säure, Formaldehyd und Ameisensäure, aber anscheinend kein Dimethylhydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1009). Das Nitrat liefert mit Essigsäureanhydrid das α-Dimethylnitramin (*S. 599*).

Hydrat C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N + H<sub>2</sub>O. Flüssigkeit. D<sup>13,9</sup>: 0,8126 (HENRY, Privatmittheilung).

Quecksilberchlorid-Verbindung. HgCl<sub>2</sub>.NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Blättchen. Schmelzpz.: 172° (HOFMANN, MARBURG, *A.* 305, 202).

Salze: \*C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl. Schmelzpz.: 171° (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 459). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol. — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.Br (NORRIS, LAWS, *Am.* 20, 54). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.J. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzpz.: 100° (N., L.). — 3C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, 2SeOCl<sub>2</sub> (N., *Am.* 20, 490). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.SeO<sub>3</sub> (N.). — C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NCl.CdCl<sub>2</sub>. Prismen (RAGLAND, *Am.* 22, 423). — C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NCl.2CdCl<sub>2</sub>. Durchsichtige Krystalle (mit 2H<sub>2</sub>O) (R.). — (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NCl)<sub>3</sub>.2CdCl<sub>2</sub>. Prismen (R.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.HgCl<sub>2</sub>. Schmelzpz.: 197—198° (MÖRNER, *H.* 22, 520). — \*C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.2HgCl<sub>2</sub>. Schmelzpz.: 233° (M.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.SnCl<sub>2</sub>. Nadeln (COOK, *Am.* 22, 438). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.Br. Durch Behandlung von 10 g des Hydrobromids mit 8 g Brom, Lösen der Masse in Alkohol, Fällung mit Aether (N., L.). Gelbe Nadeln. Schmelzpz.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.J. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzpz.: 98—99° (N., L.). — 3C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, SeBr, 2SeBr<sub>4</sub> (N.). — 2C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, SeBr<sub>4</sub> (N., LENHER, *Am. Soc.* 20, 574). Rothe Krystalle. — 2(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr)<sub>2</sub>.SeBr<sub>4</sub> (N.). — 2(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.SeBr<sub>4</sub> (N.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.CdBr<sub>2</sub> (RAGLAND). — (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr)<sub>2</sub>.CdBr<sub>2</sub>. Tafelförmige Krystalle (R.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.4CdBr<sub>2</sub>. Kurze, dicke Krystalle (R.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.SnBr<sub>2</sub>. Weisse Schuppen oder Federn (COOK). — (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HBr)<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub>. Hexagonale Prismen (C.). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HJ.J. Durch Einleiten von trockenem Dimethylamin in eine ätherische Jodlösung (N., L.). Dunkles Oel. — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HJ.J<sub>2</sub>. Aus dem Hydrojodid durch Einwirkung von Jod in HJ-Lösung (N., L.). Lange Nadeln von dunkelblauem Stahlglanz. Schmelzpz.: 97°. Löslich in Alkohol und Aether. — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HJ.CdJ<sub>2</sub>. Tafelförmige, kubische Krystalle (RAGLAND). — Pikrat C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Glänzende Tafeln. Schmelzpz.: 155—156° (D.). 100 Thle. Wasser lösen 1,79 Thle.

Dimethylehloramin C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCl. *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Dimethylamin mit einer conc. Lösung von NaOCl (BERG, *A. ch.* [7] 3, 319). — Stechend riechendes Oel. Kp: 46°. D<sup>0</sup>: 0,989.

\*Nitrosodimethylamin C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.NO. (*S. 1119*). Brechungsvermögen: BÄHN, *Ph. Ch.* 16, 214.

\*Dimethylnitramin  $C_2H_5O_2N_2$ . a) \**α*-Derivat  $(CH_3)_2N.NO_2$  (S. 1119, Z. 24 v. u.). B. Beim Stehen unter Umschütteln von 10 g Dimethylaminnitrat mit 20 g Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, B. 28, 402; B., KIRPAL, B. 28, 537). Man neutralisirt nahezu mit Natronlauge, übersättigt mit Soda und extrahirt mit Aether. — Entsteht neben dem *β*-Derivat (Dimethylisonitramin, s. u.) aus dem Silbersalze des Methylnitramins (S. 597) und  $CH_3J$  (FRANCHIMONT, UMBROVE, R. 15, 219). Bei Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Methylnitramin (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 647). Durch Einwirkung von Diazomethan auf Nitramid, neben Dimethylisonitramin und einem Oel vom Kp: 110—115° (HEINKE, B. 31, 1395, 1397). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge von 5% in  $HNO_2$ , Ameisensäure, Methylamin, wenig Dimethylamin (VAN ERP, R. 14, 51) und Holzgeist (FRANCHIMONT, VAN ERP, R. 14, 247). Beim Erhitzen von 1 g Dimethylnitramin mit 4 g KOH und 5 Tropfen Wasser auf 190° entstehen: Methanal (S. 465),  $HNO_2$  und Methylamin (v. E., B. 29, 475).

b) *β*-Derivat. Dimethylisonitramin  $CH_3.N:NO.OCH_3(?)$ . B. Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Methylnitramin (FRANCHIMONT, UMBROVE, R. 15, 213). Entsteht auch neben dem *α*-Derivat aus dem Silbersalze des Methylnitramins und  $CH_3J$  (FR., U.). — Flüssigkeit. Kp: 112°.  $D^{20}$ : 1,079. Wird von conc. Schwefelsäure lebhaft angegriffen. Erzeugt in einer essigsäuren Lösung von *α*-Naphthylamin sofort eine Färbung (Unterschied vom *α*-Derivat). Beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge im Rohr auf 100° werden  $\frac{4}{5}$  des Stickstoffes frei, und es wird Methylalkohol gebildet.

Dithiodimethylamin  $C_4H_{12}N_2S_2 = [(CH_3)_2N]_2S_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew.  $S_2Cl_2$ , gelöst in absolutem Aether, in die gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew.  $NH(CH_3)_2$  in trockenem Aether (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 28, 166). Man destillirt die abfiltrirte Lösung im Vacuum. — Röthlichgelbe Flüssigkeit. Kp<sub>2</sub>: 82—83°. Kp: 170—180° (nicht unzersetzt). Zerfällt mit Säuren in  $NH(CH_3)_2$ ,  $SO_2$  und Schwefel.

Dimethylthionaminsäure  $(CH_3)_2NH.SO_2$ . B. Aus Dimethylamin und  $SO_2$  (SCHUMANN, Z. a. Ch. 23, 61). — Gelbe, krystallinische Masse.

Dimethylsulfaminsäure  $(CH_3)_2N.SO_2.OH$  s. Hptv. Bd. I, S. 1177.

Tetramethylsulfamid  $[(CH_3)_2N]_2SO_2$  s. Hptv. Bd. I, S. 1178.

\*Trimethylamin  $C_3H_9N = (CH_3)_3N$  (S. 1119). V. In den Pilzhyphen der Flechte *Sticta fuliginosa* (DICKSON) (ZOPF, A. 297, 272). — B. Aus Fibrin durch Streptococcen (EMMERLING, B. 30, 1863). Beim Erhitzen von Salmiak mit überschüssiger Methanallösung (S. 465) (BROCHET, CAMBIER, Bl. [3] 13, 536). Findet sich in den Producten der Einwirkung von Methylalkohol auf  $Mg_3N_2$  (SZARVASY, B. 30, 306). Durch Reduction von Trimethylloxamin (S. 615) mit Zinkstaub (HANTZSCH, HILLAND, B. 31, 2064; DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 796). — Trennung von Ammoniak. Man kocht die gemischten Hydrochloride (1 Thl.) mit 5,5 Thln. absolutem Alkohol aus, destillirt die erhaltene filtrirte Lösung ab, und versetzt den Rückstand mit Aetznatron. Man fängt die entstehenden Gase in Wasser auf, neutralisirt die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und übergießt den Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol, der nur Trimethylaminsulfat aufnimmt (FLEECK, Am. Soc. 18, 672). — Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 298. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, C. r. 126, 777. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd entsteht Trimethylloxamin  $(CH_3)_3NO$  (s. S. 615) (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 1005). Trimethylaminchlorhydrat wird durch Chromsäuregemisch nicht zersetzt (DE CONINCK, C. r. 128, 682). Trimethylamin giebt mit Brom in ätherischer Lösung eine Verbindung  $(CH_3)_3N.HBr.Br$  (gelbe Nadeln). Dagegen entsteht mit Jod die Verbindung  $(CH_3)_3N.J_2$  (s. u.) (NORRIS, Am. 20, 51).

Quecksilberchlorid-Verbindung:  $3HgCl_2.2N(CH_3)_3$  (HOFMANN, MARBURG, A. 305, 203).

Salze: \*Salzsaures Trimethylamin schmilzt bei 271—275° (unter Zersetzung) (DELÉPINE, A. ch. [7] 8, 451; vgl. BROCHET, CAMBIER, Bl. [3] 13, 537). —  $(CH_3)_3N.HCl$ .  $SeOCl_2$  (NORRIS, Am. 20, 490). —  $2(CH_3)_3N.HCl.SeOCl_2.SeO_2.H_2O$  (N.). —  $*(CH_3)_3N.HCl.CdCl_2$ . Monokline Prismen (RAGLAND, Am. 22, 428). —  $[(CH_3)_3N.HCl]_2.CdCl_2$ . Prismen mit schiefen Enden (R.). —  $*N(CH_3)_3.HCl.2HgCl_2$ . Schmelzp.: 112° (MÖRNER, H. 22, 520). —  $(CH_3)_3N.HCl.SnCl_4$ . Dreieckige Platten (COOK, Am. 22, 439). —  $*[N(CH_3)_3.HCl]_2.PtCl_4$ . Schmelzp.: 242—243° (unter Zersetzung) (WILLSTÄTTER, B. 28, 3287). —  $*N(CH_3)_3.HCl.AuCl_3$ . Schmelzp.: gegen 250° (unter Zersetzung) (WILLSTÄTTER). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $N(CH_3)_3.HBr.Br$ . Beim Erwärmen einer Lösung von  $N(CH_3)_3.HBr$  mit 1 Mol.-Gew. Brom (REMSEN, NORRIS, Am. 18, 91; NORRIS, Am. 20, 51). Prismatische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Aether. Wird durch Wasser sofort zersetzt. —  $2(CH_3)_3N.HBr.SeBr_4$  (N., LENNER, Am. Soc. 20,

574). Rothes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). —  $2(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr.SeBr}_4.\text{SeOBr}_2$  (N.). —  $2[(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr}_2]_2.\text{SeBr}_4$  (N.). —  $2[(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr}_2].(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr.SeBr}_4$  (N.). —  $3[(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr}]_2.\text{CdBr}_2$ . Durchsichtige Prismen (R.). —  $2[(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr}].\text{SnBr}_4$  (Cook). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{J}_2$ . Gelber Niederschlag, erhalten durch Eingiessen von Trimethylamin in eine alkoholische Jodlösung (R., N.). Schmelzp.:  $66^\circ$  (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 452). Durch verdünnte Salzsäure wird sofort alles Jod ausgeschieden. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol entsteht  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N.HJ}$ . —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{HJ}$ . Schmelzp.: gegen  $260^\circ$  (unter Zersetzung) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 453). — \* $\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{HJ.J}_4$ . Niederschlag, aus bläulichgrauen Tafeln bestehend. Schmelzp.:  $65^\circ$  (DELÉPINE). —  $(\text{CH}_3)_3\text{N.HCl.J}$ . Aus Jodmonochlorid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol (NORRIS, SMALLEY, *Am.* 20, 58). Dunkelrothbraune Nadeln. Schmelzp.:  $84^\circ$ . Spaltet mit Wasser Jod ab. — \* $\text{C}_3\text{H}_9\text{N.ClJ.HCl}$  giebt mit Soda die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N.J}_2$  (N., *Am.*, 20, 51). —  $(\text{CH}_3)_3\text{N.HCl.JCl}_2$ . Aus Jodtrichlorid und Trimethylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte (N., S.). Gelber Niederschlag. Schmelzp.:  $168^\circ$ . Durch Wasser zersetzt. —  $(\text{CH}_3)_3\text{N.HBr.J}$ . Aus Jodbromid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol neben dem Hydrobromid (N., S.). Kastanienbraune Nadeln. Schmelzp.:  $89^\circ$ . —  $(\text{CH}_3)_3\text{N.HJ.CdJ}_2$ . Würfelförmige Krystalle (RAGLAND). —  $2[(\text{CH}_3)_3\text{N.HJ}].\text{CdJ}_2$ . Rhombische Prismen (R.). — Trimethylaminsalz der Ueberchromsäure. B. Man lässt 2–3 g reines Trimethylamin in  $\frac{3}{4}$  L. ätherische Ueberchromsäurelösung einfließen (WIEDE, *B.* 31, 3141). Leichtes, schwarzes Krystallpulver. Sehr explosiv.

Trimethylamin bildet mit Ameisensäure und Essigsäure die folgenden Producte, welche ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung sieden, aber im Dampfzustand völlig dissociirt sind: Formiat  $5\text{CH}_3\text{O}_2.2(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .  $\text{Kp}_{16}$ :  $95,5^\circ$ .  $\text{Kp}_{749,5}$ :  $178,5-180^\circ$ . — Acetat  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2.(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .  $\text{Kp}_{37}$ :  $80-81^\circ$ .  $\text{Kp}_{755}$ :  $154^\circ$  (ANDRÉ, *C. r.* 126, 1107).

Pikrat  $\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Hellgelbe Prismen. Schmelzp.:  $216^\circ$  (D.). 100 The. Wasser lösen 1,3 Thl. — Pikrolonat  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N.C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$ . Hellgelbe, rhombische Täfelchen vom Zersetzungspunkt:  $252^\circ$ .

\*Tetramethylammoniumjodid  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ} = (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  (*S.* 1120). B. Beim Erhitzen von Trimethylazoniumjodid (*S.* 624) mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $125-130^\circ$  (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 59). Das Bromid entsteht durch Erhitzen von Acetonyl-Trimethylammoniumbromid (Spl. zu Bd. I, *S.* 1231) auf  $195-200^\circ$  (BRENDLER, TAFEL, *B.* 31, 2684). — Das Jodid löst sich in flüssiger  $\text{SO}_2$  mit gelber Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssiger  $\text{SO}_2$  und in Wasser von  $0^\circ$ : WALDEN, *B.* 32, 2864. Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: CARAKA, *G.* 27 I, 207. Elektrische Leitfähigkeit des \*Tetramethylumhydrates (*S.* 1121): BREDIG, *Ch. Ph.* 13, 299. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCdCl}_3$ . Hexagonale Prismen (KING, RAGLAND, *Am.* 22, 431). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NSnCl}_3$ . Nadeln (Cook, *Am.* 22, 439). —  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{SnCl}_6$  (C.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCdBr}_3$ . Hexagonale Prismen (RAGLAND). —  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{CdBr}_4$ . Rhombische Prismen (R.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCdJ}_3$ . Krystallinische Körner (R.). —  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CdJ}_4$ . Weisse, federförmige Krystalle (R.). —  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{Pb}_3\text{J}_{10}$ . Seideartige, stark doppelbrechende Prismen (MOSNIER, *A. ch.* [7] 12, 385). —  $\text{N}_3(\text{CH}_3)_{11}\text{HBI}_2\text{J}_7$ . B. Aus Tetramethylammoniumjodid und Jodwismuthjodkaliumlösung (PRESCOTT, *Am. Soc.* 20, 97). Orangegelber Niederschlag. Hexagonale Krystalle aus Salzsäure. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol. — Tetramethylammoniumsalz der Ueberchromsäure  $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$ . *Darst.* In ca.  $\frac{1}{2}$  L. gekühlter ätherischer Ueberchromsäurelösung werden ca. 10 cm einer 10%igen wässrigen Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegossen (WIEDE, *B.* 31, 3140). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag.  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{BaCl}_2$  setzen Ueberchromsäureanhydrid in Freiheit unter Fällung der betreffenden Oxyde.

\*Jodmethyltrimethylumjodid  $(\text{CH}_2\text{J})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  (*S.* 1121). Elektrisches Leitvermögen der Base  $\text{CH}_2\text{J.N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ : BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 300.

2. \*Aethylamin  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2$  (*S.* 1122). B. Durch Einwirkung von Na in siedendem Amylalkohol auf Acetamid (GUERBET, *C. r.* 129, 62; *Bl.* [3] 21, 778). Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Phospham bei  $225-250^\circ$ , neben Diäthylamin (VIDAL, *D.R.P.* 64 346, *Frdl.* III, 13). Aus Aldehyd-Ammoniak (*S.* 472) mit Zinkfeile und Salzsäure in der Kälte (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 11, 24; JEAN, *Bl.* [3] 13, 474; vgl. auch Höchster Farbwerke, *D.R.P.* 73 812; *Frdl.* III, 15). Durch elektrolytische Reduction von Nitroäthan (*S.* 61) in schwefelsaurer Lösung bei  $70-75^\circ$  (PIERON, *Bl.* [3] 21, 784). — Schmelzp.:  $-85,2^\circ$ .  $\text{Kp}$ :  $+19-20^\circ$  (LADENBURG, KRÜEL, *B.* 32, 1821). Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 777. Mit  $\text{SCl}_2$  + Ligroin entsteht die Verbindung  $(\text{S.N.C.H}_5)_4$  (*S.* 603) (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* 23, 2742). Beim Erhitzen von saurem, oxalsaurem Aethylamin bis auf  $260^\circ$  entstehen symmetrisches Diäthylloxamid (Hptw. Bd. I,

S. 1365) und Aethylformamid (Hptw. Bd. I, S. 1235) (HOLLEMAN, *B.* 13, 416). — Hydrat  $C_2H_7N + H_2O$ . Flüssig.  $D^{18.9}$ : 0,8512 (HENRY, Privattheilung).

Verbindungen des Aethylamins mit Chloriden und Bromiden.  $C_2H_7N$ . LiCl (BONNEFOI, *C. r.* 129, 1257). —  $(C_2H_7N)_3LiCl$  (B.). —  $(C_2H_7N)_3LiCl$  (B.). —  $(C_2H_7N)_2HgCl_2 = Hg[N(C_2H_5)_2]_2Cl_2$  (äthylirter „schmelzbarer Präcipitat“). B. Durch Zusatz von Aethylamin zu schwach salzsaurer  $HgCl_2$ -Lösung bis zu schwach alkalischer Reaction. Aus alkoholischer  $HgCl_2$ -Lösung durch Aethylamin (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* 305, 200). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung). —  $ZrCl_4 \cdot 4C_2H_7N$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 827, 841). —  $ZrBr_4 \cdot 4C_2H_7N$  (M.). —  $TbCl_4 \cdot 4C_2H_7N$  (M.). —  $TbBr_4 \cdot 4C_2H_7N$  (M.). —  $PbCl_4 \cdot 4C_2H_7N$  (M.).

\* Salze (S. 1122—1123) \*  $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ .  $D^{21}$ : 1,2045. Löslich in 0,42 Thln. Wasser bei 17° (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* 24, 513). —  $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot SnCl_2$ . Weisse Nadeln (COOK, *Am.* 22, 440). —  $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$  (C.). — \*  $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Schmelzpunkt: 218° (unter Zersetzung) (DIEPOLDER, *B.* 31, 497). —  $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SeBr_4$ . Hexagonale, rothe Prismen (LENER, *Am. Soc.* 20, 573). —  $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr \cdot SnBr_4$ . Nadeln (C.). —  $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$ . Hellgelbe, prismatische oder pyramidale Krystalle (C.).

Aethylaminoxallessigester  $C_8H_{12}O_5 \cdot C_2H_5NH_2$ . *Darst.* Gleiche Moleküle Oxal-essigester und Monäthylamin werden in 30%igen ätherischen Lösungen unter Kühlung gemischt (W. WISLIZENUS, BECKH, *A.* 295, 354). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren oder Kochen in alkoholischer Lösung in Aethylamin-Oxalcitronensäurelactonester (S. 449) über. — Saures, traubenaussäures Aethylamin. Schmelzp.: 142—143° (WENDE, *B.* 29, 2720). — Pikrat  $C_2H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 66,7 Thln. Wasser und in 30,7 Thln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* 6, 917).

Kaliumäthylamid  $C_2H_5 \cdot NHK$ . B. Durch gelindes Erhitzen von Kalium in Aethylamin (TITHERLEY, *Soc.* 71, 463). — Grauweiße, feste Masse, schmilzt zwischen 200° und 300° zu grünlicher Flüssigkeit.

Aethylchloramin  $C_2H_5NCl = C_2H_5 \cdot NHCl$ . B. Beim Vermischen der Lösungen von  $NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl$  und  $NaOCl$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 319). — Sehr stechend riechendes Oel.  $D^0$ : 1,067. Beim Erhitzen entsteht salzsaures Aethylamin.

\* Aethyldichloramin  $C_2H_5 \cdot NCl_2$  (S. 1124). *Zur Darst. s.:* PALOMAA, *B.* 32, 3343; TSCHERNIAK, *B.* 32, 3582. — Liefert mit Aethylamin Aethyldiäthylendiamin  $C_6H_{14}N_2$  (S. 634) (LAPPMANN, REGENSDORFER, *B.* 30, 2053).

\* 2-( $\beta$ )-Bromäthylamin  $C_2H_5NBr = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  (S. 1124). *Darst.* Das Hydrobromid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 170° von 50 g Bromäthylphthalimid (Hptw. Bd. II, S. 1799) mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 25 ccm Eisessig (GABRIEL, STELZNER, *B.* 28, 2929). — Liefert beim Stehen mit Kalilauge von 33% Dimethylenimin (S. 617).

\* Aethylnitramin  $C_2H_5O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$  (S. 1124, Z. 12 v. u.). *Darst.* Aus Diäthylidinitroxamid (Spl. zu Bd. I, S. 1365) und  $NH_3$  (UMBERGVE, FRANCHMONT, *B.* 16, 388). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzp.: + 6°.  $D^{15}$ : 1,1675. Nicht flüchtig. Sauer reagierend. Liefert zwei Reihen von Alkylderivaten.

Salze:  $Li \cdot C_2H_5O_2N_2 (+ H_2O?)$ . Zersetzt sich bei 247—252°. —  $Na \cdot C_2H_5O_2N_2$ . Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $K \cdot C_2H_5O_2N_2$ . Blättchen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$ . Schmelzp.: 228°. Explodirt bei höherer Temperatur. —  $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$ . Schön ausgebildete Krystalle, die sich bei 230° zersetzen. —  $Hg(C_2H_5O_2N_2)_2$ . Explosiv. —  $Co(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$ . Gut ausgebildete, gelbbraune Krystalle, die bei 50—60° unter Wasserverlust purpurfarben werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. — Das Kupfersalz ist wenig beständig, zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lösung und explodirt beim Erhitzen.

\* 2-Jodäthyltrimethylumjodid  $C_5H_{13}NJ_3 = CH_3J \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$  (S. 1125). B. Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylenimin (S. 617) und  $CH_3J$  in Holzgeist (GABRIEL, STELZNER, *B.* 28, 2931). — Flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—240° (unter Zersetzung).

Aethylmethylnitramin  $C_3H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2)C_2H_5$ . B. Aus Methylnitramin (S. 597), alkalischem Kali und  $C_2H_5Br$  (FRANCHMONT, *B.* 13, 327). Aus Kalium-Aethylnitramin (s. o.) und Jodmethyl (UMBERGVE, FR., *B.* 16, 394). — Schmelzp.: — 30°.  $Kp_{98.5}$ : 195,8°.  $Kp_{25}$ : 90,5°.  $D^{15}$ : 1,1012. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Aethylamin,  $HNO_2$  und Ameisensäure.

Methyl-N-Aethyl-Isonitramin  $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Silberäthylnitramin und Jodmethyl (neben wenig normalem Methyläthylnitramin) (UMBERGVE, FRANCHMONT, *B.* 16, 397, 409). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 36—38°.  $D^{15}$ : 1,0415. Wird durch KOH bei 100° zersetzt unter Bildung von Methylalkohol, Stickstoff und Aethanal.

**Aethyl-N-Methyl-Isonitramin**  $C_5H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot N_2O \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Silbermethylnitramin und Jodäthyl (neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 6° und Aethylmethylnitramin) (UMBROGVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 400). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 35°.  $D^{15}$ : 1,044. Zerfällt durch KOH bei 100° im Rohre in Stickstoff, Aethylalkohol, Methylalkohol und Ameisensäure (die beiden letzteren sind als Umwandlungsproducte des primär gebildeten Formaldehyds anzusehen).

\* **Diäthylamin**  $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$  (*S.* 1125). *B.* Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Phospham bei 225—250°, neben Aethylamin (VIDAL, D.R.P. 64 346; *Frdl.* III, 13). — *Darst.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von *p*-Toluolsulfonsäure-Diäthylamid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit Chlorsulfonsäure auf 130—150° (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* 31, 3263). Durch Auflöfung von 50 g Diäthylanilin in 148 g Salzsäure (D: 1,12), verdünnt mit 75 ccm Wasser, Nitrosirung mit 32 g  $NaNO_2$  in 50 ccm Wasser und langsame Zugabe der Lösung zu einer am Rückflusskühler siedenden Lösung von 85 g NaOH in 2 L Wasser. Ausbeute 75% (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 60). — Diäthylamin ist in flüssigem  $SO_2$  leicht löslich, mit gelber Farbe (WALDEN, *B.* 32, 2864). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitungsvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297. Mit  $SnCl_2$  entsteht N-Thiodiäthylamin  $S[N(C_2H_5)_2]_2$  (S. 603). Wasserstoffsuperoxyd oxydirt zu  $\beta\beta$ -Diäthylhydroxylamin (S. 615) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1009). — Hydrat  $C_4H_{11}N + H_2O$ . Dickes Oel.  $D^{13,9}$ : 0,7544 (HENRY, Privatmittheilung).

\* **Diäthylaminchlorhydrat**  $(C_2H_5)_2NH \cdot Cl$ .  $D^{21,4}$ : 1,0475 (SCHIEFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* 24, 514). Leitfähigkeit in wässriger Alkohol: WALKER, HAMBLY, *Soc.* 71, 61. Verhalten gegen alkalische Alkalihypochloritlösungen: DE CONINCK, *C. r.* 126, 1042. —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$  (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2292). —  $[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]_2 \cdot PbCl_2$  (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* 22, 191). —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HBr \cdot Br$ . *B.* Aus dem Amin durch Brom in ätherischer Lösung oder aus dem Hydrobromid durch Brom. Rothgelbe Nadeln (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 60).

**Diäthylaminoxaldestigester**  $C_8H_{12}O_5 \cdot (C_2H_5)_2NH$ . Krystalle. Schmelzp.: 109°. Sehr beständig; kann unverändert aufbewahrt werden, geht aber in siedender alkoholischer Lösung leicht in Diäthylaminoxalceitronensäurelactonester über (W. WISLIZENUS, БЕКН, *A.* 295, 355). — Diäthylaminoxalceitronensäurelactonester  $C_4H_8O_9 \cdot (C_2H_5)_2NH$ . *B.* Durch 1/2 Kochen von Diäthylaminoxaldestigester in der 20—25fache Menge Alkohol (W., B.). — Feine Nadelchen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 126°.

**Diäthylehloramin**  $C_4H_{10}NCl = (C_2H_5)_2NCl$ . Stechend riechendes Oel.  $Kp$ : 91°.  $D^0$ : 0,943 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 320). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von  $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ .

**Dibromdiäthylamin**  $C_4H_9NBr_2 = NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br)_2$ . *B.* Aus Iminoäthylphenyläther (Hptw. Bd. II, S. 653) durch 6 stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 810). — Mittels KOH gelingt es nicht, das Brom durch (OH) zu ersetzen; dagegen führt längeres Digeriren mit  $AgNO_3$  zum Diäthylolamin-Nitrat (Spl. zu Bd. I, S. 1172). —  $(C_4H_9NBr_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Lange, orangerothe Nadeln; sintern bei 209°; schmelzen bei 222°. —  $C_4H_9NBr_2 \cdot HBr$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Schmelzp.: 199—200°. —  $3C_4H_9NBr_2 \cdot 2Bi_2J_3$ . Rubinrothe, abgeflachte Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. — Pikrat  $C_4H_9NBr_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Rhombische Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 128°.

\* **Nitrosodiäthylin**  $C_4H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO$  (*S.* 1126). *B.* Aus Aethylamin und NOCl in ätherischer Lösung bei —15° bis —20° (SOLONINA, *Ж.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214.

\* **Diäthylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO_2$  (*S.* 1126, *Z.* 28 v. o.). *B.* Aus Kalium-Aethylnitramin (S. 601) und Jodäthyl (UMBROGVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 396). —  $Kp_{16}$ : 93°.  $D^{15}$ : 1,057. Wird durch KOH bei 150—160° unter Bildung von Aethylamin, salpêtriger Säure und wahrscheinlich Aethanal zersetzt, während siedende, verdünnte Kalilauge kaum angreift.

**Diäthylisonitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2$ . *B.* Aus Silber-Aethylnitramin und Jodäthyl (UMBROGVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 399). —  $Kp_{16}$ : 46—50°.  $D^{15}$ : 1,000. Wird durch KOH bei 100° zersetzt unter Bildung von Aethylalkohol, Stickstoff und Aethanal.

\* **Diäthylmethylamin**  $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2N(CH_3)$  (*S.* 1126). Elektrisches Leitvermögen  $K = 0,027$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 299).

\* **Triäthylamin**  $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$  (*S.* 1126). Gegenseitige Löslichkeit von Triäthylamin und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 459. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 298. Geschwindigkeit der Reaction mit Jodäthyl und Bromäthyl: DE HEMPTINNE, BEKAERT, *C.* 1899 I, 329. Das

Bromid  $N(C_2H_5)_2 \cdot Br$ , reagirt mit Zinkäthyl nach der Gleichung:  $(C_2H_5)_2NBr_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Br + C_2H_5 \cdot ZnBr$  (LACHMANN, *Am.* 18, 373). — Hydrat  $C_6H_{12}N + H_2O$ . Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 0,7295 (HENRY, Privatmittheilung). Sehr wenig löslich in Wasser.

Chlorhydrat.  $D^{15}$ : 1,06885. 1 Thl. Wasser löst ca. 1,5 Thle. Salz (SCHIFF, MONSACCI, *Ph. Ch.* 24, 516). —  $[(C_2H_5)_3N \cdot HCl]_2 \cdot CeCl_4$ . *B.* Durch Lösen von  $CeO_2$  in methylalkoholischer Salzsäure und Zusatz von  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$  (KOPPEL, *Z. a. Ch.* 18, 309). Gelber, krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser unter Cl-Entwicklung zersetzt. —  $[(C_2H_5)_3N \cdot HBr]_2 \cdot SnBr_4$ . Rhombische Platten (COOK, *Am.* 22, 445). —  $(C_2H_5)_3N \cdot HJ \cdot J_2$  (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 21, 504). Oel.

Triäthylaminoxalcitronensäurelactonester  $C_{14}H_{18}O_6$  ( $C_2H_5)_3N$ . *B.* Molekulare Mengen Oxalestiger (S. 372) und Triäthylamin werden in ätherischer Lösung unter guter Kühlung gemischt, wobei die Verbindung als stark lichtbrechendes Oel ausfällt. Lässt man das Oel bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung 1 Tag stehen, so scheidet sich dieselbe Verbindung in Krystallen, Schmelzp.:  $64^\circ$ , ab (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* 295, 359). — Triäthylamindioxyalbernsteinsäurelactonester  $C_{14}H_{16}O_9$ . ( $C_2H_5)_3N$ . Bildet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen ätherischer Lösungen von  $(C_2H_5)_3N$  und Dioxyalbernsteinsäurelactonester (S. 450) (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* 295, 362). — Schmelzp.:  $80-82^\circ$ . Löslich in Wasser.

\* Triäthylaminoxid  $C_6H_{12}ON = (C_2H_5)_3NO$  (S. 1127). *B.* {Aus Nitroäthan und Zinkäthyl (BEWAD, ...); vgl. auch LACHMANN, *B.* 32, 27. — *Darst.*: *L.*, *B.* 33, 1031. —  $Kp_{753}$ :  $157-158^\circ$  (corr.). Giebt mit Natriumnitrit sofort Stickoxyd. Reagirt heftig mit Jodmethyl; mässigt man die Reaction, so entsteht unter Abscheidung von Jod jodwasserstoffsäures Triäthylamin. — *Ueber eine isomere Verbindung s. Triäthylloxamin S. 615.*

\* Teträthylumhydrat  $(C_2H_5)_4N \cdot OH$  (S. 1127). —  $(C_2H_5)_4N \cdot Cl$ .  $D^{21}$ : 1,0801 (SCHIFF, MONSACCI, *Ph. Ch.* 24, 517). —  $(C_2H_5)_4N \cdot Cl + 6HgCl_2$ . Schmelzp.:  $220-225^\circ$ . Weisses Pulver (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2291). —  $[(C_2H_5)_4NCl]_2 \cdot 5CuCl_2$ . Tief rubinrothe Prismen (MEYERHOFFER, *M.* 14, 165). —  $[(C_2H_5)_4NBr]_2 \cdot SeBr_4$ . Hexagonale Tafeln (LENHER, *Am. Soc.* 20, 574). —  $(C_2H_5)_4NJ$ . Löst sich in flüssigem  $SO_2$  mit gelber Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem  $SO_2$  und in Wasser von  $0^\circ$ : WALDEN, *B.* 32, 2864. Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton: CARRARA, *G.* 271, 207. —  $4(C_2H_5)_4NJ + 3PbJ_2$ . Weisse, mikroskopische Stäbchen. Wird durch Wasser nicht zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] 12, 386). —  $(C_2H_5)_4N \cdot CN + 2Hg(CN)_2$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol (St., *B.* 31, 2289).

N-Thiodiäthylamin  $C_8H_{20}N_2S = [(C_2H_5)_2N]_2S$ . *B.* Durch Einwirkung von  $SCl_2$  auf Diäthylamin in alkoholischer oder Ligroin-Lösung unter Kühlung (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* 28, 575; MICHAELIS, *B.* 28, 1016). — Flüssigkeit.  $Kp$ : ca.  $190^\circ$  unter geringer Zersetzung (*L.*, *St.*).  $Kp_{15}$ :  $84-86^\circ$  (M.). Löslich in Säuren. Zerfällt beim Stehen mit Säure in  $(C_2H_5)_2NH$ , Schwefel und  $SO_2$ . Wird von Wasser und Alkalien kaum verändert.

Dithiodiäthylamin  $C_8H_{20}N_2S_2 = [(C_2H_5)_2N]_2S_2$ . *B.* Analog dem Dithiodimethylamin (S. 599) (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 28, 166). — Lichtgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ :  $137^\circ$  bis  $138^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation an der Luft in  $NH(C_2H_5)_2$ ,  $SO_2$  u. s. w.

Verbindung (S:  $NC_2H_5$ )<sub>4</sub>. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 7,5 g frisch bereitetem  $SCl_2$ , gelöst in 25 g Ligroin, in die Lösung von 10 g Aethylamin in 150 g wasserfreiem Ligroin (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* 28, 2742). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum.

Aethylthionaminsäure  $C_2H_7O_2NS = C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem  $SO_2$  in eine ätherische Lösung von Aethylamin (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 192). — Weisser Niederschlag. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Durch Einwirkung von  $SO_2$  auf wasserfreies Aethylamin erhielt SCHUMANN (*Z. a. Ch.* 23, 58) gelbe, schuppige Krystalle von der gleichen Zusammensetzung.

\* Thionyläthylamin  $C_2H_5N \cdot SO$  (S. 1128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 188). Raucht an der Luft.

N-Thionyläthylamin  $C_2H_5ON_2S = [(C_2H_5)_2N]_2SO$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $SOCl_2$  und 4 Mol.-Gew. Diäthylamin, in ätherischer Lösung (MICHAELIS, *B.* 28, 1016). — Flüssigkeit.  $Kp_{27-28}$ :  $118^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,9854. Zerfällt mit Wasser und verdünnten Alkalien allmählich, mit Säuren sofort in  $SO_2$  und Diäthylamin.

Aethylsulfaminsäure  $C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2OH$ , Diäthylsulfaminsäure  $(C_2H_5)_2N \cdot SO_2OH$  und Anhydrotriäthylsulfaminsäure  $(C_2H_5)_3N \cdot SO_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1178.*

Diäthylaminochlorphosphin  $C_4H_{10}NClP = (C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 10 g Diäthylamin in etwas mehr als 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$ , unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 711). — Flüssigkeit.  $Kp$ :  $189^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $72-75^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,196.

**Diäthylaminoxylchlorphosphin**  $C_4H_{10}ONCl_2P = (C_2H_5)_2N.POCl_2$ . *B.* Durch Vermischen der ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit  $POCl_3$  (+ Aether), unter Kühlung (M., L., *B.* 29, 712). — Campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}: 100^\circ$ .

**Diäthylaminthiochlorphosphin**  $C_4H_{10}NCl_2SP = (C_2H_5)_2N.PSCl_2$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PSCl_3$  auf  $100^\circ$  (M., L., *B.* 29, 713). — Intensiv campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}: 100^\circ$ .  $D^{15}: 1,105$ . Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen.

**Diäthylaminechlorborin**  $(C_2H_5)_2N.BorCl_2$ . *B.* Beim Eintragen von Diäthylamin in  $BoCl_3$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 715). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit.  $Kp: 140-144^\circ$ . Wird durch Wasser sofort zersetzt in  $Bo(OH)_3$  und  $(C_2H_5)_2NH.HCl$ .

**Siliciumteträthylamin**  $Si(NH.C_2H_5)_4$ . *B.* Die Ligroin-Lösungen von Siliciumtetrachlorid und Aethylamin werden unter Kühlung vereinigt und die filtrirte Flüssigkeit verdampft (LENFELD, *Am.* 21, 536). — Farbloses Oel.  $Kp_{20}: 102^\circ$ . Löslich in den meisten organischen Solventien. Wird durch Wasser zersetzt.

**Diäthylaminochlorarsilicium**  $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$  (+ Aether) (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 714). — Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{80}: 104^\circ$ .

**Molybdänyläthylamin**  $C_2H_5NMoO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.MoO_2.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylamin und Molybdänylchlorid, in Gegenwart von  $CHCl_3$  (FLECK, SMITH, *Z. a. Ch.* 7, 353). — Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

### 3. \* Propylamine $C_3H_7N$ (*S.* 1128—1131).

1) \* **Normalpropylamin, 1-Aminopropan**  $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$  (*S.* 1128—1130). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214; EYKMAN, *R.* 12, 274. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 778. — Hydrat  $C_3H_7N + H_2O$ . Flüssigkeit.  $D^{15.9}: 0,8019$  (HENRY, Privatmittheilung). Miscbar mit Wasser. — Verbindungen mit Metallchloriden:  $ZrCl_4.4C_3H_7N$ . —  $ThCl_4.4C_3H_7N$ . —  $PbCl_4.4C_3H_7N$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 829). — Saures traubensaures Propylamin. Schmelzpt.:  $147^\circ$  (WENDE, *B.* 29, 2720). — Pikrat  $C_3H_7N.C_6H_3O_7N_3$ . Schmelzpt.:  $135^\circ$  (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406).

$\beta$ -Chlorpropylamin  $C_3H_7NCl = CH_3.CHCl.CH_2.NH_2$ . *B.* Durch Abdampfen von 1-Aminopropan (*S.* 617) mit Salzsäure (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2750). — Pikrat  $C_3H_7NCl.C_6H_3O_7N_3$ . Rhomben aus heissem Wasser. Schmelzpt.:  $158^\circ$ .

\*  $\gamma$ -Chlorpropylamin  $C_3H_7NCl = Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$  (*S.* 1128). *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von *p*-Toluolsulfotrimethylenimid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit 25%iger Salzsäure auf  $150^\circ$  (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2031). — Pikrat  $C_3H_7NCl.C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $139^\circ$  (LOHMANN, *B.* 24, 2637).

\* Propylchloramin  $C_3H_7NCl = C_3H_7.NHCl$  (*S.* 1128).  $D^{15}: 1,021$ . Nicht destillirbar (BERG, *A. ch.* [7] 3, 321).

\* Propyldichloramin  $C_3H_7.NCl_2$  (*S.* 1128). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214.

\* Brompropylamin  $C_3H_7NBr$ . a) \* **2-( $\beta$ )-Brompropylamin**  $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$  (*S.* 1129). *B.* Beim Verdunsten von 1-Aminopropan (*S.* 617) mit Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2750). — *Darsl.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 150 g Allylsenfel (Iptw. Bd. I, S. 1283) mit 300 ccm Bromwasserstoffsäure ( $D: 1,49$ ), Filtriren und 4-stdg. Erhitzen des bei  $0^\circ$  mit HBr gesättigten Filtrates auf  $100^\circ$  (UEDINCK, *B.* 30, 1125; 32, 967). — Beim Erwärmen mit Kali entstehen 1-Aminopropan und polymeres Aminopropan.

**Jodpropylamin**  $C_3H_7NJ$ . a) \* **2-( $\beta$ )-Jodpropylamin**  $CH_3.CHJ.CH_2.NH_2$ . *B.* Durch Abdampfen von 1-Aminopropan (*S.* 617) mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2750). — Pikrat  $C_3H_7NJ.C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $150^\circ$ .

b) \* **3-( $\gamma$ )-Jodpropylamin**  $JCH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Beim 3-stdg. Kochen von  $\gamma$ -Jodpropylalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1802) mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure ( $Kp: 127^\circ$ ) (FRÄNKEL, *B.* 30, 2506). — Hellgelbes, schweres Oel. Zersetzt sich leicht. —  $(C_3H_7NJ.HCl)_2.PtCl_4$ . Tafelchen. —  $C_3H_7NJ.HJ$ . Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzpt.:  $166^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat  $C_3H_7NJ.C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln aus Wasser. Schmelzpt.:  $134-135^\circ$ .

\* Propylnitramin  $C_3H_7O_2N_2 = C_3H_7.N_2HO_2$  (*S.* 1129). *B.* Gut gepulvertes Dipropyldinitroxamid (Spl. zu Bd. I, S. 1366) wird in eine starke wässrige Lösung von  $NH_3$  eingetragen, und das entstandene  $NH_4$ -Salz des Propylnitramins durch  $H_2SO_4$  zerlegt (UMBBROVE, FRANCHMONT, *R.* 17, 272). — Farblose Flüssigkeit. Schmelzpt.:  $-21^\circ$ .  $D^{15}: 1,1046$ . Bei der Einwirkung von  $C_2H_5J$  auf die Ag-Verbindung des Propylnitramins

in Gegenwart von trockenem Aether entsteht ein Gemisch, welches a) das normale Aethylpropylnitramin, b) das Aethylpropylisonitramin und c) wahrscheinlich ein drittes Isomeres enthält, das sich bald in Wasser, Stickstoff, Acetaldehyd und Propionaldehyd zersetzt.

**Methylpropylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3.NH.C_3H_7$ . *B.* Beim Destilliren von 60 g rohem, salzsaurem Nitroso-Methylpropylanilin (Spl. zu Bd. II, S. 335) mit  $2\frac{1}{2}$  L. Wasser und 200 g NaOH (STÖRMER, LEPEL, *B.* 29, 2113). Man stellt das Hydrochlorid durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung dar und zersetzt es durch Destilliren mit KOH und wenig Wasser. — Flüssig. Kp: 62—64°.  $D^{17}$ : 0,7204. Riecht fischartig. —  $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. —  $C_4H_{11}N.HCl.AuCl_3$ . Lange, gelbe Nadeln.

**Methylpropylnitrosamin**  $C_4H_{10}ON_2 = CH_3.N(NO).C_3H_7$ . *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin, gelöst in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, und überschüssiger  $NaNO_2$ -Lösung (Str., L., *B.* 29, 2115). — Gelbe, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 175—176°.

**Methyl-Dibrompropylamin**  $C_4H_9NBr_2 = (C_3H_5Br_2)NH(CH_3)$ . *B.* Durch Addition von Br an Methylallylamin (S. 618) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 619). —  $(C_4H_{10}NClBr_2)_2.PtCl_4$ . —  $(C_4H_{10}NClBr_2).AuCl_3$ . —  $C_4H_9Br_2N.HBr$ . Schmelzp.: 179°.

**Dimethyldibrompropylamin**  $C_5H_{11}NBr_2 = N(CH_3)_2(C_3H_5Br_2)$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Anlagerung von 1 Mol.-Gew. Br an bromwasserstoffsaures Dimethylallylamin (S. 618) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 620). —  $C_5H_{11}NBr_2.HCl$ . Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. —  $(C_5H_{12}NClBr_2)_2.PtCl_4$ . Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle. —  $(C_5H_{12}NClBr_2).AuCl_3$ . Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle. —  $C_5H_{11}NBr_2.HBr$ . Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung). Gibt mit überschüssigem Brom ein in röthlich-gelben Nadeln krystallisirendes, sehr zersetzliches Perbromid.

**Methylpropylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = C_3H_7.N(NO_2).CH_3$ . *B.* Aus Methylnitramin (S. 597), alkoholischem Kali und Propylbromid (FRANCHMONT, *R.* 13, 328). — Flüssig. Kp: 208—210° (nicht unzersetzt). Kp<sub>40</sub>: 115—116°.  $D^{15}$ : 1,063.

**Methyldibrompropylnitramin**  $C_4H_8O_2N_2Br_2$ . a)  *$\alpha$ -Derivat*  $CH_2Br.CHBr.CH_2.N(NO_2).CH_3$ . *B.* Aus  *$\alpha$ -Methylallylnitramin* (s. Spl. zu S. 1142) und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (UMBROVE, FRANCHMONT, *R.* 15, 205). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 23°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

b)  *$\beta$ -Derivat*  $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.ON_2.CH_3$ . *B.* Aus  *$\beta$ -Methylallylnitramin* und Brom, in Gegenwart von  $CHCl_3$ , entsteht ein Oel ( $D^{20}$ : 1,934), aus dem sich beim Stehen bei 65° schmelzende Nadeln ausscheiden.

**Aethylpropylnitramin**  $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2(C_3H_7)N.NO_2$ . *B.* Durch Einwirkung von Jodpropyl auf die Kaliumverbindung des Aethylnitramins (S. 601) (neben einem in geringeren Mengen entstehenden Isomeren vom Kp<sub>20</sub>: 65°) (UMBROVE, FRANCHMONT, *R.* 17, 274). — Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp<sub>22</sub>: 108°.  $D^{15}$ : 1,028. Liefert durch Erhitzen mit Kalilauge Propylamin,  $KNO_2$  und Acetaldehyd.

\* Allyltrimethylumtribromid (S. 1130, Z. 10 v. o.) ist gleich \* 2,3-Dibrompropyltrimethylumbromid (S. 1130, Z. 3 v. o.).

**Triäthyl- $\beta$ -Dibrompropylammoniumbromid**  $C_9H_{20}NBr_3 = (C_2H_5)_3(C_3H_5Br_2)N.Br$ . *B.* Bei der Einwirkung von Alkohol oder Aceton auf sein Tribromid (s. u.) (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 620; TAFEL, *B.* 31, 1154). — Lange, farblose, hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; wird von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge in Triäthylmonobromallylammoniumbromid (S. 618), von 2 Mol.-Gew. in Triäthyltrimethinammoniumbromid (S. 622) übergeführt. —  $(C_9H_{20}NClBr_2)_2.PtCl_4$ . Rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. Schmelzp.: 228—230° unter Zersetzung. —  $(C_9H_{20}NClBr_2).AuCl_3$ . In Wasser fast unlösliche Nadeln.

**Tribromid**  $C_9H_{20}NBr_3 = (C_2H_5)_3(C_3H_5Br_2)NBr_3$ . *B.* Aus dem durch Füllen sehr verdünnter, wässriger Allyltriäthylammoniumbromidlösungen mit Bromwasser entstehendem, rothem, krystallinischem Perbromid durch Liegenlassen an der Luft. — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Aceton unter Abspaltung von  $Br_2$ .

\* **Dipropylamin**  $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2NH$  (S. 1130). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIO, *Ph. Ch.* 13, 297. — Hydrat  $C_6H_{15}N.H_2O$ . Erstarrt unterhalb — 50° (HENRY, Privatmittheilung). Schwer löslich in Wasser. — Dipropylammoniumdibromid  $(C_3H_7)_2NH.HBr.Br$ . *B.* Aus dem Hydrobromid und Brom (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 62). Rothgelbe Krystalle. — Pikrat  $(C_3H_7)_2NH.C_3H_5O_7N_3$ . Schmelzp.: 75°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,2 Thle. (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406).

\*Dipropylnitrosamin  $C_6H_{14}ON_2 = (C_3H_7)_2N.NO$  (S. 1130). B. Aus Dipropylamin und NaOCl unter Kühlung (W. SOLONINA. *Z.* 30. 449; C. 1898 II, 888).

\*Dipropylnitramin  $C_6H_{14}O_2N_2 = (C_3H_7)_2N.NO_2$  (S. 1130). Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge kaum angegriffen.

\*Tripropylamin  $C_9H_{21}N = (C_3H_7)_3N$  (S. 1130). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218. Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297. — Hydrat  $C_9H_{21}N + H_2O$ . Flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, Privatmittheilung).

$(C_3H_7)_3N.HBr.Br.$  B. Aus dem Hydrobromid und Brom (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 62). Krystalle. —  $(C_3H_7)_3NJ_2$ . B. Die ätherischen Lösungen von Tripropylamin und Jod werden vereinigt und das ausgeschiedene Oel bei 90° getrocknet. Nach ca. 1 Monat scheidet dasselbe Krystalle aus (N., FRANKLIN, *Am.* 21, 506). Schmelzp.: 66°. Unlöslich in Aether, löslich in Chloroform. Wird mit Wasser wieder ölig. — Pikrat  $(C_3H_7)_3N.C_6H_5O_7N_3$ . Lange, gelbe Nadeln. 100 Thele. Wasser lösen bei 18° 0,3 Thele. 100 Thele. Alkohol (von 94 $\frac{1}{10}$ ) lösen bei 19° 4,4 Thele. (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406).

Tripropyloxamin  $(C_3H_7)_3NO$  s. S. 616.

Propylthionaminsäure  $C_3H_9O_2NS = C_3H_7.NH_2.SO_2$  (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 193). — Pulver.

Thionylpropylamin  $C_3H_7ONS = C_3H_7N:SO$ . B. Wie bei  $C_3H_5N:SO$  (Hptw. Bd. I, S. 1128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 190). — Oel. Kp: 104°.

Dipropylaminoxchlorphosphin  $(C_3H_7)_2N.POCl_2$ . B. Wie Diäthylaminoxchlorphosphin (S. 604) (M., LUXEMBOURG, *B.* 29, 712). — Pfefferartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>80</sub>: 170°. D<sup>13</sup>: 1,1799. n<sub>D</sub>: 1,4653.

Dipropylaminthiochlorphosphin  $(C_3H_7)_2N.PSCL_2$ . B. Wie bei Diäthylaminthiochlorphosphin (S. 604) (M., L., *B.* 29, 713). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 132—134°. D<sup>15</sup>: 1,077.

Dipropylaminchlorborin  $(C_3H_7)_2N.B_2OCl_2$ . B. Wie Diäthylaminchlorborin (S. 604) (M., L., *B.* 29, 715). — Flüssig. Kp<sub>45</sub>: 99°.

Propylpropylidenamin  $C_6H_{13}N = C_3H_7N:CH.C_3H_5$ . Flüssig. Kp: 102°. D<sup>0</sup>: 0,84 (CHANCEL, *Bl.* [3] 11, 933). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

2) \*Isopropylamin, 2-Aminopropan  $(CH_3)_2CH.NH_2$  (S. 1130). B. Bei der Reduction von Dioxyacetoxim (S. 101) mit Na-Amalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1664). — Kp: 33—34° (MENSCHUTKIN, *Z.* 29, 453; C. 1898 I, 702). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 295. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 778. — \* $C_3H_7N.HCl.AuCl_3$ . Schmelzp.: 131—135° (FENNER, TAFEL, *B.* 32, 3226). —  $(C_3H_7N.HCl)_2.AuCl_3$ . Goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 159° (F., F.).

Methylisopropylnitramin  $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH.N(NO_2).CH_3$ . B. Wie bei Methylpropylnitramin (S. 605) (FRANCHIMONT, *R.* 13, 329). — Kp<sub>10</sub>: 60—61°.

Aethylisopropylamin  $C_5H_{13}N = C_2H_5.NH.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Aufgreifen einer siedenden alkoholischen Lösung von 2,4-Dimethylthiazol(1,3) (Hptw. Bd. IV, S. 70) auf überschüssiges Natrium (SCHUFTAN, *B.* 27, 1009). — Oel. Kp: 76°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. —  $(C_5H_{13}N.HCl).PtCl_4$ . Rothgelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Wasser.

Aethylisopropylnitrosamin  $C_5H_{13}ON_2 = C_2H_5.N(NO)C_2H_5$ . Oel. Kp<sub>11</sub>: 70° (SCHUFTAN).

Aethylisopropylnitramin  $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N(NO_2).C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von  $C_3H_7J$  auf die Ag-Verbindung des Aethylnitramin (S. 601) (UMEGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 17, 283). — Flüssig. Kp<sub>20</sub>: 70°. D<sup>15</sup>: 0,9783.

#### 4. \*Butylamine $C_4H_{11}N$ (S. 1131—1133).

1) \*Normalbutylamin, 1-Aminobutan  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$  (S. 1131). B. Entsteht neben  $\gamma$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) bei der Reduction von  $\gamma$ -Chlorbutyronitril (Hptw. Bd. I, S. 1465) mit Natrium (+ absolutem Alkohol) (BOOKMAN, *B.* 28, 3119). Entsteht neben viel Di- und Tributylamin bei 10-stdg. Erhitzen auf 120° von 1 Mol.-Gew. Butylehlorid mit 1 Mol.-Gew. conc. wässrigem Ammoniak und 2 Mol.-Gew. Alkohol von 92 $\frac{1}{10}$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 292). — Kp: 77,8° (B.). Kp<sub>75,5</sub>: 76—77° (VAN ERP, *R.* 14, 15). — Oxalat  $(C_4H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$ . Krystallkrusten (B.). Sehr leicht löslich in Wasser.

\*Chlorbutylamin  $C_4H_{10}NCl$  (S. 1131). a) 2-Chlorderivat  $C_4H_9.CHCl.CH_2.NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 155° von 2 g  $\beta$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 20 cm rauchender Salzsäure (BOOKMAN, *B.* 28, 3113). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kalilauge entsteht  $\alpha$ -Crotylamin (S. 618). —  $(C_4H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — Pikrat  $C_4H_{10}NCl.C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle. Schmelzp.: 142°.

b) **3-Chlorderivat**  $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Man tröpfelt unter Kühlung 4 g  $\gamma$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) in 20 cem rauchende Salzsäure (D: 1,19) und erhitzt das Product 24 Stunden auf  $150^\circ$  (LUCHMANN, *B.* 29, 1427; BOOKMAN, *B.* 28, 3120). — Oel.  $CS_2$  erzeugt  $\mu\beta$ -Mercaptomethylpenthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49). Mit alkoholischer Kalilauge entsteht bei  $180^\circ$  Isocrotylamin (S. 619). —  $(C_4H_9NCl.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $212^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat  $C_4H_9NCl.C_6H_5O_7N_3$ . Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.:  $147^\circ$  (B., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) **\*4-Chlorderivat**  $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$  (S. 1131, Z. 9 v. u.). *B.* Aus 4-Phenoxy-, 4-Methoxy- und 4-p-Kresoxy-Butylamin durch Erhitzen mit Salzsäure (SCHLINCK, *B.* 32, 947). — Pikrat  $C_4H_9NCl.C_6H_5O_7N_3$ . Bernsteingelbe, schiefe Prismen. Schmelzp.:  $120-121^\circ$  (GABRIEL, *B.* 24, 3233).

Butylechloramin  $C_4H_9.NHCl$ . Stechend riechendes Oel. D<sup>0</sup>: 0,992 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 322). Beim Aufbewahren entsteht  $C_4H_9.NH_2.HCl$ .

Butyldichloramin  $C_4H_9.NCl_2$ . Grünlich gelbes Oel. Kp<sub>80</sub>:  $71^\circ$ . D<sup>0</sup>: 1,112 (BERG).  $\beta$ -Brombutylamin, 1-Amino-2-Brombutan  $C_4H_9NBr = C_2H_5.CHBr.CH_2.NH_2$ . *B.* Bei  $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf  $145^\circ$  von  $\beta$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 3—4 Thln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (BOOKMAN, *B.* 28, 3115). — Beim Schütteln des Hydrobromids mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht  $\beta$ -Brombutylbenzamid  $C_2H_5.CHBBr.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ , das beim Destilliren mit Kalilauge  $\beta$ -Aethylphenylloxazolin (Hptw. Bd. IV, S. 229) liefert. Mit  $CS_2$  und Kalilauge entsteht  $\mu\beta$ -Mercaptoäthylthiazolin (Hpt. Bd. IV, S. 49). — Pikrat  $C_4H_9NBr.C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.:  $150-151^\circ$  unter Bräunung.

Butylnitramin  $C_4H_9O_2N_2 = C_4H_9.N_2HO_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz fällt aus beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Butylnitrocarbaminsäureester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) in absolutem Aether (VAN ERP, *R.* 14, 26). Man zerlegt das Salz durch Schwefelsäure von  $5\%$ . — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-0,5^\circ$  bis  $+0,5^\circ$ . D<sup>15</sup>: 1,0665. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Wasser. Reagirt sauer. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 273. —  $K.C_4H_9O_2N_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Ba.Ä<sub>2</sub>. Niederschlag. Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). — Ag.Ä. Niederschlag. Mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser).

Methylbutylamin  $C_5H_{13}N = C_4H_9.NH.CH_3$ . Flüssigkeit. Kp<sub>764</sub>:  $90,5-91,5^\circ$ . D<sup>15</sup>: 0,7375 (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 323). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *B.* 30, 161; *Ph. Ch.* 22, 373. —  $C_5H_{13}N.HCl$ . Dünne Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.:  $170-171^\circ$ . —  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$  (bei  $110^\circ$ ). Orangegelbe, lange, feine Nadeln. Schmelzp.:  $203^\circ$  (unter Zersetzung).

Methylbutylnitrosamin  $C_5H_{12}ON_2 = C_4H_9.N(NO).CH_3$ . Gelbes Oel. Kp<sub>707</sub>:  $199-201^\circ$ . Kp<sub>15</sub>:  $84-85^\circ$ . D<sup>15</sup>: 0,936 (FR., v. E.).

Methylbutylnitramin  $C_5H_{12}O_2N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Butylnitramins (s. o.) mit  $CH_3J$  und Holzgeist (VAN ERP, FRANCHIMONT, *R.* 14, 317). — Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>:  $107,8^\circ$ . D<sup>15</sup>: 1,031. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge von  $12\%$  auf  $150^\circ$  in  $HNO_2$ , Ameisensäure und Butylamin. — Ein isomeres Methylderivat(?) entsteht aus dem Silbersalze des Butylnitramins und  $CH_3J$  (v. E.). Kp<sub>22</sub>:  $75-88^\circ$ .

\* Dibutylamin  $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$  (S. 1131). *B.* Aus  $C_4H_9Cl$  und  $NH_3$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 294). —  $C_8H_{19}N.HCl$ . Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $26^\circ$  37,91 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.SnCl_4 + H_2O$ . Lauge Nadeln. —  $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$ . Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.:  $170^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $25^\circ$  1,211 Thle. — Oxalat  $C_8H_{19}N.C_2H_2O_4$ . Blättchen. — Pikrat  $C_8H_{19}N.C_6H_5O_7N_3$ . Blättchen. Schmelzp.:  $59,5^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  0,638 Thle.

Di-2-Chlorbutylamin  $C_8H_{17}NCl_2 = (C_2H_5.CHCl.CH_2)_2NH$ . *B.* Bei  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf  $135^\circ$  von 5 g Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu Bd. I, S. 1176) mit 25 cem rauchender Salzsäure (BOOKMAN, *B.* 28, 3117). — Krystallinisch. Hygroskopisch. —  $C_8H_{17}NCl_2.HCl$ .  $AuCl_3$ . Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.:  $170-171^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylechloramin  $C_8H_{18}NCl = (C_4H_9)_2N.Cl$ . Oel. Kp<sub>52</sub>:  $99^\circ$ . D<sup>0</sup>: 0,906 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 323).

\* Tributylamin  $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$  (S. 1132). *B.* Aus Butylechlorid und  $NH_3$  (BERG, *A. ch.* [7] 3, 299). — Kp<sub>1</sub>:  $216,5^\circ$ . —  $C_{12}H_{27}N.HCl$ . Sehr zerfiessliche Krystallmasse.

Butylmethylenimin  $C_5H_{11}N = C_4H_9.N:CH_2$ . *B.* Beim Vermischen von Butylamin mit Formaldehydlösung von  $40\%$  scheidet sich ein Oel aus  $C_4H_9.NH.CH_2.OH$  (?) (D<sup>15</sup>: 0,886). Dasselbe liefert bei der Destillation Butylmethylenimin (FRANCHIMONT, v. ERP, *R.* 15, 169).

— Oel.  $K_{p_{10-12}}$ : 146—149°.  $D^{15}$ : 0,8772. Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entsteht Butylamin. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° werden Butylamin und Ameisensäure gebildet.

2) \**Secundärbutylamin, 2-Aminobutan*  $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$  (S. 1132).  $K_{p_{762,5}}$ : 62,3—62,5°.  $D^{15}$ : 0,7285 (v. ERP, R. 14, 15). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214.  $D^{20}$ : 0,718 (MENSCHUTKIN, Z. 29, 454; C. 1898 I, 702). Die aus aktivem secund. Butylensöl dargestellte Base ist inactiv (GADAMER, Ar. 237, 99). Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 296.

Secundärbutylnitramin  $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot N_2HO_2$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -34,5° bis -33°.  $D^{15}$ : 1,066 (VAN ERP, R. 14, 31). Mischbar mit Alkohol und Aether. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. —  $K_4C_4H_9O_2N_2$ . — Ba.  $\bar{A}_2$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). — Ag.  $\bar{A}$ . Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser).

3) \**Isobutylamin, 1-Amino-Methylpropan*  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1132). B. Aus Isobutylchlorid und  $NH_3$  (1 Mol.-Gew.) (BERG, A. ch. [7] 3, 301). —  $K_p$ : 57,5° (MENSCHUTKIN, Z. 29, 454; C. 1898 I, 702).  $K_{p_{740,5}}$ : 66,2—66,7°.  $D^{15}$ : 0,7345 (VAN ERP, R. 14, 15). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 295. — Hydrat  $C_4H_{11}N + H_2O$ . Flüssigkeit.  $D^{15}$ : 0,7566 (HENRY, Privatmitteilung). Mischbar mit Wasser.

\**Isobutylidichloramin*  $C_4H_9 \cdot NCl_2$  (S. 1132). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214.

Isobutylnitramin  $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N_2HO_2$ . Krystallinisch. Schmelzp.: 32,2°.  $D^{15}$ : 1,142 (VAN ERP, R. 14, 32). —  $K_2C_4H_9O_2N_2 + H_2O$ . Zerfliessliche Blättchen. — Ag.  $\bar{A}$ . Niederschlag.

Methylisobutylamin  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Man trägt allmählich unter Kühlung 30 g Methylamin von 33% in 23 g Isobutyraldehyd ein und versetzt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Natronlauge. Man löst je 20 g des ausgeschiedenen und mit KOH getrockneten Oeles in 200 g absolutem Alkohol und trägt 35 g Natrium in die zum Sieden erhitzte Lösung ein (STÖRMER, LEPEL, B. 29, 2115). — Fischartig riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 76—78°.  $D^{15}$ : 0,7222. —  $C_2H_5 \cdot N \cdot HCl$ . Blättchen. Schmelzp.: 177—179°. —  $(C_2H_5 \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Rothe Prismen. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylisobutylnitrosamin  $C_5H_{12}ON_2 = C_4H_9 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . Intensiv gelbe Flüssigkeit.  $K_p$ : 186—188° (STÖRMER, LEPEL, B. 29, 2118). Reduction: ST., L., B. 29, 2120.

Methylisobutylnitramin  $C_5H_{12}O_2N_2$ . a)  *$\alpha$ -Derivat*  $C_4H_9 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus dem Kaliumsalze des Isobutylnitramins (s. o.),  $CH_3J$  und Holzgeist (VAN ERP, R. 14, 34). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +22°.  $K_{p_{17}}$ : 104—104,2°. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

b)  *$\beta$ -Derivat*  $C_4H_9 \cdot N_2O \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalze des Isobutylnitramins und  $CH_3J$  bei 100° (v. E.). — Bleibt bei -20° flüssig.  $K_{p_{17}}$ : 63—66°.

Aethylisobutylamin  $C_6H_{15}N = C_4H_9 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Toluolsulfosäure-Aethylisobutylamid (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSNOFF, B. 32, 562). — Oel.  $K_p$ : 98°. — Chlorhydrat. Luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 209° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , unlöslich in Aether. —  $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Schmelzp.: 201° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Aethylisobutylnitrosamin  $C_6H_{14}ON_2 = C_4H_9 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ .  $K_p$ : 193° (M., v. D-H.).

Methyläthylisobutylamin  $C_7H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)N$ . B. Durch mehrtägiges Kochen von Aethylisobutylaminlösungen mit methylschwefelsaurem Kalium (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSNOFF, B. 32, 562). —  $K_p$ : 105°. —  $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Schmelzp.: 197° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_7H_{17}N \cdot HAuCl_4$ . Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Wasser.

\*Propylisobutylamin  $C_7H_{17}N = (C_3H_7)(C_4H_9)NH$  (S. 1132). B. Durch Spaltung des p-Toluolsulfosäure-Propylisobutylamids mit Schwefelsäurechlorhydrin (MARCKWALD, B. 32, 5509). — Oel.  $K_p$ : 125° (LE BEL, C. r. 129, 549).  $K_{p_{768}}$ : 123°. Schwer löslich in Wasser; riecht zugleich basisch und nach Fuselöl. —  $C_7H_{17}N \cdot HCl$ . Krystalle. Schmelzp.: 275°. Schon vorher stark sublimierend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton. —  $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystalle. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. —  $C_7H_{17}N \cdot HAuCl_4$ . Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Aethylpropylisobutylamin  $C_8H_{21}N = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N$ . B. Aus Propylisobutylamin und Jodäthyl (LE BEL, C. r. 129, 549). —  $K_p$ : 146°.

**Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd**  $C_{10}H_{25}ON = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N.OH$ . *B.* Das Jodid entsteht a) durch 20-stdg. Erhitzen von Methyläthylisobutylamin mit der berechneten Menge Propyljodid auf  $100^\circ$  (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* 32, 563); b) durch Einwirkung von  $CH_3J$  auf Äthylpropylisobutylamin und Erhitzen des Gemisches auf  $120^\circ$  (LE BEL, *C. r.* 112, 725; 129, 549; *B.* 33, 1003). — Existirt nach LE BEL in zwei Modificationen ( $\alpha$  und  $\beta$ ); nach Bildungsweise a) wird hauptsächlich  $\beta$  gebildet. Beide Modificationen des Chlorids erlangen durch Culturen von Penicillium glaucum optisches Drehungsvermögen; die Activirung gelingt indess beim  $\alpha$ -Chlorid viel leichter als beim  $\beta$ -Chlorid; beim  $\alpha$ -Chlorid bleibt nach der Pilzcultur die linksdrehende, beim  $\beta$ -Chlorid die rechtsdrehende Form übrig. Das active  $\alpha$ -Chlorid wird durch Einwirkung von Salzsäure racemisirt, das active  $\beta$ -Chlorid behält hierbei seine Rechtsdrehung. — Inact.  $\alpha$ -Platinsalz. Monosymmetrisch (LE BEL). — Inact.  $\beta$ -Platinsalz. Rhombisch. Schmelzp.:  $233^\circ$  (LE BEL);  $236^\circ$  unter Zersetzung (M., v. D.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, schwerer löslich als das  $\alpha$ -Salz. — Inact.  $\beta$ -Goldsalz  $C_{10}H_{24}NCl.AuCl_3$ . Schmelzp.:  $103^\circ$  (M., v. D.). Löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser. — Inact.  $\beta$ -Jodid  $C_{10}H_{24}NJ$ . Weisse Krystalle. Schmelzp.:  $196,5^\circ$  (M., v. D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , unlöslich in Aether.

\* **Diisobutylamin**  $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$  (*S.* 1132). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297. — Hydrat  $C_8H_{19}N + H_2O$ . Flüssig.  $D^{15}_4$ : 0,7479 (HENRY, Privatmittheilung). Sehr wenig löslich in Wasser. — \*  $C_8H_{19}N.HCl$ . Absorbirt in einer Atmosphäre von trockener Salzsäure noch ein zweites Mol.  $HCl$ , dessen Dissociationstension von der Temperatur abhängig ist (COLSON, *C. r.* 124, 504). — Acetat  $C_8H_{19}N.C_2H_4O_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $86^\circ$  (ZOPPELLARI, *G.* 26 I, 258).

\* **Nitrosodiisobutylamin**  $C_8H_{15}ON_2 = (C_4H_9)_2N.NO$  (*S.* 1133). *B.* Aus Isobutylamin und  $NOCl$  in *m*-Xylollösung bei  $-15^\circ$  bis  $20^\circ$  als Nebenproduct (SOLOMINA, *Z.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). Aus Diisobutylamin und  $NOCl$  unter Kühlung (*S.*, *Z.* 30, 449; *C.* 1898 II, 888). —  $Kp_{25}$ :  $122-123^\circ$ . — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.

\* **Triisobutylamin**  $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$  (*S.* 1133). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 296.

**Isobutylthionaminsäure**  $C_4H_9.NH_2.SO_2$ . *B.* Wie bei  $C_2H_5.NH_2.SO_2$  (*S.* 603) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 193). — Pulver. Geht beim Stehen an der Luft in Isobutylthionaminsaures Isobutylamin ( $C_4H_9.NH_2$ ). $SO_2$  (Pulver. Leicht löslich in Wasser) über.

**Thionylisobutylamin**  $C_4H_9ONS = (CH_3)_2CH.CH_2N.SO$ . *B.* Wie bei  $C_2H_5N.SO$  (Hptw. Bd. I, S. 1128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 191). — Oel.  $Kp$ :  $116^\circ$ .

**Diisobutylaminchlorphosphin**  $C_8H_{18}NCl_2P = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.PCl_2$ . *B.* Aus Diisobutylamin und  $PCl_3$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 711). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $37-38^\circ$ .  $Kp_{16}$ :  $115-117^\circ$ .

**Diisobutylaminoxylchlorphosphin**  $C_8H_{18}ONCl_2P = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.POCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminoxylchlorphosphin (*S.* 604) (M., L., *B.* 29, 712). — Flache Nadeln oder dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $54^\circ$ . Im Vacuum unzersetzt destillirbar. Riecht campherartig.

**Diisobutylaminthiochlorphosphin**  $C_8H_{18}NCl_2SP = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.PSCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminthiochlorphosphin (*S.* 604) (M., L., *B.* 29, 713). — Blätthen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $36^\circ$ .  $Kp_{16}$ :  $150^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**Diisobutylaminchlorarsin**  $C_8H_{18}NCl_2As = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.AsCl_2$ . *B.* Analog dem Diisobutylaminchlorphosphin (*s. o.*) (M., L., *B.* 29, 714). — Krystalle.  $Kp_{15}$ :  $125^\circ$ .

**Diisobutylaminchlorborin**  $C_8H_{18}NCl_2B = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.BCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminchlorborin (*S.* 604) (M., L., *B.* 29, 715). — Flüssig.  $Kp_{17}$ :  $92-95^\circ$ .

**Diisobutylaminchlorsilicium**  $C_8H_{18}NCl_2Si = [(CH_3)_2CH.CH_2]_2N.SiCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminchlorsilicium (*S.* 604) (M., L., *B.* 29, 714). — Flüssig.  $Kp_{30}$ :  $120-124^\circ$ .

4) \* **Tertiärbutylamin, 2-Amino-Methylpropan**  $(CH_3)_3C.NH_2$  (*S.* 1133). *B.* Aus dem Amid der Trimethyllessigsäure (Hptw. Bd. I, S. 1247) mit Brom und Kallilauge (v. EKP, *R.* 14, 16). —  $Kp_{759,5}$ :  $43,8^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,698 (v. E.), 0,6931 (MENSCHUTKIN, *Z.* 29, 455; *C.* 1898 I, 702). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 16, 218.

5) \* **Amylamine**  $C_5H_{13}N$  (*S.* 1133—1136).

1) \* **Normalamylamin, 1-Aminopentan**  $CH_3.[CH_2]_4.NH_2$  (*S.* 1133—1134).  $Kp$ :  $104^\circ$ .  $D^{19}$ : 0,7662 (MENSCHUTKIN, *Z.* 29, 455; *C.* 1898 I, 702).

**Amylthionaminsäure**  $C_5H_{13}O_2NS = C_5H_{11}.NH_2.SO_2$ . *B.* Wie bei  $C_2H_5.NH_2.SO_2$

(S. 603) (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 194). — Krystallpulver. Geht beim Stehen an der Luft in  $(C_5H_{13}N)_2SO_2$  über.

Thionylamylamin  $C_5H_{11}ONS = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot N : SO$ . B. Wie bei  $C_2H_5ONS$  (Hptw. Bd. I, S. 1128) (M., St., A. 274, 191). — Oel.  $Kp_{60}$ : 87°.  $Kp_{50}$ : 85°.  $Kp_{45}$ : 80°.

2) \***Secundäramylamin, 2-Aminopentan**  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 1134). *Darst.* Durch Reduction von Methylpropylketoxim (S. 549) mittels Na in alkoholischer Lösung (KURSANOW, Z. 30, 269; C. 1898 II, 474). —  $Kp_{175}$ : 90° (im Dampf) (K.).  $Kp$ : 92° (MENSCHUTKIN, Z. 29, 455; C. 1898 I, 702).  $D^{20}$ : 0,73839 (K.).  $D^{18,5}$ : 0,7417 (M.). — Salze: \* $C_5H_{13}N \cdot HCl$ . Leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Gelbliches Pulver. — \* $(C_5H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Platten. Unlöslich in absolutem Aether. Zersetzt sich bei 170°. —  $C_5H_{13}N \cdot HBr$ . Nadeln. —  $C_5H_{13}N \cdot HBr \cdot AuBr_3$ . Quadratische Platten. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_5H_{13}N \cdot HNO_3$ . Syrup. —  $(C_5H_{13}N)_2H_2SO_4$ . Weisse, amorphe Masse aus Wasser, Schuppen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

2-Amino-3-Brompentan  $C_5H_{12}NBr = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch 4–5-stdg. Erhitzen von Aminodiäthylcarbiol (Spl. zu S. 1176) mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 100° (JÄNICKE, B. 32, 1102). —  $C_5H_{12}NBr \cdot HBr$ . Mattgelbe Blättchen, die bei 135° erweichen und bei 139° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_5H_{12}NBr \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Kryställchen aus Wasser. Schmelzp.: 165°.

3) \***Isoamylamin, 4-Amino-2-Methylbutan**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1134). *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Isoamylchlorid mit 1 Mol.-Gew. conc. wässerigem Ammoniak und dem gleichen Volumen Alkohol von 92% 9 Stunden lang auf 115° (BERG, A. ch. [7] 3, 304). Man erhitzt wiederholt Hexamethylentetramin (Hptw. Bd. I, S. 1167 u. Spl. dazu) mit HCl + Alkohol (DELÉPINE, Bl. [3] 17, 295). —  $D^{17,5}$ : 0,7462 (MENSCHUTKIN, Z. 29, 455). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 296. — Hydrat  $C_5H_{13}N + H_2O$ . Flüssig.  $D^{18,5}$ : 0,7690 (HENRY, Privatmittheilung). — Sulfamidsaures Isoamylamin  $NH_2 \cdot SO_2H \cdot C_5H_{11} \cdot NH_2$ . Grosse Tafeln. Schmelzp.: 185° (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3166). Leicht löslich in Wasser und Holzgeist. S. 1134, Z. 23 v. o. statt: „Würtz, A. 76“ lies: „Würtz, A. 75“ und statt: „Braxier, Gossleth, A. 76“ lies: „Braxier, Gossleth, A. 75“.

\* Isoamylchloramin  $C_5H_{11}NCl_2$  (S. 1134). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214.

Isoamylnitramin  $C_5H_{12}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot N_2HO_2$ . B. Das Silbersalz entsteht aus Isoamylchloramin (Hptw. Bd. I, S. 1134) und  $AgNO_2$ , in Gegenwart von Alkohol (BERG, A. ch. [7] 3, 357). —  $Ag \cdot C_5H_{11}O_2N_2$ . Niederschlag. Blättchen (aus heissem Wasser).

Methylisoamylamin  $C_6H_{15}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Wie Methylisobutylamin (S. 608) (STÖRMER, LEPEL, B. 29, 2118). — Flüssig.  $Kp$ : 108°.  $D^{22}$ : 0,7390. —  $C_6H_{15}N \cdot HCl$ . Schmelzp.: 177°. —  $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Methylisoamylnitrosamin  $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . Gelbes Oel.  $Kp$ : 206° (STÖRMER, LEPEL, B. 29, 2120). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylisoamylamin  $C_7H_{17}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Farblose Flüssigkeit.  $Kp$ : 127°.  $D$ : 0,764. Schwer löslich in Wasser (DURAND, Bl. [3] 17, 405). —  $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. —  $C_7H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . — Oxalat  $(C_7H_{17}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Nadeln.

Aethylisoamylchloramin  $C_7H_{18}NCl = C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5) \cdot Cl$ . B. Aus salzsaurem Aethylisoamylamin und NaOH (BERG, Bl. [3] 17, 298). — Bleibt bei – 50° flüssig.  $Kp_{97}$ : 72°.  $D^0$ : 0,919. Bei der Destillation mit Salzsäure werden Isovaleraldehyd, Acetaldehyd, Isoamylamin und Aethylamin gebildet.

Aethylisoamylnitrosamin  $C_7H_{16}ON_2 = (C_6H_{11})N(NO)(C_2H_5)$ . Dicke, goldgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{85}$ : 144°. Leicht löslich in Wasser. Riecht gleichzeitig nach Amylverbindungen und Pfefferminze (DURAND, Bl. [3] 17, 406).

\* Diäthylisoamylamin  $C_9H_{21}N = C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$  (S. 1134, Z. 3 v. u.). Farblose, pyrimidartig riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 155° (corr.). Wenig löslich in Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab (DURAND, Bl. [3] 17, 407). — Pikrat  $C_9H_{21}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75°.

\* Diisoamylamin  $C_9H_{20}N = (C_5H_{11})_2NH$  (S. 1135). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 298. — \* $(C_5H_{11})_2NH \cdot HCl$ . 100 Thele. Wasser lösen bei 19° 3,386 Thele. (BERG, A. ch. [7] 3, 305). —  $(C_5H_{11})_2NH \cdot HBr$ . Aus dem Amin und Brom in ätherischer Lösung (NORRIS, KIMBERLY, Am. 20, 62). Rothcs Oel. —  $(C_5H_{11})_2NH \cdot HJ \cdot J_2$  (N., FRANKLIN, Am. 21, 508). — Acetat  $C_{10}H_{23}N \cdot C_2H_3O_2$ . Sehr zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 92–93° (ZOPPELLARI, G. 26 I, 258).

Diisoamylnitrosamin  $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot NO$ . B. Aus Diisoamylamin und NOCl

unter Kühlung (SOLONINA, *Ж.* 30, 449; *C.* 1898 II, 888). —  $Kp_{20-25}$ : 137—138°. Leicht löslich in HCl, schwer in kaltem Wasser.

Isoamylsulfamidsaures Isoamylamin  $C_{10}H_{26}O_2N_2S = C_5H_{11}.NH.SO_2H.NH_2.C_5H_{11}$ . *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 105° von 1 Thl. Sulfamidsäure mit 6 Thln. Isoamylamin (PAL, JÄNICKE, *B.* 28, 3166). — Glänzende Blättchen. Schmelzpt.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylsulfaminsäure  $(C_5H_{11})_2N.SO_2.OH$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1182*.

Diisoamylaminoxylchlorphosphin  $C_{10}H_{22}ONCl_2P = (C_5H_{11})_2N.POCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminoxylchlorphosphin (S. 604) (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 713). — Oel.  $Kp_{12}$ : 150°.  $D^{18}$ : 1,0804.

Diisoamylaminthiochlorphosphin  $C_{10}H_{22}NCl_2SP = (C_5H_{11})_2N.PSCl_2$ . *B.* Wie Diäthylaminthiochlorphosphin (S. 604) (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 715). — Goldgelbes Oel.  $Kp_{10}$ : 160—163°.  $D^{15}$ : 1,0288.

4) \**Tertiäramylamin, 2-Amino-2-Methylbutan*  $(CH_3)_2(C_2H_5)C.NH_2$  (S. 1136).  $Kp$ : 78,5° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 29, 456; *C.* 1898 I, 702).

5) \**Tertiärbutylcarbinamin, 1-Amino-2,2-Dimethylpropan*  $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2$  (S. 1136). {*B.* Aus Trimethylacetonitril, . . . . (FREUND, LENZE, . . . .); TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 373}.

6) *3-Aminopentan*  $C_5H_9.CH(NH_2).C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln des Diäthylketoxims (S. 549) mit Natrium und Alkohol (NOYES, *Am.* 15, 540). — Ammoniakalisch riechendes Oel.  $Kp$ : 89—91° (N).  $Kp$ : 90—91°.  $D^{17.5}$ : 0,7478 (MENSCHUTKIN, *Ж.* 29, 444, 456; *C.* 1898 I, 702).  $D^{20.4}$ : 0,7487. — Zieht  $CO_2$  an. —  $C_6H_{13}N.HCl$ . Nadeln. Schmelzpt.: 216° bis 217°.

7) *3-Amino-2-Methylbutan*  $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CH_3$ . *B.* Bei der Reduction einer Lösung des Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanids (Hptw. Bd. I, S. 1467) (50 g) in siedendem, absolutem Alkohol (1460 g) mittels Na (146 g) (TRACIATTI, *G.* 29 II, 95). — Flüssigkeit von sehr unangenehm, basischem Geruch.  $Kp$ : 84—87° (Tr.); 83—84°.  $D^{18.5}$ : 0,7574 (MENSCHUTKIN, *Ж.* 29, 456; *C.* 1898 I, 702). Giebt durch Einwirkung von  $NaNO_2$  Methylisopropylcarbinol. —  $C_6H_{13}N.HCl$ . Zerfliessliche Nadeln. — Neutrales Oxalat  $(C_6H_{13}N)_2C_2O_4.H_2$ . Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. — Saures Oxalat  $C_6H_{13}N.C_2O_4.H_2$ , glänzende Nadeln.

## 6. \* Hexylamine $C_6H_{15}N$ (S. 1136—1137).

1) \**Normalhexylamin, 1-Aminohexan*  $CH_3.(CH_2)_4.CH_2.NH_2$  (S. 1136). *B.* Bei der Reduction von 1-Nitrohexan (S. 66) mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, *Am.* 21, 221).

Hexylnitramin  $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_{13}.N_2HO_2$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 5,5—6,5°.  $D^{16}$ : 1,014 (VAN ERP, *R.* 14, 41). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr wenig löslich in Wasser. Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Bei 5-stdg. Kochen mit 5 Thln. Schwefelsäure von 2% entstehen Hexen(1), Hexanol(1), Hexanol(2) (?) und ein bei 218—221° siedender Hexyläther  $(C_6H_{13})_2O$ . Wird durch Kochen mit Kalilauge von 10% nicht verändert. —  $NH_4.C_6H_{13}O_2N_2$ . Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $K.C_6H_{13}O_2N_2$ . Feine Nadeln. —  $Ag.C_6H_{13}O_2N_2$ . Niederschlag.

*S. 1136, Z. 5 v. u. statt: „B. 24“ lies: „B. 25“.*

*S. 1136, Z. 2 v. u. streiche: „3. 1-Amino-1-Methylpentan  $C_4H_9.CH(NH_2).CH_3$ “.*

7) *1-Amino-2-Methylpentan*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ . *1-Amino-5-Chlor-2-Methylpentan*  $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 1 Thl. 1-Amino-2-Methyl-5-Phenoxy-pentan-Hydrochlorid (Hptw. Bd. II, S. 654) mit 3—4 Thln. rauchender Salzsäure (FUNK, *B.* 26, 2572). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in  $\beta$ -Methylpiperidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 28) über. —  $(C_6H_{14}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — Pikrat  $C_6H_{14}NCl.C_6H_5O_7N_3$ . Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 65—66°.

*1-Dimethylamino-4-Chlor-2-Methylpentan*  $C_6H_{18}NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in geschmolzenes 1-Dimethylamino-2-Methylpenten(4) (S. 620) bis zur Gewichtskonstanz (JACOBI, MERLING, *A.* 278, 8). — Natronlauge scheidet aus dem Hydrochlorid die freie Base ab, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chlormethylat des 1,2,4-Tri-methylpyrrolidins (Hptw. Bd. IV, S. 25) übergeht. —  $(C_6H_{18}NCl.HCl)_2.PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Orangefarbene Blätter (aus Salzsäure). Schmelzpt.: 77—78°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{18}NCl.HCl.AuCl_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Niederschlag. Schmelzpt.: 78—80°.

8) **2-Amino-2-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . **4-Chlor-2-Amino-2-Methylpentan**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 1 g Diacetonalkamin (Hptw. Bd. I, S. 1176 u. Spl. dazu) mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  (KAHAN, *B.* 30, 1319). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Krystalle. Schmelztp.:  $517^\circ$  (K.).

**4-Brom-2-Amino-2-Methylpentan**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von 8,5 g Diacetonalkamin mit 24 ccm Bromwasserstoffsäure (bei  $0^\circ$  gesättigt) (KAHAN, *B.* 30, 1318). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht *m*-Phenyl- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -Methylpentoxazolin (Hptw. Bd. IV, S. 233). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr}\cdot\text{HBr}$ . Krystalle (aus Benzol). Schmelztp.:  $160-161^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt:  $157^\circ$ .

9) **4-Amino-2-Methylpentan**,  $\beta$ -**Isohexylamin**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Entsteht neben Oxy- $\beta$ -Isohexylamin (Spl. zu S. 1177) und einer Base  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  bei allmählichem Eintragen von 75 g Natrium in die Lösung von 20 g Mesityloxim (S. 551) in 750 g absolutem Alkohol (KEPP, *A.* 290, 149). Zur Reinigung werden die Oxalate dargestellt. Man fractionirt, behandelt die Fractionen  $87-92^\circ$  und  $113-115^\circ$  mit HCl-Gas (+ Aether), und destillirt die getrockneten Hydrochloride. Das Hydrochlorid der Base  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  zerfällt dabei, und es sublimiren  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und salzsaures  $\beta$ -Isohexylamin. — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp:  $100-103^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . —  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Hellgelbe Blätter (aus heissem Wasser). — Oxalat  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Schuppen. Schmelztp.:  $219^\circ$ .

10) **1-Amino-2,2-Dimethylbutan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Durch Reduction von 2,2-Dimethylbutannitril (Hptw. Bd. I, S. 1467) mit Natrium und absolutem Alkohol (ESCHERT, FREUND, *B.* 26, 2492). — Kp:  $113-114^\circ$ . Zieht lebhaft  $\text{CO}_2$  an. Liefert mit  $\text{HNO}_3$  3-Methyl-3-Pentanol (vgl. S. 76, 6, Nr. 5 u. 10). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Krystalle. Schmelzpunkt:  $225-228^\circ$ . —  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$  (bei  $125^\circ$ ). Verkohlt gegen  $210^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Nadeln.

11) **3-Amino-2,2-Dimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Durch Reduction von 2,2-Dimethyl-3-Nitrobutan (S. 66) mit Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *B.* 32, 1448; *Z.* 31, 527; *C.* 1899 II, 472). Durch Reduction von Pinakolinoxim (S. 549) mit Natrium in siedendem Alkohol (SOLONINA, *Z.* 31, 541; *C.* 1899 II, 474). — Flüssig. Erstarbt bei  $-20^\circ$  krystallinisch. Kp<sub>751</sub>:  $101,5-102,5^\circ$  (M.). Kp:  $103-104^\circ$  (S.). Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Vol. Amin 1 Vol. Wasser; beim Erwärmen trübt sich die Masse und braucht zur Lösung 21,3 Vol. Wasser. —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Nadeln, die bei  $245^\circ$  noch nicht schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Vierseitige, orange Prismen oder glänzende Würfel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$ . Orangegelbe Nadeln, die bei  $186-187^\circ$  schmelzen und bei  $196^\circ$  sich zersetzen (M.). Schmelztp.:  $178^\circ$  (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

## 7. \* Heptylamine $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ (S. 1137).

1) \***Normalheptylamin**, **1-Aminoheptan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  (S. 1137). *B.* Bei der Reduction von 1-Nitroheptan (S. 67) mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, *Am.* 21, 224). — Kp:  $153^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,777 (MENSCHUTKIN, *Z.* 29, 456). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 274. —  $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Feine Nadeln.

2) \***2-Aminoheptan**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$  (S. 1137). *B.* Aus 2-Nitroheptan mit Sn + Salzsäure (KONOWALOW, *Z.* 25, 488). Durch Erhitzen von Heptylbromid mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf dem Wasserbade (CLARKE, *Am.* 21, 1027). — Flüssig. Kp:  $141,5^\circ$  (K.);  $142-144^\circ$  (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther, schwer in Wasser.  $D^{20}$ : 0,7815. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 420. —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Nadeln. Schmelztp.:  $133^\circ$ . —  $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$  (bei  $105^\circ$ ). Zersetzt sich bei  $195^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Schmelztp.:  $63-64^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HBr}$ . Nadeln. Schmelztp.:  $163^\circ$ . — Oxalat  $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N})_2\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Tafeln. Schmelztp.:  $204-205^\circ$  (unter Zersetzung).

3) **4-Aminoheptan**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . *B.* Beim Behandeln des Heptanoxims(4) (S. 550) mit Natrium und Alkohol (NOYES, *Am.* 15, 542). — Ammoniakalisch riechendes Oel. Kp:  $139-140^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,7667. —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Nadeln. Schmelztp.:  $241-242^\circ$ .

4) **2-Amino-3-Methylhexan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . **2-Amino-3-Methyl-5-Chlorhexan**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die gekühlte ätherische Lösung von

2-Amino-3-Methylhexan(5) (S. 620) (JACOBI, MERLING, A. 278, 13). — Oel. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in 2,3,5-Trimethylpyrrolidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 30) über. —  $(C_7H_{16}NCl.HCl)_2.PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Blättriger, orangefarbener Niederschlag. Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung).

5) **3'-Amino-3-Methylhexan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$ . **3'-Amino-3-Methyl-6-Chlorhexan**,  $\beta$ -Aethyl- $\epsilon$ -Chloramylamin  $C_8H_{16}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$ . B. Durch 20-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Aethyl- $\epsilon$ -Phenoxyamylamin (Spl. zu Bd. II, S. 654) mit rauchender Salzsäure auf 100° (GÜNTHER, B. 31, 2139). — Wird von KOH in  $\beta$ -Aethylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 30) übergeführt. —  $(C_7H_{16}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ . Mikroskopische, mattgelbe Nadeln, die sich gegen 225° schwärzen und bei 242—244° unter Aufschäumen schmelzen. — Pikrat  $C_7H_{16}NCl.C_6H_5O_2N_3$ . Eigelbe Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Aether.

## 8. \* Oktylamine $C_8H_{17}N$ (S. 1137—1138).

1) \* **Normaloktylamin, 1-Aminooktan**  $CH_3.(CH_2)_6.CH_2.NH_2$  (S. 1137). Darst. Durch Spaltung von Oktylphthalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1804) mit conc. Salzsäure bei 200° (MUGDAN, A. 298, 145). —  $Kp_{745}$ : 175—177°. Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 274. Bildet mit Wasser ein gallertartiges Hydrat.

Methyloxylnitramin  $C_8H_{16}O_2N_2 = C_8H_{17}.N(CH_3).NO_2$ . B. Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° von 31 g Oktyljodid mit 10 g Methylnitramin (S. 597), 10 g KOH und 30 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, R. 14, 241). — Flüssig.  $Kp_{175}$ : 164,5°.  $D^{15}$ : 0,965. Wird von verdünnter Kalilauge bei 100° nicht angegriffen.

Dimethyloxylylamin  $C_{10}H_{23}N = C_8H_{17}.N(CH_3)_2$ . B. Durch Reduction von „sogenanntem Dimethylconiin“ (Hptw. Bd. IV, S. 32 u. Spl. dazu). Durch Methylierung von Oktylamin (MUGDAN, A. 298, 144).

Trimethyloxylylammoniumjodid  $C_{11}H_{26}NJ = C_8H_{17}.N(CH_3)_3J$ . B. Aus Oktylamin bezw. Dimethyloxylylamin und  $J.CH_3$  (M., A. 298, 145). — Schmelzp.: 139—141°.

2) \* **Secundäroxylylamin, 2-Aminooktan**  $CH_3.CH(NH_2).C_6H_{13}$  (S. 1137). B. Aus 2-Nitrooktan (S. 68) mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (KONOWALOW, Z. 25, 494). —  $D^0$ : 0,7887 (K.). Brechungscoefficient: K., Z. 27, 420.

3) **4'-Amino-4-Methylheptan**  $(C_2H_5)_2CH.CH_2.NH_2$ . B. Entsteht neben Dipropyl-essigsäureamid beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Alkohol und Natrium (ERRERA, G. 26 II, 246). Beim Destillieren des Productes im Dampfstrom geht nur das Aminomethylheptan über. — Flüssig.  $Kp$ : 167° (i. D.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Niederschlag. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung).

4) **4'-Amino-4-Methyl-1-Chlorheptan,  $\beta$ -Propyl- $\epsilon$ -Chloramylamin**  $C_8H_{18}NCl = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 15-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl.  $\beta$ -Propyl- $\epsilon$ -Phenoxy-n-Amylamin (Spl. zu Bd. II, S. 654) mit 6 Thl. rauchender Salzsäure (GRANGER, B. 28, 1203). Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht  $\beta$ -Propylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 38). — Pikrat. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 151°.

4) **2-Amino-2,5-Dimethylhexan, Aminodiisobutyl**  $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduction von tertiärem Nitrodiisobutyl (S. 68) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, B. 28, 1854). —  $Kp_{746,5}$ : 145°. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 157—160°. —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Blättchen.

## 9. \* Nonylamine $C_9H_{21}N$ (S. 1138).

1) \* **Normalnonylamin, 1-Aminononan**  $CH_3.(CH_2)_7.CH_2.NH_2$  (S. 1138). B. Bei der Reduction von Nitronan (S. 68) mit Eisenfeile und verdünnter Essigsäure (WORSTALL, Am. 21, 234). Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Oxim der 9-Ketostearinsäure (S. 252) durch folgeweise Umlagerung mit conc. Schwefelsäure und Spaltung mit rauchender Salzsäure (BEHREND, B. 29, 808). —  $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln.

3) **4-Amino-2,6-Dimethylheptan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus dem Oxim  $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2C:N.OH$  mit Alkohol und Natrium (NOVES, Am. 15, 544). — Ammoniakalisch riechendes Oel.  $Kp$ : 166—167°.  $D^{20}$ : 0,772. —  $C_9H_{21}N.HCl$ . Nadeln. Schmelzp.: 247—248°.

## 9a. Dekylamine $C_{10}H_{23}N$ .

1) **1-Aminodekan**  $C_{10}H_{21}.NH_2$ . B. Durch Destillation von Dekylundekanoylharn-

stoff (Spl. zu Bd. I, S. 1304) mit gepulvertem Aetzkali (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.: 17°. Kp: 216—218°. —  $(C_{10}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_6$ . Blättchen.

2) *Aminodüisoamyl*  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2)$ .  $(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduction von Nitrodiisoamyl (S. 69) (KONOWALOW, B. 29, 2200). — Kp: 190—192°.  $D_{20}^0$ : 0,7934.

## 9b. Undekylamin $C_{11}H_{25}N$ .

1) *Normalundekylamin, 1-Aminoundekan*  $CH_3.(CH_2)_{10}.NH_2$ . Darst. Aus dem Undekylcarbaminsäuremethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) durch Destillation mit Kalk (JEFFREYS, Am. 22, 33). Aus Undekyllaurinsäureharnstoff (Spl. zu Bd. I, S. 1304) durch Destillation mit gepulvertem Kalk (EHESTÄDT, Diss., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.: 15° (J.); 16,5° (E.). Kp<sub>743</sub>: 232° (J.). Kp: 233—234° (E.). —  $C_{11}H_{25}N.HCl$ . Tafeln. Unlöslich in Aether. —  $(C_{11}H_{25}N)_2.PtCl_6$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2) *2-Aminoundekan*  $CH_3.CH(NH_2).C_9H_{19}$ . B. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von 5 g Methylonylketoxim (S. 450) in 80 g Eisessig und 15 g Wasser (PONZIO, G. 24 II, 277). — Flüssig. Kp<sub>741</sub>: 230—231°. Zieht rasch  $CO_2$  an. —  $C_{11}H_{25}N.HCl$ . Flache Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 83—84°. —  $(C_{11}H_{25}N.HCl)_2.PtCl_6$ . Niederschlag. Gelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 240°, ohne zu schmelzen.

12a. *Pentadekylamin*  $C_{15}H_{33}N = C_{15}H_{31}.NH_2$ . Darst. Aus Pentadekylcarbaminsäuremethylester, welcher aus Palmitinsäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1249) glatt durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gewonnen wird, durch Destillieren mit dem 3—4-fachem Gewicht Kalk (JEFFREYS, B. 30, 900; Am. 22, 21). — Wachsartige, eigenthümlich riechende, sehr leicht lösliche Masse. Schmelzp.: 36,5°. Kp: 298—301°. Zieht aus der Luft Wasser und  $CO_2$  an. —  $C_{15}H_{33}N.HCl$ . Sich fettig anfühlende, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser sehr wenig lösliche Masse, die sich bei höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. —  $(C_{15}H_{33}N)_2.H_3PtCl_6$ . Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol.

## 13. \*Cetylamin, 1-Aminohexadekan $C_{16}H_{35}N = \overset{\dagger}{C}_{16}H_{33}.NH_2$ (S. 1138—1139).

\*Tricetylamin  $C_{48}H_{99}N = (C_{16}H_{33})_3N$  (S. 1139). Wird in ätherischer Lösung durch Brom nicht verändert (NORRIS, KIMBERLY, Am. 20, 62).

14. \*n-Heptadekylamin  $C_{17}H_{37}N = C_{17}H_{35}.NH_2$  (S. 1139). Darst. Durch Destillation von Heptadekylcarbaminsäuremethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1255) mit Aetzkalk (JEFFREYS, Am. 22, 31).

## \*Anhang. Derivate des Hydroxylamins (S. 1139—1140).

### I. \*Basen $CH_5ON$ (S. 1139).

2) \* $\beta$ -Methylhydroxylamin, Aminolmethan  $CH_3.NH.OH$  (S. 1139). B. Beim Erhitzen von Benzynaloxim-N-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 43) oder m-Nitrobenzsynaloxim-N-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 48) mit Salzsäure {(DITTRICH, B. 23, 3598; KJELLIN, B. 26, 2382). — Darst. Durch elektrolytische Reduction von Nitromethan in alkalischer, schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, Bl. [3] 21, 783). — Lange Prismen. Schmelzp.: 42° (rasch erhitzt). Kp<sub>15</sub>: 62,5° (K.).  $D_{20}^0$ : 1,0003 (BRÜHL, B. 26, 2515). Brechungsquotienten und Dispersion: B., Ph. Ch. 16, 214. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Ligroin und Benzol. Zersetzt sich beim Aufbewahren. HJ reducirt zu  $NH_3.CH_3$ . Spaltet sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210—220° in  $NH_3$  und Formaldehyd bezw. Condensationsproducte derselben (K., B. 30, 1894). — \* $CH_5ON.HCl$ . Schmelzp.: 88—90°. — Pikrat  $CH_5ON.C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—130° (K., B. 26, 2383). Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylhydroxylamin  $C_2H_7ON = CH_3.NH.OCH_3$ . B. Aus dem O-N-Dimethyläther des Carbohydroxamsäureäthylesters (Spl. zu Bd. I, S. 1258) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (JONES, Am. 20, 43). — Farblose Flüssigkeit von süßlichem, nicht ammoniakalischem Geruch. Kp: 42,2—42,6°. Reducirt nicht Silbernitrat oder Fehling'sche Lösung. —  $C_2H_7ON.HCl$ . Tafeln. Schmelzp.: 115—116°, nicht hygroskopisch. —  $(C_2H_7ON)_2.H_2PtCl_6$ . Rothe Prismen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

**Trimethylaminoxid, Trimethylhydroxylamin, Trimethylloxamin**  $C_3H_9ON = (CH_3)_3N:O$ . *B.* Aus  $CH_3J$  und  $NH_3O$  entsteht nicht Aminolmethan (s. o.), sondern wesentlich Trimethylaminoxid-Hydrojodid  $(CH_3)_3N(OH)J$  (Trimethylloxammoniumjodid) (DUNSTAN, GOULDING, *Soe.* 69, 839; 75, 792). Die Base  $(CH_3)_3NO$  entsteht durch Einwirkung von frisch gefälltem  $Ag_2O$  auf die wässrige Lösung dieses Jodides (HANTZSCH, HILLAND, *B.* 31, 2063), aus dem entsprechenden Sulfat durch Barytwasser (D., G.), ferner durch Einwirkung von  $H_2O_2$  auf Trimethylamin (S. 599) (D., G., *Soe.* 75, 1005). — *Darst.* Man versetzt eine wässrige Lösung von 3 g Trimethylamin mit 60 ccm 3%iger  $H_2O_2$ -Lösung, lässt 24 Stunden stehen, verdampft im Vacuum auf 20 ccm, säuert an und dampft ein (D., G.). — Die Base bildet ein gut krystallisiertes Hydrat  $C_3H_9ON + 2H_2O$  vom Schmelzpt.:  $96^\circ$ . Die wässrige Lösung der Base reagiert stark alkalisch. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber  $AgNO_3$ -Lösung beim Erwärmen. Sie macht aus KJ nicht Jod frei. Sie wird beim Kochen mit Kali nur langsam zersetzt; beim Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Dimethylamin und Formaldehyd. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer oder saurer Lösung entsteht Trimethylamin. —  $C_3H_{10}ONCl$ . Nadeln aus Alkohol, die bei  $218^\circ$  schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen (H., H.). Schmelzpt.:  $205-210^\circ$  (unter Zersetzung) (D., G.). Gut haltbar. —  $(C_3H_{10}ONCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Rhomboëderähnliche Krystalle. Schmelzpt.:  $215-216^\circ$  unter Zersetzung (H., H.); nach D., G. wasserfrei: Schmelzpt.:  $228-229^\circ$  (unter Zersetzung). —  $C_3H_{10}ONCl.AuCl_3$ . Oktaëder. Leicht löslich in heissem Wasser. Schmelzpt.:  $200^\circ$  (unter Zersetzung) (D., G.). —  $C_3H_9ON.HgCl_2$ . —  $C_3H_9ONJ$ . Prismen. Schmelzpt.:  $130^\circ$  (H., H.), ca.  $127^\circ$  (D., G.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Sulfat. Zerfliessliche Krystalle. Schmelzpt.:  $155-156^\circ$  (unter Zersetzung). — Pikrat. Intensiv gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei  $197-198^\circ$ .

**Trimethylmethoxyammoniumhydroxyd**  $C_4H_{13}O_3N = (CH_3)_3N(OCH_3).OH$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einwirkung von  $CH_3J$  auf Trimethylaminoxid (s. o.) in kalter alkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soe.* 75, 797). — Stark alkalisch reagierende Base. Die Salze geben beim Erwärmen mit Alkali  $CH_3.OH$  und Trimethylaminoxid. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht  $CH_3.OH$  und  $(CH_3)_3N$ . —  $C_4H_{12}ONCl = (CH_3)_3N(OCH_3)Cl$ . Nadeln. —  $(C_4H_{12}ONCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Nadeln. —  $C_4H_{12}ONCl.AuCl_3$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $C_4H_9ONJ$ . Weisse Platten. Löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen in wässriger Lösung auf  $150^\circ$  in Formaldehyd und Trimethylamin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht  $CH_3J$ , Dimethylamin und Formaldehyd.

## 2. \* Aethylhydroxylamin $C_2H_7ON$ (S. 1139—1140).

2) \**β*-Aethylhydroxylamin, Aminoläthan  $C_2H_5.NH.OH$  (S. 1139). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Hydroxylamin und  $C_2H_5J$  (LOBRY DE BRUYN, *R.* 13, 48; HANTZSCH, HILLAND, *B.* 31, 2065; vgl. dagegen DUNSTAN, GOULDING, *Soe.* 75, 807). Beim Kochen von 1 Thl. m-Nitrobenzsynalldoxim-N-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 48) mit 7 Thln. conc. Salzsäure (KJELLIN, *B.* 26, 2378). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von Nitroäthan in schwefelsaurer Lösung bei  $15-20^\circ$  (PIERON, *Bl.* [3] 21, 784). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpt.:  $59-60^\circ$  (unter Zersetzung).  $D^{20}_D$ : 0,9079 (BRÜHL, *B.* 26, 2515). Brechungsquotienten und Dispersion: *B., Ph. Ch.* 16, 214. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und kaltem Ligroin. Verflüchtigt sich an der Luft völlig. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aethylamin. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Phenylcarbonimid. — Oxalat  $C_2H_7ON.C_2H_2O_4$ . Blättchen. Schmelzpt.:  $95^\circ$ .

\* Basen  $C_4H_{11}ON$  (S. 1139—1140). c) *ββ*-Diäthylhydroxylamin  $(C_2H_5)_2N.OH$ . *B.* Aus Hydroxylamin und  $C_2H_5J$  (DUNSTAN, GOULDING, *Soe.* 75, 800). Aus Diäthylamin und  $H_2O_2$  (D., G., *Soe.* 75, 1009). Aus dem Additionsproduct, welches Diphenylnitrosamin (Hptw. Bd. II, S. 338) mit Zinkäthyl (Hptw. Bd. I, S. 1522) bildet, durch Zersetzung mit Wasser (neben Diphenylamin und Zinkhydroxyd (LACHMAN, *B.* 33, 1022). — Oel. Kp:  $130-134^\circ$  (unter Zersetzung) (D., G.); Kp<sub>15</sub>:  $47-49^\circ$  (L.). Ungemein flüchtig, selbst mit Aetherdämpfen.  $D^{15}_D$ : 0,8771 (D., G.); 0,8784 (L.). Löslich in Wasser. Miscbar mit Alkohol und Aether. Schwach alkalisch. Reducirt Silbernitrat, Quecksilberchlorid und beim Erhitzen Kupfersulfat. Durch Reduction mit HJ entsteht Diäthylamin, durch Erhitzen in schwach essigsaurer Lösung auf  $170-180^\circ$  Aethylamin und Acetaldehyd. —  $C_4H_{11}ON.HCl$ . Schuppen. Schmilzt unscharf bei  $55-65^\circ$ . Reagiert stark sauer und verliert leicht HCl. — Oxalat  $(C_4H_{11}ON)_2.H_2C_2O_4$ . Krystalle. Schmelzpt.:  $136-137^\circ$ .

**Triäthylloxamin**  $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$ . *B.* Aus *ββ*-Diäthylhydroxylamin und  $C_2H_5J$  entsteht das Hydrojodid (DUNSTAN, GOULDING, *Soe.* 75, 802; LACHMAN, *B.* 33, 1029). Die Base entsteht aus Triäthylamin und  $H_2O_2$  (D., G., *Soe.* 75, 1006). — Farblose,

krystallinische Masse (als Base nicht analysirt). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Aether. Wird beim Erhitzen zersetzt. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Kochen. Giebt Niederschläge mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$ . Beim Erhitzen der Lösung des Sulfats auf  $200^\circ$  entstehen Condensationsprodukte des Acetaldehyds und Diäthylamin. Durch Reduction entsteht Triäthylamin. —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}\cdot\text{HCl}$ . Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser. —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Nadeln aus Alkohol-Aether. Krystallisirt aus Wasser in Prismen mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}\cdot\text{HAuCl}_4$ . Gelber, öligler Niederschlag. —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}\cdot\text{HJ}$ . Hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. — Sulfat. Rosettenförmige Krystalle. — Pikrat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $164^\circ$ .

Triäthylaminooxyd von BEWAD  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}$  s. *Hptw. I, S. 1127* und *Spl. I, S. 603*.

Nitroäthylisonitramin (Nitroderivat des Aethylnitrosohydroxylamins?)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO})_2\cdot\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$ . Ist in freiem Zustande unbeständig. Das zerfliessliche Natriumsalz bildet sich aus Nitroäthan durch Stickoxyd bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . — Baryumsalz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3\text{Ba}$ . Kleine, farblose Täfelchen, aus der Natriumsalzlösung durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Fast unlöslich in Wasser; kann mit Wasser einige Zeit ohne Zersetzung erwärmt werden. Explodirt beim Erhitzen in trockenem Zustande. Mineralsäuren zersetzen es unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffoxyden und Bildung von Aethylnitrosäure (S. 62) (W. TRAUBE, A. 300, 107).

### 3. Propylhydroxylamine $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ .

1)  $\beta$ -Normalpropylhydroxylamin  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . B. Beim Kochen von m-Nitroisobenzaldoxim-Propyläther mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, B. 30, 1892). Aus n-Nitropropan durch elektrolytische Reduction: PIERRON, Bl. [3] 21, 784. — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: ca.  $46^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Sehr flüchtig. Reagirt basisch. Reducirt FEHLING'sche Lösung stark.

$\beta\beta$ -Dipropylhydroxylamin  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{OH}$ . B. Aus Hydroxylamin und n-Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen in Methylalkohol (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 803). Aus Dipropylamin (S. 605) und Wasserstoffsuperoxyd (D., G., Soc. 75, 1010; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 33, 159). Entsteht neben Propylen durch Erhitzen von Tripropyloxamin (s. u.) im Vacuum (M., W.). — Krystallmasse;  $\text{Kp}_{30}$ :  $72-74^\circ$  (M., W.).  $\text{Kp}$ :  $153^\circ$  bis  $156^\circ$  (D., G.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht pfefferminzartig. Reducirt  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HgCl}_2$ . Giebt ein krystallinisches Acetylproduct. Durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali entsteht Dipropylamin. — Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Rosettenförmige Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmelzp.:  $139^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tripropyloxamin  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ON} = (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NO}$ . B. Aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 1008; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 33, 160). — Sehr zerfliessliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum glatt in  $\beta\beta$ -Dipropylhydroxylamin und Propylen; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht daneben auch Tripropylamin. —  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NOHCl}$ . Krystalle aus Alkohol-Aether. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmelzp.: ca.  $90^\circ$ . —  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NO}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Orangerothe Prismen aus Wasser. Schmelzp.:  $174-175^\circ$ . —  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NO}\cdot\text{HAuCl}_4$ . Goldfarbige Krystalle aus Wasser. — Pikrat  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Krystalle aus Wasser. Schmelzp.:  $129-130^\circ$ .

Nitropropylisonitramin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NO})_2\cdot\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$ . Ist in freiem Zustande nicht beständig. — Natriumsalz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3\text{Na}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Nitropropan durch  $\text{NO}$  und  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (W. TRAUBE, A. 300, 109). Nadelchen, nicht zerfliesslich. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. Durch Ansäuern entsteht Propylnitrosäure (S. 64).

2)  $\beta$ -Isopropylhydroxylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . B. Beim Kochen von m-Nitroisobenzaldoxim-Isopropyläther mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, B. 30, 1891). — Prismen aus Ligroin. Schmelzp.:  $87^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Sublimirt unter 25 mm Druck bei  $40^\circ$  in sehr langen, seidenglänzenden Nadeln. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}\cdot\text{HCl}$ . Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: ca.  $55^\circ$ . Giebt bei der trockenen Destillation Aceton und Salmiak (K., B. 30, 1895).

$\beta\beta$ -Diisopropylhydroxylamin  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NOH}$ . B. Durch Erhitzen von Hydroxylamin und Isopropyljodid in methylalkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 804). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit.  $\text{Kp}$ :  $137-142^\circ$ . Reducirt  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  und  $\text{Hg}$ -Salze.

**4. Pentyhydroxylamin**  $C_5H_{13}ON$ .

Nitropentylisonitramin  $C_5H_{11}O_4N_3 = C_4H_9.CH(NO_2).N_2O_3H$ . *B.* Entsteht als Natriumsalz aus Nitropentan durch 2 Mol.-Gew.  $NaOC_2H_5$  und Stickoxyd. Das Natriumsalz ist zerfliesslich. — Baryumsalz  $C_5H_9O_4N_3Ba$ , aus dem Natriumsalz mit  $Ba(OH)_2$ . Schwer löslich in Wasser (W. TRAUBE, *A.* 300, 110).

**B. \* Basen**  $C_nH_{2n+1}N$  (*S.* 1140—1146).**I. \* Vinylamin**  $C_2H_5N = CH_2:CH.NH_2$  (*S.* 1140) ist nach HOWARD, MARCKWALD (*B.* 32,

2036; vgl. auch *M.*, **B.** 33, 764) als Dimethylenimin  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} > NH$  zu formuliren. *B.* Man destillirt 40 g  $CH_2Br.CH_2(NH_2).HBr$  (*S.* 601) mit 100 ccm Kalilauge von 33% ( $\{GABRIEL, B. 21, 2665; \} GABRIEL, STELZNER, B. 28, 2929$ ). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 55—56°.  $D^{25}$ : 0,8321. Miscbar mit Wasser. Riecht stark ammoniakalisch. Bildet an der Luft Nebel. Reducirt bei gewöhnlicher Temperatur weder in alkalischer, noch neutraler, noch saurer Lösung Permanganat. Addirt  $H_2S$  zu Thioäthylamin (*Hptw.* Bd. I, *S.* 1172) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 2497). Liefert mit überschüssiger Schwefelsäure Aminoäthylschwefelsäure (*s.* *Hptw.* Bd. I, *S.* 1170). Mit  $CH_3J$  entsteht Jodäthyltrimethylammoniumjodid (*S.* 601). Mit  $CS_2 + Aether$  entsteht  $\mu$ -Mercaptothiazolin. Mit Phenylsenföl entsteht Dimethylen-Phenylthioharnstoff. — Oxalat  $C_2H_5N.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln. Schmelzpz.: 115° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

\* Verbindung  $C_2H_5N.H_2SO_4$  (*S.* 1140, *Z.* 12 v. u.) *s.* Aminoäthylschwefelsäure (*Hptw.* Bd. I, *S.* 1170).

\* Vinyltrimethylammonhydrat, Neurin  $C_5H_{13}ON = C_2H_5.N(CH_3)_3.OH$  (*S.* 1141). *B.* {Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, . . .)}; vgl. dazu: GULEWITSCH, *H.* 27, 79). — Neurin wird gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Bromwasser,  $HgCl_2$ ,  $AuCl_3$ ,  $PtCl_4$ , Gerbsäure und Pikrinsäure; nicht gefällt durch Quecksilbercyanid (*G.*, *H.* 26, 177). Physiologische Wirkung: MOTT, HALIBURTON, *C.* 1899 II, 61. —  $C_5H_9NCl + HgCl_2$ . Leicht löslich in Wasser. Schmelzpz.: 198,5—199,5° (*G.*, *H.* 26, 184). —  $C_5H_{12}NCl + 6 HgCl_2$ . Tafelförmige, asymmetrische Krystalle. Schmelzpz.: 230,5—234°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser (*G.*). —  $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$ . Regulär. Schmelzpz.: 195,5—198°, unter starker Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 2,66 Thle. Salz (*G.*, *H.* 26, 180). —  $*C_5H_9NCl.AuCl_3$ . Schmelzpz.: 228—232°. 100 Thle. lösen bei 21,5° 0,297 Thle. Salz (*G.*). — Pikrat  $C_6H_2(NO_2)_3.O.N(CH_3)_3CH:CH_2$ . Federartig gruppirte, goldgelbe Nadeln. Schmelzpz.: 263—264°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, Wasser und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. 100 Thle. Wasser lösen 1,09 Thle. bei 23° (*G.*).

**2. \* Basen**  $C_3H_7N$  (*S.* 1141—1144).

1) \*1-Aminopropen, Isoallylamin  $CH_3.CH:CH.NH_2$  (*S.* 1141) oder Methyl-dimethylenimin  $\begin{matrix} CH_2.CH \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} > NH?$ . *B.* Man übergiesst je 40 g rohes, bromwasserstoff-

saures  $\beta$ -Brompropylamin (*S.* 604) mit 100 ccm Kalilauge von 33% und destillirt ca. 20 ccm der Lösung ab (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2747). Das Destillat versetzt man mit festem Kali und fractionirt das gefällte Oel, nach dem Entwässern über festem Kali und Natrium. Zunächst geht Isoallylamin über, dann die polymere Verbindung (*s.* u.). — Oel.  $Kp_{761}$ : 66—67°.  $D^{19}$ : 0,812. Miscbar mit Wasser. Sehr hygroskopisch. Raucht an der Luft. Wird durch Wasser bald zersetzt. Giftig. Verbindet sich mit  $HBr$  zu  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid. Mit  $SO_2$  entsteht  $\beta$ -Methyltaurin (*Hptw.* Bd. I, *S.* 1181). Beim Erhitzen des mit  $CS_2 + Aether$  erhaltenen Productes entsteht  $\mu\beta$ -Mercaptothiazolin (*Hptw.* Bd. I, *S.* 1176). —  $(C_3H_7N)_2.2HCl.PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Orangerotes Krystallpulver.

Polymere Verbindung  $(C_3H_7N)_2$ . *B.* Entsteht neben 1-Aminopropen (*s.* o.) aus bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brompropylamin und Kalilauge (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2751). —  $Kp$ : 143—145°.

2) \*Allylamin, 3-Aminopropen  $CH_2:CH.CH_2.NH_2$  (*S.* 1141—1144). *Darst.* Man erwärmt Hexamethylenamin-Jodallylat (*Spl.* zu *S.* 1168) mit 3 Mol.-Gew.  $HCl$  und 12 Mol.-Gew. Alkohol von 95% (*DELÉPINE, Bl.* [3] 17, 294). Man kocht Allylsenföl (*Hptw.* Bd. I, *S.* 1283) mit der 4-fachen Menge 20%iger Salzsäure, bis — nach etwa 5 Stunden —

alles Oel gelöst ist (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 1125). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 305. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 779. HNO<sub>2</sub> erzeugt Allylalkohol (S. 82). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.HCl. Krystalle. Schmelzp.: 105—110° (D.). — Pikrat C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Derbe, citronengelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp. (nach vorgehendem Sintern): 140—141° (G., E.).

**Methylallylamin** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N = NH(CH<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). *B.* Durch Methylierung von Allylamin (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619). — Wasserhelle, mit Wasser unter Erwärmung mischbare Flüssigkeit. Kp: 64—66°. — (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelbe, in Alkohol unlösliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Schmelzp.: 164°.

**Methylallylnitrosamin** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> = N(CH<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(NO). Oel. Kp: 170—174°. Ziemlich löslich in Wasser (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619).

**Methylallylnitramin** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. a) *α-Derivat* CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.N(NO<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>. *B.* Entsteht neben dem *β*-Derivat durch Kochen von Methylnitramin (S. 597) mit KOH, Allylbromid (S. 50) und Alkohol (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 15, 198). Man verjagt den Alkohol, giebt zum Rückstände Wasser (nöthigenfalls NaOH) und schüttelt mit Aether aus. Die über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entwässerte ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Erst geht das *β*-Derivat über. — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 95—96°. D<sup>15</sup>: 1,1015. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen KNO<sub>3</sub>, Methylamin u. s. w. Ebenso wirkt Ag<sub>2</sub>O unter Spiegelbildung. KMnO<sub>4</sub>-Lösung erzeugt *γ*-Methylnitramino-*αβ*-Propylynglykol (Spl. zu S. 1177). Concentrirte Schwefelsäure wirkt ruhig ein.

b) *β-Derivat, N-Methyl-O-Allylisonitramin* CH<sub>3</sub>.N:NO.OC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(?). *B.* Siehe das *α*-Derivat (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 15, 207). — Stark riechendes Oel. Kp<sub>13-20</sub>: 51—52°. D<sup>15</sup>: 1,047. Leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit wässriger Kallilauge im Rohr wird Allylalkohol abgespalten. Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein.

**Dimethylallylamin** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid (S. 50) mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin (S. 598) in 70%iger alkoholischer Lösung (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619). — (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Rothbraune, in Alkohol unlösliche Krystalle.

**Triäthylmonobromallylammoniumbromid** C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NBr<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br)N.Br. *B.* Aus Triäthylbrompropylammoniumbromid (S. 605) bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. KOH (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 621). — Hygroskopische Kryställchen. — (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NClBr)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>.

\***Allyldipropylamin** C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)N (S. 1142). *Darst.* 15 g Dipropylamin (S. 605) und 9 g Allylbromid (S. 50) werden in Benzollösung erwärmt (MENSCHUTKIN, *Z.* 31, 43; *C.* 1899 I, 1067). — Kp: 150—152°. D<sup>16</sup>: 0,7587. — Das Chlorhydrat ist zerfliesslich. — \*(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Hellorange Krystalle. — C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N.HCl. AuCl<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Schmelzp.: 88—89° unter Goldabscheidung.

**Methylallylamin** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N = N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid (S. 50) mit 2 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596) in wässriger Lösung auf 100° (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 618). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 112°.

\***Tetraallylammoniumhydroxyd** C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON = (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N.OH (S. 1143—1144). — \*Jodid C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NJ. Löslich in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung (ORLOW, *C.* 1897 I, 1156). — Tetraallylammoniumalaun (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, wasserfrei leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erhitzen nicht alle Schwefelsäure ab (O.).

3) \***Trimethylenimin** CH<sub>2</sub><CH<sub>2</sub>>NH (S. 1144). *B.* Durch Kochen von p-Toluolsulfotrimethylenimin (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit Amylalkohol und Natrium (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2032). — Flüssig. Kp<sub>748</sub>: 63°. D<sup>20,4</sup>: 0,8436. Raucht an der Luft. Riecht stark ammoniakalisch. Wird von Säuren leicht verändert. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats entstehen *γ*-Chlorpropylamin (S. 604) und Zersetzungsproducte desselben. Durch KOH wird aus dem Salzurückstand ein Gemisch von Trimethylenimin mit einer Base C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> vom Kp: ca. 160° abgeschieden. — \*Au-Salz. Schmelzp.: 192°.

**Nitrosotrimethylenimin** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub><CH<sub>2</sub>>N.NO. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Trimethylenimin mit NaNO<sub>2</sub> in essigsaurer Lösung (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2035). — Gelbliches Oel. Kp: 196—197°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar.

### 3. \*Basen C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N (S. 1144).

1) \**α-Crotylamin, 1-Aminobuten(2)* CH<sub>3</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> (S. 1144). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 4,8 g salzsaurem 2-Chlorbutylamin (S. 606) mit

15 ccm Kalilauge von 33% und 20 ccm Wasser (BOOKMAN, B. 28, 3114). — Schmelzp.: 195—196° (B.).

3) \* **Aminotetramethylen**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} > CH.NH_2$  (S. 1144). Flüssig. Kp: 82° (PERKIN, Soc. 65, 959). Riecht sehr stechend. Absorbirt  $CO_2$ . —  $C_4H_9.N.HCl$ . Lange Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. —  $(C_4H_9.N.HCl)_2.PtCl_4$ . Tiefgelber Niederschlag. Oktaeder (aus heissem Wasser). Wird bei 210—215° ganz schwarz.

4) **Isocrotylamin**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH_2$  (?). B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g salzsaurem  $\gamma$ -Chlorbutylamin (S. 607) mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (5,4-fach normal) auf 180° (LUCHMANN, B. 29, 1431). Man destillirt das Product mit Wasserdampf. Zur Reinigung wird das Oxalat dargestellt. — Kp: 80—90°. Sehr leicht flüchtig. —  $(C_4H_9.N.HCl)_2.PtCl_4$  (bei 100°). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Derivat unbekannter Constitution.

Dicrotylamin(?)  $C_6H_{15}N = (C_4H_7)_2NH$ . B. Beim Destilliren des durch 3½-stdg. Erhitzen auf 145° von 5 g Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin (Spl. zu S. 1176) mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) dargestellten bromwasserstoffsäuren Bisbrombutylamins mit conc. Kalilauge (BOOKMAN, B. 28, 3118). — Pikrat  $C_8H_{15}N.C_6H_3O_7.N_3$ . Prismen. Schmelzp.: 172—173°.

#### 4. \* Basen $C_5H_{11}N$ (S. 1144—1145).

S. 1144, Z. 5 v. u. statt: „Tetramethylencarbonsäureamid“ lies: „Tetramethylencarbon-säurenitril“.

5) **Aminocyclopentan**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.NH_2 \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix}$ . B. Man versetzt eine Lösung von 22 g Cyclopentanoxim (S. 551) in 400 g absolutem Alkohol rasch mit 25 g Natrium, so dass die Flüssigkeit stets in geringem Sieden bleibt (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, A. 275, 325). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 106—108° (i. D.). Miscbar mit Wasser. —  $C_5H_{11}N.HCl$ . Zerfliessliche Nadeln oder Blättchen. —  $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothgelber, schuppiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser. —  $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Seideglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylaminocyclopentan  $C_7H_{15}N = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \diagup \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.N(CH_3)_2$ . B. Durch Methylierung des Aminocyclopentans bis zum quaternären Jodid, Umsetzung desselben mit  $AgCl$  und Destillation des Chlorids (MUGDAN, A. 298, 139). — Trimethylaminähnlich riechende Base. Kp: 133,5—135° (corr.). Unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat. Farblose, sehr hygroskopische Blättchen. Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur  $HCl$ , indem es zerfliesst.

Derivat von ungewisser Constitution.

Verbindung  $C_7H_{15}N = (CH_3)_2N.CH_2.CH(CH_3).CH:CH_2$  oder  $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$ ?. B. Durch Destillation von  $\beta$ -Methyl-N-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid (Spl. zu Bd. IV, S. 25) mit der 4—5-fachen Menge festen Kalihydrats (EULER, C. 1898 I, 247). — Farbloses Oel. Kp: etwa 112—115°. Reducirt Goldchlorid. — Jodmethylat  $C_7H_{15}N.CH_3.J$ . Nadelchen aus Methylalkohol. Giebt bei der Destillation mit festem  $KOH$  Isopren (S. 26).

#### 5. \* Basen $C_6H_{13}N$ (S. 1145).

1) \* **Methylbutylcarbinamin, 5-Aminohexen(1)**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$  (S. 1145). Thionylderivat  $C_6H_{11}ONS = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).N:SO$ . B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 3 Mol.-Gew. 5-Aminohexen(1) mit 1 Mol.-Gew.  $SOCl_2$  (MICHAELIS, JACOBI, B. 26, 2159). — Süßlich, aromatisch riechendes Oel. Kp: 156° bis 158°.  $D^{15}$ : 0,9986.

S. 1145, Z. 23 v. o. statt: „ $C_6H_{10}NJ$ “ lies: „ $C_6H_{20}NJ$ “.

3) \* **3-Amino-1-Methylcyclopentan**  $CH_3 \begin{matrix} \diagup CH.CH_2 \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.NH_2$  (S. 1145). Flüssig.

In Wasser in allen Verhältnissen löslich. Kp<sub>754</sub>: 124°.  $D_0^0$ : 0,8594.  $D_{20}^0$ : 0,8422.  $D_{20}^{20}$ : 0,8429. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 115—117° (MARKOWNIKOW, Z. 31, 226; C. 1899 I, 1212). — Chlorhydrat inactiv. Leicht löslich in Wasser. —  $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln.

5) **5-Aminohexen(2)**  $CH_3.CH:CH.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ . 5-Dimethylaminohexen(2)-Jodmethylat, Tetramethylpyrrolidinjodmethylat  $C_6H_{20}NJ = CH_3.CH:CH.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_2.CH_3.J$ . B. Man destillirt eine Lösung von 1,2,5-Trinethylpyrrolidinjod-

methylat (Hptw. Bd. IV, S. 26) in wenig Wasser mit viel festem Kali und behandelt das Destillat mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1549). — Schmelzp.: 187°.

6) *1-Amino-2-Methylpenten(4)*  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{NH}_2$ .

1-Dimethylamino-2-Methylpenten(4), Methylbutallylcarbindimethylamin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei der Destillation von Dimethyl- $\beta$ -Piperidinammoniumhydroxyd (Hptw. Bd. IV, S. 28) (JACOBI, MERLING, A. 278, 7). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 129—130°.  $D^{15}$ : 0,767. Beim Einleiten von Salzsäure in die geschmolzene Base entsteht das Hydrochlorid des 1-Dimethylamino-2-Methyl-4-Chlorpentans (S. 611).

7) *2-Amino-1-Methylcyclopentan*  $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ . B. Aus einem secun-

dären Nitroproduct, welches neben dem tertiären aus der von aromatischen Kohlenwasserstoff befreiten Fraction 69—71° der kaukasischen Naphta erhältlich ist, durch Reduction. — Aus dem Amid der Hexanaphtencarbonsäure (S. 199) (MARKOWNIKOW, B. 30, 1224; *Z.* 31, 214; C. 1899 I, 1213). — Flüssig. Kp<sub>738</sub>: 121—122°. Sehr wenig löslich in Wasser.  $D_0^0$ : 0,8179.  $D_{20}^0$ : 0,8006. — Chlorhydrat. Zerfliessliche Nadeln. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2.\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Mikroskopische, dunkelgelbe Nadelchen aus Wasser; schwer löslich in Alkohol; zersetzt sich bei 240°. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}).\text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, hellgelbe Blättchen oder Nadelchen aus Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

8) *1-Amino-1-Methylcyclopentan*  $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2).\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ . B. Durch Reduction

der entsprechenden Nitroverbindung mit Sn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, KONOWALOW, B. 28, 1236; M., B. 30, 1223; *Z.* 31, 231; C. 1899 I, 1212). — Rauchende, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. In Wasser leicht löslich. Kp<sub>753</sub>: 114°.  $D_0^0$ : 0,8367.  $D_{20}^0$ : 0,8197. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: oberhalb 240° (unter langsamer Zersetzung). —  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl})_2.\text{PtCl}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ . Leicht verwirternde, orangefarbene Krystalle; in Wasser und wässrigem Alkohol leicht löslich, in absolutem Aether und Alkohol unlöslich. Bei 205° tritt Zersetzung ein. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl}.\text{AuCl}_3$  (bei 110°). Hellorange Nadeln; Schmelzp.: 172—174° (unter Zersetzung).

9) *Aminocyclohexan*  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}.\text{NH}_2$ . B. Durch Reduction einer Lösung von 5g Cyclohexanoxim (S. 552) in 200 g absolutem Alkohol mit 25 g Natrium (BAEYER, A. 278, 103). Aus der Nitroverbindung durch Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, A. 302, 22). — Schwach rauchende, nach Ammoniak riechende farblose Flüssigkeit. Kp<sub>788</sub>: 134° (M.).  $D_{20}^0$ : 0,86478. Brechungscoefficient: KONOWALOW, *Z.* 27, 420. Zieht begierig  $\text{CO}_2$  an. Riecht nach Coniin. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure: M., B. 30, 1225. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}.\text{HCl}$ . Schmelzp.: 204° (B.); 206—207° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}.\text{HCl}.\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 190—191° (unter Bräunung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}.\text{HBr}$ . Lange, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{AuCl}_3$  schöne, hochrote Doppelsalze von salzsaurem Amin mit  $\text{PtBr}_4$  und  $\text{AuBr}_3$ .

## 6. \*Basen $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ (S. 1146).

2) *2-Amino-3-Methylhexen(5)*  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{NH}_2$ . B. Aus 3-Methylhexen(5)-on(2)-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig, wie bei 5-Aminohexen(1) (s. Hptw. Bd. I, S. 1145) (JACOBI, MERLING, A. 278, 12). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 133—136°.  $D^{15}$ : 0,793. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht 2-Amino-3-Methyl-5-Chlorhexan-Hydrochlorid (S. 612). —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Orangefarbene Blätter. Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser.

3) *Aminocycloheptan, Suberyllamin* s. Hptw. Bd. IV, S. 30.

4) *3-Amino-1-Methylcyclohexan* s. Hptw. Bd. IV, S. 30.

## 6a. Basen $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ .

1) *2-Methyl-6-Aminohepten(2)*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_3$ . B. Bei Reduction des Oxims vom natürlichen Methylheptenon (S. 553, 3a, Nr. 1) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, A. 309, 25). — Flüssig. Kp: 166—167°.  $D_0^0$ : 0,7975.  $n_D^{20}$ : 1,44607. — Beim Sättigen der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure entsteht ein Salz

$C_8H_{13}NCl.HCl$  vom Schmelzp.:  $150^\circ$ . —  $C_8H_{17}N.HCl$ . Zerfliesslich. — Platinsalz. Schmelzp.:  $165^\circ$ . — Pikrat. Schmelzp.:  $112^\circ$ . — Oxalat  $(C_8H_{17}N)_2.H_2C_2O_4$ . Schmelzpunkt:  $203^\circ$ .

2) Base  $C_8H_{17}N$  aus Dihydrociscampholytsäureamid s. *Hptw. Bd. IV, S. 40*.

## 7. \* Basen $C_9H_{19}N$ (S. 1146).

1) \* *Aminonaphthen*  $C_9H_{17}.NH_2$  (S. 1146). a) *Secundäres Derivat*. B. Durch Reduction von secundärem Nitronaphthen (Spl. zu Bd. II, S. 15) mit Sn + Salzsäure (KONOWALOW, *Z.* 25, 409). — Flüssig. Kp:  $175,5-177,5^\circ$ . D<sup>0</sup>: 0,8434. D<sup>20</sup>: 0,8273. Mol. Brechungsvermögen: 45,62. —  $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Gelber Niederschlag. Schuppen (aus heissem Wasser).

b) *Tertiäres Derivat*. B. Entsteht bei der Reduction von tertiärem Nitronaphthen mit Sn + Salzsäure (KONOWALOW, *Z.* 25, 413). — Flüssig. Kp<sub>751</sub>:  $173-175^\circ$  (i. D.). D<sup>0</sup>: 0,8485. D<sup>20</sup>: 0,8329. Mol. Brechungsvermögen: 45,32. Schwer löslich in Wasser. —  $C_9H_{19}N.HCl$ . Krystalle. Schwer löslich in Ligroin. —  $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Kryställchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

2) \* *Camphelylamin*  $C_9H_{17}.NH_2$  (S. 1146). B. Aus a-b-Diampheylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1301) und Kali (ERRERA, *G.* 23, II, 501). — Schmelzp.:  $43^\circ$ . Kp:  $175,5^\circ$  (i. D.). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit  $AgNO_3$  entstehen Campholen  $C_9H_{16}$  (S. 28) und Camphylalkohol (S. 85). — \* $C_9H_{19}N.HCl$ . Monokline (LA VALLE, *G.* 23 II, 501) Tafeln.

3) *4<sup>1</sup>-Amino-4-Aethyl-6-Chlorhepten (I)*  $C_9H_{19}NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CH(C_2H_5).CH(NH_2).CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in 4<sup>1</sup>-Amino-4-Aethyl-Heptadien(1,6) (S. 622) (JACOBI, MERLING, *A.* 278, 16). — Durchdringend riechendes Oel. Geht selbst in der Kälte allmählich in 2,5-Dimethyl-3-Allylpyrrolidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 54) über; rasch erfolgt diese Umwandlung in der Wärme. —  $(C_9H_{18}ClN.HCl)_2.PtCl_4$ . Blassgelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.:  $158-159^\circ$  (unter Zersetzung).

4) *2-Methyl-3-Methylen-6-Aminoheptan*  $(CH_3)_2CH.C(CH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ . B. Bei Reduction von Thujaketonoxim (S. 553) in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 309, 21). — Kp<sub>26</sub>:  $78-79^\circ$ .

5) *5-Amino-1,1,3-Trimethyl-Cyclohexan, Dihydroisophorylamin*  $(CH_3)_2C < \begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH(NH_2) \end{array} > CH_2$ . B. Durch Reduction von Isoacetophoronoxim (S. 556) mit Natrium und Alkohol (KNOEVENAEL, *A.* 297, 191). Aus der Formylverbindung durch starke Salzsäure; diese entsteht aus Isoacetophoron (S. 526) beim Kochen mit Ammoniumformiat (KERP, MÜLLER, *A.* 299, 221). — Wasserhelles, stark basisch riechendes Oel. Kp:  $183-185^\circ$  (K., M.). Kp<sub>18</sub>:  $77^\circ$  (KN.). — Chlorhydrat. Weisse Krystallmasse. Ist bei  $150^\circ$  noch nicht geschmolzen. — Chloroplatinat. Sehr wenig löslich in Wasser. — Oxalat  $(C_9H_{19}N)_2.C_2O_4.H_2$ . Weisse Blättchen. Schmelzp.:  $221,5^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

6) *α-Hexyltrimethylenimin* s. *Hptw. Bd. IV, S. 41*.

## 8. \* Basen $C_{10}H_{21}N$ (S. 1146).

3) *Secundäres Amino-β-Dekanaphthen*  $C_{10}H_{19}.NH_2$ . B. Aus der entsprechenden Nitroverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 16) durch Reduction mit Sn + Salzsäure (RUDEWITSCH, *Z.* 30, 586; *C.* 1899 I, 177). — Kp<sub>754</sub>:  $202-204^\circ$ . D<sup>0</sup>: 0,8683. D<sup>20</sup>: 0,85499. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,45679. —  $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

4) *Tertiäres Amino-β-Dekanaphthen*  $C_{10}H_{19}.NH_2$ . B. Analog dem vorigen (RUDEWITSCH). — Farblose, hygroskopische Flüssigkeit mit Ammoniakgeruch. Kp<sub>754</sub>:  $199-201^\circ$ . D<sup>0</sup>: 0,8675. D<sup>20</sup>: 0,85305. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,45209. —  $C_{10}H_{21}N.HCl$ . Würfel. Hygroskopisch.

5) *Base*  $C_8H_{15}.CH(NH_2).CH_3$ . B. Durch Reduction des Oxims des Isolaaronolsäuremethylketons (S. 557)  $C_8H_{13}.C(NOH).CH_3$  mit Natrium in Alkohol (BLANC, *A. ch.* [7] 18, 245). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>:  $190^\circ$ . D<sup>15</sup>: 0,9558. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{21}N.HCl$ . Prismen. Schmelzp.:  $230^\circ$ . —  $(C_{10}H_{21}N)_2.H_2PtCl_6$ . Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

6) *Tetrahydrocarvacrylamin* s. *Hptw. Bd. IV, S. 41*.

7) *l-Menthylamin* s. *Hptw. Bd. IV, S. 41*.

8) *d*-Menthylamin s. *Hptw.* Bd. IV, S. 42.9) *i*-2-Amino-1-Methyl-4-Isopropylcyclohexan s. *Hptw.* Bd. IV, S. 43.9. 5<sup>1</sup>-Amino-5-Aethyl-1,1,2,2,4-Pentamethylcyclopentan C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N =

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  B. Bei der Reduction von  $\alpha$ -Desoxyesityloxyd-oxim (S. 557) mit Natrium und Alkohol (HARRIES, HÜBNER, A. 296, 319). — C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N.HCl. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N.HBr. Sechsheitige Tafeln. Schmelzp.: 187—188°. — 2(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N.HCl) + PtCl<sub>4</sub>. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

C. \* Basen C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>N (S. 1146—1147).2. \* Basen C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N (S. 1146—1147).

\* Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd (S. 1147) oder Trimethylpropargylammoniumhydroxyd? C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON = (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH). Destilliert unzersetzt in Vacuum. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck findet partielle Spaltung im Trimethylamin und andere Producte statt (PARTHEL, v. BROICH, B. 30, 618). — (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Braunrothe Nadeln oder Säulen. Unlöslich in Alkohol.

Triäthyltrimethinammoniumbromid C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NBr = (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N.Br. B. Aus Triäthylidibrompropylammoniumbromid (S. 605) bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Kalilauge (PARTHEL, v. BROICH, B. 30, 621). — Hygroskopisches Krystallmehl, aus Alkohol durch Aether gefällt. — Platindoppelchlorid (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>.

2a. Aminocyclopenten C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N s. *Hptw.* Bd. IV, S. 48.3. \* Basen C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N (S. 1147).2) *Tetrahydroanilin* s. *Hptw.* Bd. IV, S. 50.3a. 3-Amino-1-Methylcyclohexen(6) C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N s. *Hptw.* Bd. IV, S. 50.3b. Basen C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.

1) *Diallyläthyl-Amin*, *4*-Amino-4-Methyl-Heptadiën(1,6) (CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. B. Beim Eintragen von 1<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol.-Gew. Natrium in die siedende Lösung von 10 g Diallylacetonitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) in Alkohol (OBERREIT, B. 29, 2006). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 167°. Das Nitrit zerfällt gegen 80° in N<sub>2</sub> und Diallyläthylalkohol (S. 87). — (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelber Niederschlag.

2) *5*-Amino-1,3-Dimethyl-Cyclohexen(3) s. *Hptw.* Bd. IV, S. 51.3) *Base* C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N (aus Aceton u. Ammoniumformiat) s. *Hptw.* Bd. IV, S. 54.3c. Basen C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N.

1) *4*-Amino-4-Aethyl-Heptadiën(1,6) (CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>. B. Aus Diallylaceton-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgame und Essigsäure (JACOBI, MERLING, A. 278, 15). — Piperidinartig riechendes Oel. Kp: 174—176°. D<sup>15</sup>: 0,826. Beim Einleiten von HCl-Gas entsteht *4*-Amino-4-Aethyl-6-Chlorhepten(1)-Hydrochlorid (S. 621). — (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Niederschlag, aus feinen, orange-farbenen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 159—160° (unter Zersetzung).

2)  $\alpha$ -Aminocampholen  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ?. B. Durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf  $\alpha$ -Campholenamid (*Hptw.* Bd. I, S. 1251 u. Spl. dazu) (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 108; Bl. [3] 21, 973). — Flüssig. Kp: 185°. D<sup>15</sup>: 0,8795. n<sub>D</sub>: 1,4797. Wird durch Einwirkung von siedender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) rasch in NH<sub>4</sub>J und einen anscheinend mit Campholen (S. 28) identischen Kohlenwasserstoff gespalten. — C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N.HCl. Kleine Prismen. Schmelzp.: 253°. — (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.PtCl<sub>6</sub>. — Pikrat. Schmelzp.: 219°. — Das Oxamid schmilzt bei 131°, der Harnstoff bei 119—120°.

3)  $\beta$ -Aminocampholen  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ?. B. Durch Behandlung des  $\beta$ -Campholenamids mit Kaliumhypobromit (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 107; Bl. [3] 21,

[3] **21**, 973). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 185°.  $D^{15}$ : 0,8778.  $n_D$ : 1,4770. Geruch ammoniakalisch. —  $C_9H_{17}N.HCl$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. — ( $C_9H_{17}N$ ) $_2H_2PtCl_6$ . Zersetzt sich oberhalb 200°. — Pikrat  $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$ . Schmelzp.: 223—229°. — Das Oxamid schmilzt bei 111—112°, der Harnstoff bei 108—109°.

4) **Base**  $C_9H_{15}NH_2$ . *B.* Camphoceansäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) wird mit Natrium und Alkohol reducirt (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). — Kp: 204—205°. Durch Einwirkung von Oxalester entsteht ein bei 148° schmelzendes Oxamid. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5) **Base**  $C_9H_{15}NH_2$ . *B.* Bei Reduction von Camphoceansäurenitril mit Natrium in Alkohol (neben der Base Nr. 4, s. o.) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888). — Kp: 195°. Mit Oxalester entsteht ein bei 106—107° schmelzendes Oxamid. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 175—176°. — Pikrat. Schmelzp.: 178°.

6) **Base**  $C_9H_{15}NH_2$ . *B.* Durch Reduction des Nitrils  $C_9H_{13}N$  (Spl. zu Bd. I, S. 1496) aus Fenchocamphoroxim (S. 556) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052).

Carbamid  $C_{10}H_{15}ON_2 = C_9H_{15}.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 131—132° (W.).

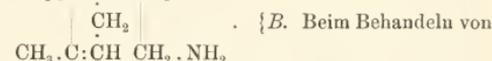
7) **Base**  $C_9H_{17}N$  (aus *Isophoroxim*) s. *Hptw.* Bd. IV, S. 56.

#### 4. \* Basen $C_{10}H_{19}N$

1) \* *Camphylamin* (S. 1147).

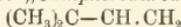


a) \*  $\alpha$ -*Camphylamin* (S. 1147)

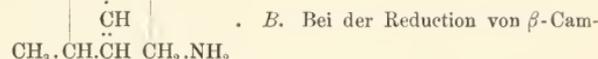


$\alpha$ -Campholensäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1496 u. Spl. dazu) mit Zn und HCl (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1634) oder besser mit Alkohol und Natrium (GOLDSCHMIDT, *B.* **18**, 3297; TIEMANN, *B.* **29**, 3008). — Kp<sub>25</sub>: 111—112° (T., *B.* **29**, 3009). Rechtsdrehend. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. —  $C_{10}H_{19}N.HCl.AuCl_3$ . Niederschlag.

S. 1147, Z. 14 v. u. statt: „*Camphersäureanhydrid*“ lies: „*Campheroximanhydrid*“.



b)  $\beta$ -*Camphylamin*



pholennitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (TIEMANN, *B.* **30**, 245). — Kp: 196—198°. Gleichet völlig dem  $\alpha$ -Camphylamin. Optisch inactiv. —  $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

2) *Andere Basen*  $C_{10}H_{19}N$  s. *Hptw.* Bd. IV, S. 56—60.

*Base*  $C_{14}H_{27}N$  oder  $C_{15}H_{29}N$  aus *Poleöl* s. *Hptw.* Bd. IV, S. 60.

#### D. Basen $C_nH_{2n-3}N$ .

**Base**  $C_9H_{15}N$ . *B.* Beim Erhitzen von Thujaketoxim (S. 553) mit  $P_2O_5$  (WALLACH, *A.* **309**, 24). — Kp: 180—183°.  $D^{25}$ : 0,892. —  $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Schmelzp.: 179° (Zersetzung). — Pikrat  $C_9H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$ . Zersetzt sich oberhalb 170°.

### XXXIV. \* Basen mit zwei Atomen Stickstoff (S. 1148—1161).

A. \* Basen  $C_nH_{2n+4}N_2$  (S. 1148—1155).

I. \* *Hydrazine*  $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2$  (S. 1148—1150).

I. \* *Methylhydrazin*  $CH_3N_2 = CH_3.NH.NH_2$  (S. 1148). *B.* Bei der Reduction von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) mit Natriumamalgam und Alkohol (v. PECHMANN, *B.* **28**, 859). Beim Schütteln von wässriger, überschüssiger Hydrazinhydratlösung mit  $CH_3J$  in der Kälte (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 60). — Vereintigt sich mit Benzaldehyd zu Tribenzalmethylhydrazin und Monobenzalmethylhydrazin (Spl. zu Bd. III, S. 38). —

Oxalat  $(\text{CH}_6\text{N}_2)_3 \cdot (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_4$ . Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

**Dimethylhydrazin**  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ . a) \**a*-Dimethylhydrazin  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$  (S. 1148). B. Bei der trocknen Destillation von Trimethylazoniumhydroxyd (s. u.) unter 150 mm Druck, neben anderen Producten (HARRIES, HAGA, B. 31, 58). Bei der Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf überschüssiges, in Wasser gelöstes Hydrazinhydrat in der Kälte (H., H.). —  $K_{p753}$ : 63°.  $D^{22,3}$ : 0,7914.  $n_D^{22,3}$ : 1,40753 (BRÜHL, B. 30, 160; Ph. Ch. 22, 373). — \*Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Dünne, lange Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Löslich in ca. 45 Thln. siedendem Alkohol.

b) *s*-Dimethylhydrazin, Methanhydrazomethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Man kocht das Reactionsproduct, welches bei 24-stdg. Erhitzen auf 120° eines innigen Gemenges aus 30 g Blei-Diformylhydrazin, 30 g groben Sand und wenig  $\text{MgO}$  mit 80 g  $\text{CH}_3\text{J}$  entsteht, mit mehreren Litern Wasser aus und dampft die filtrirte Lösung im Vacuum ein. Der Rückstand wird mit concentrirter Kalilauge und gepulvertem Kali versetzt und destillirt (HARRIES, KLAMT, B. 28, 504). Beim 6-stdg. Erwärmen von symm. Diformyldimethylhydrazin (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit rauchender Salzsäure, neben Methylamin (H., HAGA, B. 31, 63). — Flüssig.  $K_p$ : 50—60°. —  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Zerfliessliche Blättchen. —  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Zerfliessliche Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Platte Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 132°. Löslich in 60 Thln. absolutem Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

Trimethylazoniumhydroxyd  $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Bei der Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf die wässrige Lösung des Jodides (s. u.) (HARRIES, HAGA, B. 31, 58). — Weisse, strahlige Masse von stark alkalischer Reaction. Zieht begierig  $\text{CO}_2$  an. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Liefert bei der trocknen Destillation unter 150 mm Druck *a*-Dimethylhydrazin (s. o.), Dimethylamin, Salmiak und eine die Augen heftig angreifende Substanz. Liefert beim Schütteln mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{KOH}$  Trimethylazoniumjodid. — Chlorid  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl} = \text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ . B. Beim Digeriren des in Wasser gelösten Jodides mit überschüssigem  $\text{AgCl}$  (HARRIES, HAGA, B. 31, 58). Hygroskopische, weisse Masse. — Jodid  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3\text{J} = \text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{J}$ . B. Beim Schütteln von wässriger Hydrazinhydratlösung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{KOH}$  in der Kälte. Gefederte Blättchen. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol. Beim 6-stdg. Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 125—130° entsteht Tetramethylammoniumjodid (S. 600).

**2. \*Aethylhydrazin**  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  (S. 1149—1150). B. Bei der Reduction von Aethylnitramin (S. 601) mit Zink und Salzsäure (THEILE, MEYER, B. 29, 963).

*s*-Diäthylhydrazin, Aethanhydrasoäthan  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Thl. *s*-Diäthylformylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit 2 Thln. rauchender Salzsäure (HARRIES, B. 27, 2279). — Flüssig.  $K_{p753}$ : 84—86°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 155° entstehen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Mit gelbem  $\text{HgO}$  entsteht  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Hptw. Bd. I, S. 1525). Salpetrige Säure erzeugt Aethylnitrit. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Blätter (aus  $\text{HCl}$ -haltigem Wasser). Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung).

**3. Butylhydrazine**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ .

1) *Normalbutylhydrazin*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . *a*-Methylbutylhydrazin  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 125 g Zinkstaub in ein unter 10° gehaltenes Gemisch aus 25 g Methylbutylnitramin (S. 607), 200 g Wasser und 125 g Essigsäure (FRANCHMONT, VAN ERP, R. 14, 318). Man destillirt mit überschüssiger Natronlauge, fängt das Destillat in Salzsäure auf, verdunstet die saure Lösung und destillirt den Rückstand mit Natronkalk. Man erhitzt die erhaltene rohe Base mit dem gleichen Gewicht Oxalester auf 100° und zerlegt das gebildete Hydrazid durch conc. Kalilauge. — Flüssig.  $K_{p38}$ : 50,5—51°.  $D^{15}$ : 0,8092. Brechungsvermögen: BRÜHL, B. 30, 161; Ph. Ch. 22, 373. Miscbar mit Wasser, Alkohol und Aether.

Methylbutyltetrazon  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4 = [\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{N}]_2$ . B. Beim Eintragen von gelbem  $\text{HgO}$  in eine abgekühlte ätherische Lösung von Methylbutylhydrazin (FRANCHMONT, VAN ERP, R. 14, 321). —  $K_{p13}$ : 119—120°. Bleibt bei —20° flüssig.  $D^{15}$ : 0,8798. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von Mineralsäuren zersetzt.

2) *Isobutylhydrazin*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . *s*-Diisobutylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}]_2$ . B. Bei der Reduction von Isobutyldenazin (S. 489) mittels Natrium und Alkohol neben Isobutylamin (FRANKE, M. 19, 530). — Wasserhelles, stark alkalisches Oel. Reducirt stark Silberlösung und liefert die Carbylaminreaction. —  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Schmelzp.: 175° unter Zersetzung.

## 2. \* Diaminbasen (S. 1150—1158).

Primäre Diamine werden durch Nitrosylchlorid in Xylollösung unter Entwicklung von N in Dichloride  $C_nH_{2n}Cl_2$  und Monochloride  $C_nH_{2n-1}Cl$  übergeführt (SOLONINA, *Ж.* 30, 606; *C.* 1899 I, 25). Einwirkung von Königswasser: vgl. SOLONINA, *Ж.* 30, 822; *C.* 1899 I, 254).

Physiologische Wirkung der Diamine: POHL, *A. Ph.* 41, 97.

Bestimmung und Unterscheidung von Monoaminen durch thermochemische Messungen und Titration mit zwei Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* 129, 694.

## I. \* Methylenbasen (S. 1151).

Tetramethylmethylen-diamin  $C_5H_{14}N_2 = CH_2[N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Formaldehyd (S. 465) und Dimethylamin (HENRY, *B.* 26 Ref., 934). — Kp: 85°.  $D^{18,7}$ : 0,7491.

\*Tetraäthylmethylen-diamin  $C_9H_{22}N_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$  (S. 1151). Flüssig. Kp: 165°.  $D^{18,7}$ : 0,8105 (HENRY).

\*Tetrapropylmethylen-diamin  $C_{13}H_{30}N_2 = CH_2[N(C_3H_7)_2]_2$  (S. 1151). Kp: 225—230° (nicht unzerlegt).  $D^{13}$ : 0,8014 (HENRY).

Triformalmethylamin, Trimethyltrimethylen-triamin  $C_6H_{15}N_3 = (CH_2 \cdot NCH_3)_3 = CH_3 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N(CH_3) \\ CH_2 \cdot N(CH_3) \end{array} \right\rangle CH_2$ . *B.* Durch Eintragen einer wässrigen Methylaminlösung (S. 596) in Formaldehydlösung (HENRY, *B.* 26 Ref., 934; CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] 13, 404). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-27^\circ$ . — Kp: 166°.  $D^{18,7}$ : 0,9215.  $Kp_{745}$ : 162,5° (DUDEN, SCHARFF, *B.* 28, 937). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Liefert beim Einleiten von trockenem  $H_2S$  Methylthioformaldehyd (S. 471) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 9, 121). Schwefelkohlenstoff erzeugt sofort Dimethylformocarbothialdin (s. u.) —  $[(C_2H_5 \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4]_3$  (C, BR.). — Pikrat  $C_6H_{15}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 127—128° (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 252). Leicht löslich in Wasser.

Dimethylformocarbothialdin  $C_5H_{10}N_2S_2 = CS \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3) \cdot CH_2 \\ S \quad N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ . *B.* Beim Vermischen von Trimethyltrimethylen-triamin mit  $CS_2$  (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 9, 122). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in  $CS_2$ ,  $NH_2 \cdot CH_3$  und Formaldehyd.  $KMnO_4$ -Lösung oxydirt zu  $H_2SO_4$ . Beim Kochen mit  $CH_3J$  + Alkohol entstehen  $CH_3(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 468) und jodwasserstoffsaurer Methyliminodithiolkohlen-säuredimethylester  $C_4H_9NS_2 \cdot HJ$  (s. u.).

Methyliminodithiolkohlen-säuredimethylester  $C_4H_9NS_2 = N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Dimethylformocarbothialdin (s. o.) mit  $CH_3J$  und Alkohol (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 9, 124):  $CS \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3) \\ S \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)(CH_3) \end{array} \right\rangle CH_2 + 2CH_3J + 5C_2H_5OH = C_4H_9NS_2 \cdot HJ + NH_2(CH_3) \cdot HJ + 2CH_3(OC_2H_5)_2$ . — Flüssig. Kp: 192°. Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $170^\circ$  entstehen  $CO_2$ , Rhodanammion,  $CH_3 \cdot SH$  u. s. w. Salzsäure spaltet bei  $160^\circ$  in  $COS$ ,  $CH_3 \cdot NH_2$ ,  $CH_3 \cdot SH$  u. s. w. —  $(C_4H_9NS_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $C_4H_9NS_2 \cdot HJ$ . Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Triformaläthylamin, Triäthyltrimethylen-triamin  $C_9H_{21}N_3 = C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N(C_2H_5) \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5) \end{array} \right\rangle CH_2$ . Schmilzt nach dem Erstarren bei  $-45^\circ$  bis  $-50^\circ$ . Kp: 207—208°.  $D^{18,7}$ : 0,8923 (HENRY, *B.* 26 Ref., 934). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

Diäthylformocarbothialdin  $C_7H_{14}N_2S_2 = CS \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5) \\ S \cdot N(C_2H_5) \cdot (CH_2) \end{array} \right\rangle CH_2$ . *B.* Aus Triäthyltrimethylen-triamin (s. o.) und  $CS_2$  (DELÉPINE, *Bl.* [3] 15, 899). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75°.

Triformalpropylamin, Tripropyltrimethylen-triamin  $C_{12}H_{27}N_3 = C_3H_7 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N(C_3H_7) \\ CH_2 \cdot N(C_3H_7) \end{array} \right\rangle CH_2$ . Bleibt bei  $-75^\circ$  flüssig. Kp: 248°.  $D^{18,7}$ : 0,880 (HENRY, *B.* 26 Ref., 934). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

## 2. \* Aethylenbasen (S. 1152—1155).

\*Aethylen-diamin, 1,2-Diaminoäthan  $C_2H_8N_2 + H_2O = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O$  (S. 1152). Sehr leicht flüchtig mit Aetherdämpfen. Löslich in etwa 300 Thln. Aether

(KNORR, *B.* 30, 912 Anm.). Lösungswärme, Neutralisationswärme, Hydrationswärme: BERTHELOT, *C. r.* 129, 322. Wird aus seiner wässrigen 50%igen Lösung durch KOH abgeschieden (KNORR). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 308. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 781. Verhalten gegen  $\text{SO}_2$  vgl. MICHAELIS, GRANTZ, *B.* 30, 1011. Beim Destilliren des Chlorhydrates mit Natriumacetat bildet sich Aethenyläthylendiamin (HPTW. Bd. 1, S. 1238 u. Spl. dazu). Liefert mit Thiophosgen +  $\text{CHCl}_3$  die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$  (Spl. zu Bd. 1, S. 1324). Einwirkung auf Aldehyde: KOLDA, *M.* 19, 609. —  $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Kleine Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 297° (SCHNEIDER, *B.* 28, 3073). —  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Blaue Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 17, 207). —  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Bräunlichgelbe, quadratische Tafeln (K., *Z. a. Ch.* 17, 207). —  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Rothbraune, violett schimmernde Platten (K., *J.* 31, 688; *C.* 1900 I, 9). Zersetzt sich allmählich, beim Kochen schnell, unter Bildung von  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4)$ . — \*Succinat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . Schmelzp.: 182—184° (unter Zersetzung) (MASON, *Soc.* 55, 10); 195° (ANDERLINI, *G.* 24 I, 398). — Fumarat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung) (A., *G.* 24 I, 400). Unlöslich in Alkohol. — Maleat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  (A.). — Aepfelsaures Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ . Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung) (A.). Unlöslich in Alkohol.

Aethylendiamin und Metallsalze. Leitfähigkeit und Gefrierpunktsdepression der Aethylendiaminkobaltsalze: PETERSEN, *Ph. Ch.* 22, 417. — Triäthylendiamin-zinksalze (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 221).  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ . B. Beim Verdunsten einer mit 3 Mol.-Gew. Aethylendiamin versetzten  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Br}_2$ . Tafelartige Krystalle. —  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{J}_2$ . —  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ . Nadeln aus Wasser. Sehr hygroskopisch. —  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Triäthylendiamincadmiumsalze (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 225).  $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Br}_2$ . Tafeln. —  $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{J}_2$ . Prismatische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ . Hygroskopische Krystalle. —  $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ . Prismen. — Triäthylendiaminkobaltsulfat  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ . B. Bei Zusatz von Aethylendiamin zu einer  $\text{CoSO}_4$ -Lösung (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 229). Gelblichfleischfarbener Niederschlag. — Chlorokobaltit des \*Aethylendiaminluteokobaltchlorids.  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . Grüne Nadeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 17, 223). —  $\text{CoCl}_2(\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Smaragdgrüne Nadeln oder Prismen (MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 155). — \*Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid  $\text{Cl}_2(\text{Co} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{Cl}$  {... JÖRGENSEN ...}; M., K., B., *Z. a. Ch.* 22, 123. — Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltchlorids (M., K., B., *Z. a. Ch.* 22, 149). Gelbe, trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Giebt mit  $\text{CoCl}_2$  ein Doppelsalz  $[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Cl}_3 + \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Triäthylendiaminnickelsulfat (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 210).  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (W.; KURNAKOW, *J.* 31, 688; *C.* 1900 I, 9). —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Violette Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{J}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Rothviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ . Dunkelviolette Tafeln. —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ . Violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{S}_2\text{O}_8$ . Violett (K.). — Diäthylendiaminnickelsalze (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 229).  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue, blättrige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Graublau Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Tetraäthylendiaminnickelsulfat  $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)]\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 239). — Palladiumverbindungen.  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)$ . Feine, gelbliche Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1000 Thln. Wasser von 17° (K.). —  $\text{PdCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)$ . Farblose, prismatische Krystalle (K.). — Platinverbindungen.  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ . Blaue Krystalle (K.). —  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)$ . Sechsseitige, orangerothe Prismen (K.). —  $\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{PtCl}_2$ . Blassrosa, mikroskopische Nadeln (K.). —  $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{PtCl}_2$ . Kleine, quadratische, orangerothe Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser (K.). —  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ . Brauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (W.). — Kupferverbindungen.  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blauviolette Krystallblättchen (W., *Z. a. Ch.* 21, 219). —  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ . Reinblaue Nadeln. Sehr hygroskopisch (W.). —  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ . Rothblaue Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 233). —  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{SO}_4$ . Violette, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{CuCl}_2(\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Gelbbraune Krystalle (K.). —  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Grünlichgelbe Tafeln (K.). —  $(\text{CuCl}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ . Rothbraune Tafeln (K.). — Silberverbindungen.  $(\text{AgCl})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ . Weisse Schuppen, wird von Wasser und Alkohol zersetzt (K.). —  $(\text{AgCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_2$ . Hellrothe Tafeln (K.).

Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze  $\left[Co \begin{matrix} < C_3O_4 \\ < (C_2H_5N_2)_2 \end{matrix} \right] X = RX$  (WERNER, Z. a.

Ch. 21, 145). — Freie Base R.OH, nur in wässriger Lösung bekannt, durch Einwirkung von  $Ag_2O$  auf eine Lösung des Chlorids zu erhalten; die Lösung ist sehr beständig, kirschroth gefärbt, reagirt stark alkalisch, zieht  $CO_2$  aus der Luft an und fällt aus den Salzen von Zn, Cu u. s. w. die Metallhydroxyde. —  $R.Cl + 3H_2O$ . B. Durch Erhitzen des 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorids mit Oxalsäure. Dünne Blättchen mit ausgesprochenem Dichroismus (aus Wasser). Beim langsamen Verdunsten rubinrothe, tafelförmige, an der Luft verwitternde Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $R.HgCl_2$ . Aus dem Chlorid und  $HgCl_2$ . Blättchen. —  $R.AuCl_4$ . Hellorange gelber, pulveriger Niederschlag. — R.Br. Dunkelrothe Krystallblättchen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — R.J. Zinnoberrothe Krystallblättchen. —  $R.NO_3$ . Krystallisirt oberhalb  $30^\circ$  wasserfrei in dunkelrothen, körnigen Krystallen, unterhalb  $30^\circ$  mit  $2H_2O$  in blasrothen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Wasser. 400 The. Wasser von  $0^\circ$  lösen 1 Thl. —  $R.SO_4H + 1H_2O$ . Rothe Nadeln aus heissem Wasser. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in verdünnter Schwefelsäure. —  $R_2SO_4 + 4H_2O$ . Braunrothe, hexagonale Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $R.SCN$ . Dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $R_2C_2O_4 + 2H_2O$ . Aus der freien Base und Oxalsäure. Mattrosafarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dimethyläthylendiamin  $C_4H_{12}N_2 = CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Dimethyl-Aethylendibenzolsulfamid mit überschüssiger, rauchender Salzsäure (SCHNEIDER, B. 28, 3074). — Flüssig. Kp:  $119^\circ$ .  $D_4^{15}$ : 0,828. Riecht ammoniakartig. —  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ . Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelztp.:  $235-236^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4 + 4H_2O(?)$ . Lange, orangerothe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelztp.:  $209^\circ$  (unter Zersetzung). —  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ . Nadelchen. Kleine, goldgelbe Prismen (aus Salzsäurehaltigem Wasser). — Pikrat  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ . Glänzende Blättchen aus siedendem Wasser. Schmelztp.:  $215-216^\circ$ .

Dinitrosodimethyläthylendiamin  $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3.N(NO).CH_2.CH_2.N(NO).CH_3$ . Schwach gelbgrüne Blätter (aus Alkohol + Aether). Schmelztp.:  $60-61^\circ$  (SCHNEIDER, B. 28, 3076). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Tetramethyläthylendiamin  $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2N.C_2H_4.N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylamin und Aethylenbromid (FREUND, MICHAELS, B. 30, 1357, 1374). Aus Thebainmethylojid durch KOH (F. M.). —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Sintert bei  $245^\circ$ , ist bei  $252^\circ$  vollständig zersetzt. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ . Ist bei  $205^\circ$  zersetzt.

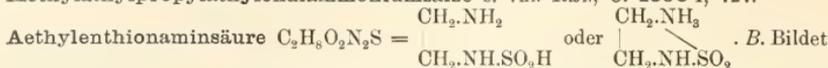
Hexamethyläthylendiammoniumchlorid  $C_8H_{22}N_3Cl_2 = C_6H_4N_2(CH_3)_3Cl_2$ . B. Man versetzt 5 g Actylenamin, gelöst in Holzgeist, allmählich unter Kühlung, mit 24 g  $CH_3J$ , verdünnt mit Alkohol und entfernt das Jod durch frisch gefälltes  $Ag_2O$ . Dieses wird 2 Mal wiederholt u. s. w. (SCHNEIDER, B. 28, 3073). — Außerst hygroskopisch. —  $C_8H_{22}N_3Cl_2$ . PtCl<sub>4</sub>. Längliche Blättchen (aus heisser conc. Salzsäure). Schmelztp.:  $286^\circ$  (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat  $C_8H_{22}N_3 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$ . Prismen. Schmelztp.:  $262^\circ$ .

Diäthyläthylendiamin  $C_8H_{16}N_2$ . a) \*s-Diäthyläthylendiamin (S. 1154, Z. 10 bis 13 v. o.)  $C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von Dibenzolsulfon-Diäthyläthylendiamin mit conc. Salzsäure auf  $160^\circ$  (HINSBERG, STRUPLER, A. 287, 222; SCHNEIDER, B. 28, 3077). — Flüssig. Kp:  $149-150^\circ$ . Geht an feuchter Luft rasch in ein festes Hydrat über. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HCl$  (bei  $100^\circ$ ). Nadelchen. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelztp.:  $259-261^\circ$  (unter Zersetzung) (SCHN.). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ . Orange gelbe, kleine Prismen (aus heissem Wasser). Schmelztp.:  $223-224^\circ$  (SCHN.). —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HCl.AuCl_3 + H_2O$ . Kurze Prismen. Schmelztp.:  $220^\circ$  (SCHN.).

Dinitrosoderivat  $C_8H_{14}O_2N_4 = C_2H_5.N(NO).CH_2.CH_2.N(NO).C_2H_5$ . Gelbgrünes Öl (SCHNEIDER). Schwer löslich in Wasser.

b)  $\alpha$ -Diäthyläthylendiamin  $NH_2.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$ . B. Man erhitzt 23 g  $\beta$ -Bromäthylphtalimid mit 13 g Diäthylamin 3 Stunden lang auf  $100^\circ$  und zersetzt das entstandene Diäthylaminoäthyl-Phtalimid (1 Thl.) durch 2-stdg. Kochen mit 5 Thn. Salzsäure von  $20\%$  (RISTENPART, B. 29, 2526). — Flüssig. Kp:  $145^\circ$ .  $D^{15,5}$ : 0,827. Raucht an feuchter Luft. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ . Längliche Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $230^\circ$  unter HCl-Entwicklung. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2AuCl_3$ . Flache, citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei  $161-163^\circ$ . — Pikrat  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $211^\circ$  unter Aufschäumen.

Methyläthylpropyläthylendiammoniumsalze s. VAN RIJN, *C.* 1898 I, 727.



sich allmählich durch Abspaltung von  $SO_2$  aus der Aethylendithionaminsäure (s. u.) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1011). — Weisse, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Aethylendithionaminsäure  $C_2H_5O_4N_2S_2 = (CH_2.NH.SO_2H)_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $SO_2$  in die ätherische Lösung von wasserfreiem Aethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1011). — Weisse, sich bald gelb färbende, hygroskopische Masse, welche sehr schnell 1 Mol.  $SO_2$  verliert und in Aethylenthionaminsäure (s. o.) übergeht.

Thionyläthylendiamin  $C_2H_5O_2N_2S_2 = OS:N.CH_2.CH_2:N:SO$ . *B.* Beim Zutropfen von Thionylchlorid zu einer durch eine Kältemischung gekühlten ätherischen Lösung von wasserfreiem Aethylendiamin (M., G., *B.* 30, 1009). — Hellgelbe, dickliche, wie Chlorkalk riechende Flüssigkeit bezw. bei  $+5,5^\circ$  schmelzende Krystalle.  $Kp_{75}$ :  $100^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser allmählich unter hydrolytischer Spaltung in Lösung gebracht. Verharzt sehr bald. Condensirt sich mit Aldehyden zu Derivaten der Aethylenthionaminsäure.

\*Diäthylendiamin, Piperazin  $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2(NH)_2$  (*S.* 1154). *B.* Aus Natrium-Aethylenglykolat (*S.* 89) und Säurederivaten des Aethylendiamins durch Erhitzen auf  $250^\circ$  bis  $350^\circ$  (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 67 811; *Frdl.* III, 954). Durch Erhitzen der Natriumverbindungen symmetrischer Diacyläthylendiamine mit wasserfreiem Glykol oder Aethylenbromid auf  $200^\circ$  (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 73 354; *Frdl.* III, 954). Durch Reduction von Aethylenoxamid (Hptw. Bd. I, S. 1366) mit Zinkstaub und Natronlauge (Ch. F. SCH., D.R.P. 66 461; *Frdl.* III, 951). Durch Verseifung der Acylsulfonderivate des Piperazins (Ch. F. SCH., D.R.P. 70 055, 70 056, 73 125, *Frdl.* III, 951—953; D.R.P. 100 232; *C.* 1899 I, 719). Durch Spaltung von Dibenzylpiperazin mittels verdünnter Salzsäure bei ca.  $100^\circ$  (Ch. F. SCH., D.R.P. 98 031; *C.* 1898 II, 743). Durch Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dinaphthylpiperazin mit Säuren oder Lösungen von  $CaCl_2$  oder  $ZnCl_2$  (Ch. F. SCH., D.R.P. 79 121; *Frdl.* IV, 1202). Durch Einwirkung von  $SO_3$  auf Di-*p*-Nitrosophenylpiperazin (Hptw. Bd. II, S. 344 u. Spl. dazu), neben Aminophenolsulfosäuren (BAYER & Co., D.R.P. 74 628; *Frdl.* III, 957). Ueber Darstellung von Piperazin durch Spaltung mittels Alkalien oder Säuren bezw. Oxydation mittels  $CrO_3$  aus substituirten Diphenylpiperazinen etc. vgl.: Ch. F. SCH., D.R.P. 60 547, 63 618, 65 347, 71 576, 77 351, 83 524; *Frdl.* III, 948—951; IV, 1201, 1203. Ueber Abscheidung und Trennung von anderen Basen mittels seiner Dinitrosverbindung, sowie über Regenerirung aus letzterer vgl.: Ch. F. SCH., D.R.P. 59 222; *Frdl.* III, 946.

$Kp$ :  $140^\circ$  (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 20). Mol. Verbrennungswärme: 705,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* 129, 687). Affinitätsconstante  $K = 0,0064$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 312). Piperazin wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis über  $200^\circ$  nicht verändert (HERZ, *B.* 30, 1585). Mit  $COCl_2$  entsteht Tricarbonylpiperazin (Spl. zu Bd. I, S. 1301). Wasserhaltiges Piperazin liefert mit Oxaläther ätheroxalsaures Piperazin (s. u.), trockenes dagegen Diäthoxalylpiperazin (Spl. zu Bd. I, S. 1364).  $CO_2$  + Alkohol erzeugt eine Verbindung  $C_4H_{10}O_2N_2$  (s. u.). — \* $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ . Ein Mol.-Gew. des Dichlorhydrats absorbiert beim Lösen in 60 Thln. Wasser von  $16^\circ$  6,0 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* 129, 687). —  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2H_2SO_4$ . In Wasser leicht lösliche Krystalle (HERZ). — Acetat  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_3O_2$ . Entsteht auch bei der trockenen Destillation von salzsaurem Piperazin mit Natriumacetat. In Wasser leicht lösliche Krystalle (HERZ). — Aetheroxalsaures Piperazin  $C_4H_{10}N_2 \cdot (OH.CO.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe oben (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 23). Derbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $181^\circ$ .

Additionsproducte. Hydrat  $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$ . Schmelzp.:  $44^\circ$ .  $Kp$ :  $125$ — $130^\circ$  (BERTHELOT, *C. r.* 129, 688). — Additionsproduct mit  $CO_2$ .  $C_5H_{10}O_2N_2$ . *B.* Siehe oben (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 24). Krystallinischer Niederschlag. Unbeständig. — Additionsproduct mit  $CS_2$ .  $C_5H_{10}N_2S_2$ . *B.* Beim Zugeben von  $CS_2$  zur Lösung von Piperazin in Alkohol (HERZ, *B.* 30, 1585). Weissgelbe, unlösliche Verbindung, die bei  $212^\circ$  sublimirt. Durch Einwirkung von  $HgCl_2$  oder alkalischer Pb-Lösung wird kein  $H_2S$  abgespalten. — Additionsproduct mit  $COCl_2$  und  $HCl$ .  $2C_4H_{10}N_2 \cdot COCl_2 \cdot 2HCl = CO(C_4H_9N_2)_2 \cdot 4HCl$ . *B.* Aus Piperazin und  $COCl_2$  bei  $50^\circ$  (HERZ, *B.* 30, 1585). Weiss. Bräunt sich bei  $200^\circ$  und ist bei  $270^\circ$  verkohlt. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich. — Additionsproduct mit Formaldehyd  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2CH_2O$ . *B.* Aus Piperazin und 40%iger Formaldehydlösung bei  $70^\circ$  (HERZ, *B.* 30, 1586). Grünliche, nach dem Trocknen bei  $70^\circ$  weisse Masse. Bräunt sich von  $170^\circ$  an und ist bei  $225^\circ$  verkohlt.

**Trimethylpiperazoniumjodid**  $C_7H_{17}N_2J = CH_3.N:C_4H_9:N(CH_3)_2J$ . *B.* Durch Erhitzen von Piperazin mit 4 Mol.-Gew.  $CH_3J$  auf dem Wasserbad entsteht das HJ-Salz (VAN RIJN, *C.* 1898 I, 727). — HJ-Salz. Kleine, farblose Prismen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen —  $C_7H_{17}N_2J.HJ.CdJ_2$ . Farblose Prismen (aus Wasser).

\* **Diäthylpiperazin**  $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5.N:C_4H_9:N.C_2H_5$  (*S.* 1154, *Z.* 10 v. u.). *B.* Aus Piperazin und einem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium in wässriger Lösung (VAN RIJN, *C.* 1898 I, 727).

**Triäthylpiperazoniumjodid**  $C_{10}H_{23}N_2J = C_2H_5:N:C_4H_9:N(C_2H_5)_2J$ . *B.* Durch Einwirkung von Jodäthyl in Ueberschuss auf Piperazin bei Wasserbadtemperatur (VAN RIJN, *C.* 1898 I, 727). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol und  $CS_2$ , löslich in warmem Alkohol.

**Tripropylpiperazoniumjodid**  $C_{13}H_{29}N_2J = C_3H_7.N:C_4H_9:N(C_3H_7)_2J$  (VAN RIJN).

\* **Triäthylendiamin**  $C_8H_{18}N_2 = (C_2H_5)_3N_2$  (*S.* 1154). Vgl. HARRIES, *A.* 294, 350.

**Triaminotriäthylamin**  $C_6H_{18}N_4 = N(CH_2CH_2NH_2)_3$  s. *Spl. zu S.* 1166.

**Aldehyd-Derivate des Aethylendiamins und Diäthylendiamins.**

**Methylenpiperazin**  $C_6H_{10}N_2$  (LADENBURG, HERZ, *B.* 30, 3043). *B.* Bei gelindem Erwärmen von wässriger Piperazinslösung mit Formaldehyd (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 22). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Natronlauge. Zersetzt sich in Phenollösung (L., H.).

**Diäthylentetramethyletetramin**  $C_8H_{18}N_4 = \begin{array}{c} CH_2-N-CH_2-N-CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_2-N-CH_2-N-CH_2 \end{array}$ . *B.* Aus

Aethylendiamin und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung (BRISCHOFF, *B.* 31, 3254). — Rhombische Pyramiden aus Benzol. Schmelzp.: 196°. Kp: 250° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und entwickelt allmählich Formaldehyd.

**Acetaldehyddol-Derivat des Aethylendiamins**  $C_8H_{16}ON_2 = CH_3.CH(OH)CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH_3$ . *B.* Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Acetaldehyd auf Aethylendiamin (KOLDA, *M.* 19, 617). — Feines, weisses Pulver. Schmelzp.: 111—113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Zersetzung der Base mit Wasser entstehen Aethylendiamin, Aldehyd und Crotonaldehyd. —  $C_8H_{16}ON_2.2HCl$ . PtCl<sub>4</sub>. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig löslich in heissem Wasser.

**Isobutyraldehydderivat des Aethylendiamins**  $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Aethylendiamin (1 Mol.-Gew.) auf eine ätherische Lösung von Isobutyraldehyd (2 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* 19, 610). — Wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch. Kp<sub>18</sub>: 87—89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Beim Stehen an feuchter Luft, beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser zerfällt die Base in ihre Componenten. —  $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelblich gefärbter, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in heissem Wasser.

**Isovaleraldehydderivat des Aethylendiamins**  $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Isovaleraldehyd (2 Mol.-Gew.) in Aether auf Aethylendiamin (1 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* 19, 615). — Syrupartige, wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und stark basischem Charakter. Kp<sub>20</sub>: 123—125°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Petroleumäther. —  $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

**Glyoxalderivat des Aethylendiamins**  $C_8H_{14}ON_4 = \begin{array}{c} CH:NCH_2CH_2NH \\ CH:NCH_2CH_2NH \end{array} > CH.CHO$ .

*B.* Bei der Einwirkung von Glyoxal (2 Mol.-Gew.) auf Aethylendiamin (2 Mol.-Gew.) (KOLDA, *M.* 19, 623). — Braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Masse. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_8H_{14}ON_4.2HCl.PtCl_4$ . Amorph.

### 3. \* Propylendiamine $C_3H_{10}N_2 = C_3H_7(NH_2)_2$ (*S.* 1155—1156).

1) \* **Propylendiamin**, 1, 2-Diaminopropan  $CH_3.CH(NH_2).CH_2.NH_2$  (*S.* 1155).

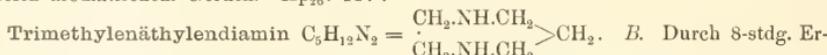
a) \* **Inactive Modification** (*S.* 1155). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von N: BERTHELOT, *C. r.* 126, 783. — Propylendiamin und Metallsalze: WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 200. Tripropylendiaminnickelchlorid  $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 +$

2H<sub>2</sub>O. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat (s. u.) durch BaCl<sub>2</sub>. Rothviolette Krystalle. Löslich in Wasser. — [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Hellrothviolette Nadeln. — Dipropylendiaminnickelbromid [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Röthlichblaue Krystalle, welche beim Trocknen grün werden. In Wasser dunkelblau löslich. — Tripropylendiaminnickeljodid [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]J<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Rothviolette Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. *B.* Pulverisirtes Nickelsulfat, NiSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O, wird mit der berechneten Menge Propylendiamin auf freiem Feuer erhitzt, bis sich die Masse in ein dunkelvioletes Salz verwandelt hat. MikrokrySTALLINISCHES Pulver. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — Dipropylendiaminplatochlorid [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. *B.* Durch Kochen einer Lösung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit 2 Mol.-Gew. Propylendiamin (WERNER, *Z. a. Ch.* 31, 234). Weisse Krystalle. Mittels Ag<sub>2</sub>O erhält man eine Lösung der stark alkalisch reagirenden freien Base, aus welcher die anderen Salze gewonnen werden. — [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>. Weisse Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich beim Aufbewahren indigblau (W.). — [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]J<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Dipropylendiaminplatochlorid (W., *Z. a. Ch.* 21, 236). Prismatische Krystalle. — [PtBr<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — Propylendiamindiamminplatochlorid [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Propylendiamindichloroplatin Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (W., *Z. a. Ch.* 21, 237). Das Salz ist sehr leicht löslich; es bildet ein lilafarbiges, fast unlösliches PtCl<sub>2</sub>-Doppelsalz. — Dibromopropylendiamindiamminplatinchlorid [PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Propylendiamindiamminplatochlorid (W.). Gelbe Krystalle aus Wasser. — Dichloropropylendiaminplatin Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *B.* Bei Zusatz von Propylendiamin zu einer Lösung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (W., *Z. a. Ch.* 21, 240). Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Tetrachlorpropylendiaminplatin Pt(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Dichloropropylendiaminplatin (W.). Citronengelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

b) *Links-drehende Modification.* *B.* Durch Krystallisation des weinsauren Salzes (BAUMANN, *B.* 28, 1180). — D<sup>23.3</sup><sub>D</sub>: 0,91186.  $[\alpha]_D^{24}$ : -20,957°. Leicht löslich in Wasser, CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub>, unlöslich in Aether. — d-Tartrat. Schmelzp.: 141°. — Pikrat C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Kryställchen. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in kaltem Wasser.

2) \* *Trimethylen-diamin, 1,3-Diaminopropan* NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub> (*S. 1155*). Affinitätskonstante K = 0,035 (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 309). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit AgNO<sub>2</sub> und Wasser entsteht unter Anderem Allylalkohol (DEMJANOW, *Ž.* 25, 677). Verhalten gegen SO<sub>2</sub> vgl.: MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1014.

Thionyltrimethylen-diamin C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = OS·N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N·SO. *B.* Beim Zusatz von in Aether gelöstem SOCl<sub>2</sub> zu in Aether gelöstem, wasserfreiem Trimethylen-diamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1013). — Gelbliche Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch. Kp<sub>25</sub>: 117°.



Dinitrosotrimethylenäthylendiamin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$ . Gelbliche Masse. Schmelzp.: 92°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Aether und Benzol, leicht in CHCl<sub>3</sub> und Alkohol (BLEIER, *B.* 32, 1828).

Bistrimethylen-diimin C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> = NH <  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} >$  NH. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Bistrimethylen-Di-p-Toluolsulfamid mit 25%iger Salzsäure auf 180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2039). — Oel, bezw. bei 14—15° schmelzende Krystallmasse. Kp:

186—188°. Raucht an der Luft. Riecht schwach ammoniakalisch. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Schmelzp.: 259° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ . Zersetzt sich bei 216°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. Schmelzp.: 226° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser.

#### 4. \* Basen $C_4H_{12}N_2$ (S. 1156).

2) \* **Tetramethyldiamin (Putrescin)**  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1156). B. Durch Einwirkung von Pankreas-Faulflüssigkeit auf Ornithin (Hptw. Bd. II, S. 2111 u. Spl. dazu) (ELLINGER, B. 31, 3183). Affinitätsconstante  $K = 0,051$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 309).

#### 5. \* Basen $C_5H_{14}N_2$ (S. 1156—1157).

1) \* **Pentamethyldiamin (Cadaverin)**  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1156). B. Durch Einwirkung von faulendem Pankreas auf Lysin (Hptw. Bd. III, S. 893 u. Spl. dazu) (ELLINGER, B. 32, 3543). — Brechungsvermögen: EYKMAN, R. 12, 274. Affinitätsconstante  $K = 0,073$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 309). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit  $AgNO_3$  und Wasser entstehen ein Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$ , ein Alkohol  $C_5H_{10}O$ , ein Alkohol  $C_5H_{10}(OH)_2$  und das Oxyd  $C_5H_{10}O$  (DEMJANOW, Z. 25, 667). — Hydrat  $C_5H_{14}N_2 + H_2O$ . Dickes Oel (HENRY, Privatmittheilung). — \*  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$ . 1 Thl. löst sich bei 21° in 32,5 Thln. Wasser (GULEWITSCH, H. 20, 292). — \*  $(C_5H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Schmelzp.: ca. 215° (unter Zersetzung). 1 Thl. löst sich bei 21° in 70,8 Thln. Wasser (GULEWITSCH). — \*  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ . Schmelzp.: 186—188° (GULEWITSCH). — Pikrat  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ . Dünne Nadeln und langgestreckte Tafeln. Schmelzp.: 220—222° (unter Zersetzung) (BAUMANN, UDRANSKY, H. 13, 570). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

2) \*  **$\beta$ -Methyltetramethyldiamin**  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1157). a) \* **Inactive Modification.** {B. .... (OLDACH ....)} (EULER, B. 28, 2954). — Affinitätsconstante  $K = 0,054$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 309). —  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ . Sehr zerfliessliche Nadeln (aus heissem, absolutem Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (E.).

b) **Rechtsdrehende Modification.** B.  $\beta$ -Methyladipinsäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) wird mit Alkohol gekocht, das dadurch erhaltene Gemenge des Urethans und Carbinaminsäure mit conc. Salzsäure auf 130—150° (Rohr) erhitzt (ÉTAIX, FREUNDLER, Bl. [3] 17, 807). — Bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 170°.  $[\alpha]_D^{20} = +30,5^\circ$  (alkoholische Lösung). Liefert eine bei 151—152° schmelzende Dibenzoyl-Verbindung. —  $(C_5H_{14}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bei 200° Zersetzung. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 180°.

5) **2,4-Diaminopentan**  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . a) **Labile ( $\alpha$ -Modification).** B. Durch Reduction des Acetylacetonidioxims (S. 558) mit Natrium + Alkohol (HARRIES, HAGA, B. 31, 550; 32, 1193). — Flüssig.  $Kp_{20} = 46—47^\circ$ .  $Kp_{760} = 120—140^\circ$  unter geringer Zersetzung. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Erstarrt an der Luft zu einem krystallinen Carbamat. Lagert sich bei 20-stgd. Kochen mit Natriumalkoholat in die stabile Modification um. —  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ . Prismen (aus Alkohol). —  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HNO_3$ . Prismen. Schmelzp.: 165°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pt-Salz. Goldgelbe Säulen. Leicht löslich in Wasser.

b) **Stabile ( $\beta$ -Modification).** B. Durch 20-stgd. Kochen der labilen Modification mit Natriumalkoholat-Lösung. Durch Reduction von Acetylacetonidioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure (H, H, B. 32, 1195). — Flüssig.  $Kp_{11—12} = 43—44^\circ$ . Zieht begierig  $CO_2$  an. — Chlorhydrat. Dicke, prismatische Krystalle. Zerfliesslich. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Pt-Salz. Würfel. Schwer löslich in Wasser. —  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HBr$ . Prismen aus Alkohol-Aether. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HNO_3$ . Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 196°.

#### 6. \* Basen $C_6H_{16}N_2$ (S. 1157—1158).

1) \* **2,5-Diaminohexan**  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$  (S. 1157). {Das durch Reduction von Acetylacetonidihydrazon erhaltene Product} erwies sich als ein Gemisch zweier isomerer Basen, welche als  $\varphi$ -Derivat und  $\chi$ -Derivat unterschieden werden.

a)  **$\varphi$ -Derivat.** B. Man trennt es vom  $\chi$ -Derivat durch fractionirte Krystallisation der Benzoylderivate aus wenig siedendem absoluten Alkohol, wobei sich beim Erkalten grösstentheils das  $\varphi$ -Derivat abscheidet, und erhitzt dann das Benzoylderivat 6 Stunden lang auf 145° mit conc. Salzsäure (GÜNTER, TAFEL, B. 28, 382). — Flüssig.  $Kp_{753} = 175,5^\circ$  (i. D.). Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in  $NH_4Cl$  und 2,5-Dimethylpyrrolidin (Hptw. Bd. IV, S. 25). —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 147 Thln. siedenden Wassers.

b) *γ-Derivat*. *B*. Siehe das *φ*-Derivat (GÜNTER, TAFEL, *B*, 28, 384). —  $Kp_{752}$ : 174,5—175,5° (i. D.). —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Niederschlag. Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 33 Thln. siedenden Wassers.

3) **1,6-Diaminohexan, Hexamethylendiamin**  $NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B*. Durch Eintragen bei 30° von 1 Mol.-Gew. gepulvertem Korksäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1387) in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom und 8 Mol.-Gew. NaOH (1 Thl. NaOH in 10—12 Thln. Wasser) (SOLONINA, *Z*, 28, 558). Man versetzt nach 1½ Stunden mit überschüssiger Salzsäure und engt die von Brom durch  $Na_2SO_3$  befreite Lösung ein. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Hexamethylendiäthylurethan (Spl. zu Bd. I, S. 1256) mit conc. Salzsäure auf 100° (CURTIUS, CLEMM, *B*, 29, 1167). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 39—40°.  $Kp$ : 204—205° (S.); 192—195° (C., C.). Riecht piperidinartig. —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$ . Schwer lösliche, breite Blättchen (charakteristisch). —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. —  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ . Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $3(C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 4BiJ_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Himbeerrother, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit der Lösung von  $BiJ_3$  in KJ (S.). Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Pikrat. Schmelzp.: ca. 220° (unter Zersetzung).

**6a. 1,7-Diaminoheptan, Heptamethylendiamin**  $C_7H_{18}N_2 = NH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$ . *B*. Aus Azelaäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1387) und NaBrO (SOLONINA, *Z*, 28, 562). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 28—29°.  $Kp$ : 223—225°. —  $C_7H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ . Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. —  $C_7H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver. —  $C_7H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung).

**6b. Basen**  $C_8H_{20}N_2$ .

1) **1,8-Diaminooktan**  $NH_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot NH_2$ . *B*. Bei einstündigem Erwärmen auf 30—35° von 1 Mol.-Gew. Sebacinäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1388) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in 8 Mol.-Gew. Natron (1 Thl., gelöst in 12 Thln. Wasser) (BREUKELEVEEN, *R*, 13, 34). — Plättchen. Schmelzp.: 52°.  $Kp$ : 236—240° (B.); 240—241° (SOLONINA, *Z*, 28, 564). Zieht begierig  $CO_2$  an. —  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ . Blättchen (aus Wasser). Nadelchen (aus Alkohol). —  $(C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$ . Schwärzt sich oberhalb 230°. —  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ . Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). — Pikrat. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

2) **Diaminodisobutyl, 2,5-Diamino-2,5-Dimethyl-Hexan**  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot (CH_3)_2$ . *B*. Bei der Reduction von Dinitrodisobutyl (S. 68) mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B*, 28, 1854). —  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Orangefelbe Schuppen. Schwer löslich in Alkohol.

**6c. Nonomethylendiamin, 1,9-Diaminononan**  $C_9H_{22}N_2 = NH_2 \cdot (CH_2)_9 \cdot NH_2$ . *Darst.* Bei der Reduction des Azelaäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Natrium in alkoholischer Lösung (SOLONINA, *Z*, 29, 411; *C*, 1897 II, 849). — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 37—37,5°.  $Kp$ : 258—259°. Absorbirt  $CO_2$  und  $H_2O$ . Wenn geschmolzen, an der Luft rauchend. —  $C_9H_{22}N_2 \cdot 2HCl$ . Löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol. —  $C_9H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Mikrokrystallinisches gelbes Pulver.

**7. \* Basen**  $C_{10}H_{24}N_2$  (S. 1158).

2) **Diaminodisoamyl, 2,7-Diamino-2,7-Dimethyl-Oktan**  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot (CH_2)_4 \cdot C(NH_2) \cdot (CH_3)_2$ . *B*. Bei der Reduction von Dinitrodisoamyl (S. 69) mit Zink und Essigsäure (KONOWALOW, *B*, 29, 2200). — Erstarrt bei 0°.  $Kp_{743}$ : 223—225°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Flüchtigt mit Aetherdämpfen.

## B. \* Basen $C_nH_{2n+2}N_2$ (S. 1158—1160).

{Die *Amidine* entstehen beim Versetzen der salzsauren Imidäther mit Ammoniak,} bezw. primären oder secundären Basen in der Kälte {PINNER, *B*, 16, 357;} {PINNER, Die Imidäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 86}:  $\{NH:CH(OC_2H_5) \cdot HCl + 2NH_2(CH_3) = N(CH_3) \cdot CH \cdot NH(CH_3) \cdot HCl + C_2H_5 \cdot OH + NH_3\}$ .

Sie sind starke Basen und treiben Ammoniak aus seinen Salzen aus. Essigsäureanhydrid spaltet Amidine  $R.C(NH).NH_2$  zunächst in Ammoniak und Nitril, bezw. Polynitril. Hydroxylamin erzeugt Amidoxime  $R.C(NOH).NH_2$ .

S. 1158, Z. 26 v. o. statt: „und Säuren:  $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$ “  
lies: „und Säureamide und bei Abschluss von Wasser in Ammoniak und Nitrile“.

**I. \*Methanamidin, Formamidin**  $CH_3N_2 = NH:CH.NH_2$  (S. 1158—1159). B. Bei allmählichem Eintragen von salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488) in alkoholisches Ammoniak (PINNER, {B. 16, 375, 1647}; Imidoäther S. 93). — Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

S. 1158, Z. 2 v. u. statt: „Diäcetylformamidin und Triäcetylformamidid  $C_2H_5N_3(C_2H_3O)_3$ “  
lies: „Methenyltriacetamid  $CH(NH.C_2H_3O)_3$  und Triäcetylglyoxylimidin  $C_2H_3O.N:CH.C(:N.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$  (Pinner, Imidoäther S. 95)“.

**Dichlormethylformamidin**  $C_2H_4N_2Cl_2 = NH:CH.NH.CHCl_2$  ist das Sesquichlorhydrat der Blausäure, Hptw. Bd. I, S. 1411 u. Spl. dazu.

\***Dimethylformamidine**  $C_3H_8N_2$ . 1) \***Symmetrisches**  $CH_3N:CH.NH.CH_3$  (S. 1159).

\* $(C_2H_5N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Monokline (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 99), derbe Prismen.

\***Diäthylformamidine**  $C_5H_{12}N_2$ . 1) \***Symmetrisches**  $C_2H_5N:CH.NH.C_2H_5$  (S. 1159).

\* $(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Monokline (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 99) Prismen.

\***Diäcetylformamidin** (S. 1159). Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Methenyltriacetamid  $C_7H_{13}O_3N_3 = CH(NHC_2H_3O)_3$  erkannt worden. Vgl. Pinner, Imidoäther S. 95, Ann. u. Spl. zu Bd. I, S. 1239.

\***Triäcetylformamidid** (S. 1159). Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als Triäcetylglyoxylimidin  $C_8H_{11}O_3N_3 = (C_2H_3O)N:CH.C(:N.C_2H_3O).NHC_2H_3O$  erkannt worden. Vgl. Pinner, Imidoäther S. 95, Ann. u. Spl. zu Bd. I, S. 1239.

**2. \*Aethanamidin, Acediamin, Acetamidin**  $C_2H_5N_2 = CH_3.C(NH).NH_2$  (S. 1159).

B. Bei 4—5 tägigen Stehen von salzsaurem Acetiminooäther (Hptw. Bd. I, S. 1489) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (PINNER, Imidoäther S. 107). — \* $C_2H_5N_2.HCl$ . Schmelzp.: 166—167° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Dimethyläthenylamidin**  $C_4H_{10}N_2 = CH_3.C(N:CH_3).NH.CH_3$ . —  $C_4H_{10}N_2.HCl$ . B. Aus salzsaurem Acetiminooäther und  $NH_2.CH_3$  (PINNER, Imidoäther S. 112). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

**Aethyläthenylamidin**  $C_4H_{10}N_2 = CH_3.C(NH).NH.C_2H_5$ . —  $C_4H_{10}N_2.HCl$ . Kleine Prismen (aus Alkohol) (PINNER).

**Dipropyläthenylamidin**  $C_6H_{16}N_2 = CH_3.C(N:C_3H_7).(NH.C_3H_7)$ . —  $C_6H_{16}N_2.HCl$ . Lange Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 170—171° (PINNER).

**Acetylsulfacetamidinsäure**  $C_4H_8O_4N_2S + H_2O = CH_3.C \begin{matrix} N.SO_3H \\ \swarrow \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} + H_2O$ .

B. Man tröpfelt 5 Thle. rauchende Schwefelsäure (mit 28%  $SO_3$ ) in 6 Thle., mit Eis und Kochsalz gekühltes Acetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454) (EITNER, B. 26, 2835). Man lässt 1 Tag im Kältegemisch stehen, löst das Product in möglichst wenig eiskaltem Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und Aether und trocknet den Niederschlag über  $P_2O_5$ . — Hygroskopische Masse. Zerfällt durch Wasser in Diacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1239) und Sulfaminsäure.

**3. \*Basen**  $C_3H_8N_2$  (S. 1160).

1) \***Propionamidin**  $CH_3.CH_2.C(NH).NH_2$  (S. 1160). {B. Aus salzsaurem Propionimidoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak} (PINNER, Imidoäther S. 115). —  $C_3H_8N_2.HCl$ . Schmelzp.: ca. 133°.

a-**Diäthylpropionamidin**  $C_7H_{16}N_2 = C_2H_5.C(NH).N(C_2H_5)_2$ . Aetzende Flüssigkeit. Kp: 182—183° (PINNER, Imidoäther S. 119). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

a-**Dipropylpropionamidin**  $C_9H_{20}N_2 = C_2H_5.C(NH).N(C_3H_7)_2$ . Kaustische Flüssigkeit. Kp: 203—204° (PINNER).

2) **1,2-Diamino-Propen**  $NH_2.CH:C(NH_2).CH_3$ . B. Beim Erwärmen des Chloroplatinats von Aminoludon (Hptw. Bd. IV, S. 825) in verdünnter Salzsäure:  $C_7H_{10}N_2O + 3H_2O = C_3H_8N_2 + 2C_2H_4O_2$  (HALL, COLLIE, Soc. 73, 240). —  $C_3H_8N_2.H_2PtCl_6$ . Schwer löslich in heissem Wasser.

3) **Dimethylmethylenhydrazin**  $(CH_3)_2C:N.NH_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 15 g reinem Aceton (S. 494) in 15 g Hydrazinhydrat, das mit einigen Stücken Baryum-

oxyd versetzt ist (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 543). Aus Acetoxim (S. 546) und  $N_2H_4$  (ROTHENBURG, B. 26, 2060). — Oel. Kp: 124—125°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

4) *Allylhydrazin*  $CH_2=CH.CH_2.NH.NH_2$ . Triallylhydrazin-Jodhydrat (oder Di-allylpyrazolidin-Jodhydrat?)  $C_9H_{17}N_2J = (C_3H_5)_2.N.NH(C_3H_5).HJ$  (?). B. Aus Allyljodid, gelöst in Aether, und Hydrazinhydrat (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] 50, 554). — Schmelzpunkt: 102°.

#### 4. \* Basen $C_4H_{10}N_2$ (S. 1160).

1) *Butyramidin*  $C_3H_7.C:(NH).NH_2$ . B. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren Butyriminoisomyläther (Hptw. Bd. I, S. 1489) (PINNER, Imidoäther S. 121). —  $C_4H_{10}N_2.HCl$ . Blätterige Krystalle. Schmelzpz.: 94—96°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zerfließlich. —  $(C_4H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Nadeln. Schmelzpz.: 204° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Wasser. —  $C_4H_{10}N_2.HNO_3$ . Täfelchen. Schmelzpz.: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfließlich.

Dimethylbutyramidine  $C_6H_{14}N_2$ . a) *Symmetrisches*  $C_6H_7.C:(N.CH_3).NH.CH_3$ . B. Durch Einwirkung von Methylamin auf salzsauren Butyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 122). — Oel. —  $(C_6H_{14}N_2)_2PtCl_6$ . Gelbrothe Nadeln. Schmelzpz.: 196° (unter Zersetzung).

b) *Unsymmetrisches*  $C_6H_7.C:(NH).N(CH_3)_2$ . B. Durch Einwirkung von Dimethylamin auf salzsauren Butyriminoäther in alkoholischer Lösung (PINNER, Imidoäther S. 123). — Wenig beständiges Oel. Kp: ca. 160°. —  $C_6H_{14}N_2.HCl$ . Nadeln. Schmelzpz.: 126°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

2) *Isobutyramidin*  $(CH_3)_2CH.C:(NH).NH_2$ . B. Analog dem Butyramidin (s. o.) (PINNER, Imidoäther S. 126). —  $C_4H_{10}N_2.HCl$ . Schmelzpz.: 161°. Sehr zerfließlich. —  $(C_4H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Nadeln. Schmelzpz.: 197°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_4H_{10}N_2.HNO_3$ . Nadeln. Schmelzpz.: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser. Nicht zerfließlich.

a-Dimethylisobutyramidin  $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH.C:(NH).N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylamin und Isobutyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 126). —  $C_6H_{14}N_2.HCl$ . Oktaëder. Schmelzpz.: 192°. Sehr zerfließlich.

s-Diäthylisobutyramidin  $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH.C:(N.C_2H_5).NH.C_2H_5$ . B. Aus Ethylamin und Isobutyriminoäther (PINNER, Imidoäther S. 127). —  $(C_8H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellrothe Nadeln. Schmelzpz.: 179° (unter Zersetzung).

s-Dimethyloxyisobutyramidin  $C_6H_{14}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C:(N.CH_3).NH.CH_3$ . —  $C_6H_{14}N_2O.HCl$ . Krystalle (PINNER, Imidoäther S. 135).

Aethylxyisobutyramidin  $C_6H_{14}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C:(NH).NH.C_2H_5$  (PINNER, Imidoäther S. 135).

a-Dipropoxyisobutyramidin  $C_{10}H_{22}ON_2 = OH.C(CH_3)_2.C:(NH).N(C_3H_7)_2$  (PINNER, Imidoäther S. 135).

3) *Base*  $C_4H_{10}O_2N_2$  s. S. 476.

#### 5. \* Basen $C_6H_{14}N_2$ (S. 1160).

4) *Aethyl-diäthylidendiamin*  $C_2H_5.N < \begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix} > NH$  (?). B. Aus Aethylamin und Aethylchloramin (S. 601) in der Kälte (LIPPMANN, REGENSDORFER, B. 30, 2054, 2381). — Flüssig. Siedet im Vacuum bei 35—37°. Riecht campherartig. Reducirt in der Wärme Ag- und Hg-Salze zu Metall,  $K_2Cr_2O_7$  zu  $Cr_2O_3$ , jedoch nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Salzsäure und von Oxalsäure gespalten unter Bildung von Aldehyd,  $NH_3$  und von Basen, welche FEHLING'sche Lösung reduciren.

5) *1,3-Diaminocyclohexan*  $CH(NH_2) < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH(NH_2) \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . B. Man trägt möglichst rasch 50 g Natrium und allmählich noch 250 ccm Alkohol in eine siedende Lösung von 10 g Dihydroresorcin-dioxim (Hptw. Bd. II, S. 906 u. Spl. dazu) in 250 ccm absolutem Alkohol (MERLING, A. 278, 36). — Oel. Kp: 193°.  $D^{15}$ : 0,956. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in absolutem Aether, unlöslich in feuchtem Aether. Beim Kochen mit salpêtriger Säure entsteht Dihydrobenzol (?). —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ . Glänzende, orangefelbe Prismen. Schmelzpz.: 255° (unter Zersetzung). —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3 + 2H_2O$ . Goldgelbe Prismen und Nadeln.

6) *1,2-Diaminocyclohexan* s. Hptw. Bd. IV, S. 481.

6. *Heptenylamidin*  $C_7H_{16}N_2 = C_6H_{13}.C:(NH).NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Önanthiminomethyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1489) mit alkoholischem

Ammoniak (PINNER, B. 28, 474). —  $C_7H_{16}N_2.HCl$ . Krystalle (aus Aceton + Aether). Schmelzp.:  $66^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. —  $(C_7H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.:  $157^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_7H_{16}N_2.HNO_3$ . Prismen. Schmelzp.:  $131^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_7H_{16}N_2)_2.H_2CrO_4$ . Gelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.:  $149^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_7H_{16}N_2.C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.:  $152^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

**Dimethylheptenylamidine**  $C_9H_{20}N_2$ . a) *Symmetrisches*  $C_6H_{13}.C(N.CH_3).NH.CH_3$ . B. Aus Oenanthiminoäther und Methylamin (PINNER, B. 28, 475). —  $(C_9H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Würfel (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $183^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) *Unsymmetrisches*  $C_5H_9.C(NH).N(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Oenanthiminoäther und Dimethylamin (PINNER, B. 28, 475). —  $C_5H_{20}N_2.HCl$ . Hygroskopische Prismen. Schmelzp.:  $83-84^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. —  $(C_5H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt:  $178^\circ$ .

**7. Lauramidin**  $C_{12}H_{26}N_2 = C_{11}H_{25}.C(NH).NH_2$ . —  $C_{12}H_{26}N_2.HCl$ . Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $128-129^\circ$  (EITNER, WETZ, B. 26, 2840). —  $(C_{12}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ .

**8. Myristamidin**  $C_{14}H_{30}N_2 = C_{13}H_{27}.C(NH).NH_2$ . —  $C_{14}H_{30}N_2.HCl$ . Schmelzp.:  $176^\circ$  bis  $177^\circ$  (EITNER, WETZ, B. 26, 2842). —  $(C_{14}H_{30}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ .

**9. Palmitamidin**  $C_{16}H_{34}N_2 = C_{15}H_{31}.C(NH).NH_2$ . Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $85^\circ$ .  $KP_{113}$ :  $194^\circ$  (EITNER, WETZ, B. 26, 2843). Schwer löslich in Aether. —  $C_{16}H_{34}N_2.HCl$ . Schmelzp.:  $217^\circ$  (unter geringer Zersetzung). —  $(C_{16}H_{34}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ .

**10. Stearamidin**  $C_{18}H_{38}N_2 = C_{17}H_{35}.C(NH).NH_2$ . Krystallmasse (aus Aether). Schmelzpunkt:  $85^\circ$  (PINNER, Imidoäther S. 131). Leicht löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ , schwer in kaltem Aether und Benzol. —  $C_{18}H_{38}N_2.HCl$ . Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $220^\circ$  (P.);  $244-245^\circ$  (unter partieller Zersetzung) (EITNER, WETZ, B. 26, 2843). Leicht löslich in Alkohol. —  $(C_{18}H_{38}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . —  $(C_{18}H_{38}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + C_{16}H_{35}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. —  $C_{18}H_{38}N_2.HNO_3$ . Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $80^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

### C. \*Basen $C_nH_{2n}N_2$ (S. 1161).

Formalazin etc.  $C_2H_4N_2$  s. S. 488—489.

## Anhang. Hydroxylaminderivate mit zwei Hydroxylaminresten.

Als Dinitrosoderivate von Dihydroxylaminen  $RR'(C(NH.OH)_2)$  können die *Alkylen-diiisonitramine*  $RR'(C(N_2O_2H)_2)$  aufgefasst werden. Sie entstehen aus den unbeständigen Natriumsalzen, die bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew.  $NaOC_2H_5$  und 4 Mol.-Gew. Stickoxyd auf Ketone gebildet werden, beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure unter Abspaltung von Carbonsäuren, z. B.  $CH_3.CO.CH(N_2O_2H)_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + H_2C(N_2O_2H)_2$ . Aus der essigsäuren Lösung fällt man die unlöslichen Bleisalze der Diisositramine mit Bleiacetat (W. TRAUBE, A. 300, 95). — Durch Mineralsäuren werden die Diisositramine unter Gasentwicklung zersetzt. Bei der Esterificirung entstehen als Hauptproducte die farblosen und geruchlosen  $\alpha$ -Ester, welche sehr beständig sind und bei der Reduction mit Natriumamalgal nur Diamid (kein Alkylhydrazin) liefern. Daneben entstehen die gelben  $\beta$ -Ester, welche eigenthümlich riechen und von Ammoniak und Alkalien sogleich unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung total zersetzt werden.

### I. Derivate des Methans.

**Methylendiisositramin**  $CH_4O_4N_4 = CH_2[N(NO).OH]_2$ . B. Das Natriumsalz scheidet sich in geringer Menge aus bei 2—3-wöchentlichem Stehen von Natriumäthylat und  $NO$ ,

bei Luftabschluss, in grossen Kolben (MACDONALD, MASSON, *Soc.* 65, 946; vgl. W. TRAUBE, *B.* 27, 3291). Das bei der Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  auf Aceton, Mesityloxyd, Methylisopropylketon, Acetophenon oder Dimethylacetessigsäure entstehende Product löst man in Wasser und säuert mit Essigsäure an; durch doppelte Umsetzung erhält man das Bleisalz und aus diesem mittels  $\text{H}_2\text{S}$  eine Lösung des freien Methylendiisonitramins (W. TR., *B.* 27, 1509; *A.* 300, 110). — *Darst.*: Aus Aceton. — Starke, zweibasische Säure, giebt auch saure Salze. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte entstehen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und anscheinend eine Diazoverbindung; in kalter, saurer Lösung entsteht  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (W. TR., *B.* 27, 3292). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Säuren tritt Zerfall ein unter Bildung von Stickoxyden, Formaldehyd und Hydroxylamin. Charakteristisch ist das schwer lösliche Anilinsalz. Die Salze sind alle explosiv. — Ammoniumsals. Aus dem freien Diisonitramin durch  $\text{NH}_3$ . Schmelzp.:  $157^\circ$ . — Natriumsalz  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grosse, wasserhelle, rhombische (H. TRAUBE) Prismen. Unlöslich in Alkohol. Das Wasser entweicht nicht bei  $180^\circ$ . Die Lösung giebt Fällungen mit Kupfer-, Silber-, Calcium-, Baryum- und Blei-Salzen; die drei letzteren werden beim Stehen mit Wasser krystallinisch. — Primäres Kaliumsalz  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{K}$ . *B.* Bei Einwirkung von NO auf Aceton und alkoholisches Kali und Eintragen des Productes in Essigsäure. Krystalle aus Wasser durch Alkohol. Ziemlich wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung. —  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Stark glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. Wird von Säuren zersetzt. —  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Pb}$ . —  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Himmelsblauer Niederschlag.

$\alpha$ -Dimethylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz durch  $\text{CH}_3\text{J}$  bei Gegenwart von Alkohol. Die Mutterlaugen enthalten den  $\beta$ -Ester (W. TRAUBE, *A.* 300, 115). — Rhombisch-hemimorphe (H. TRAUBE), farblose Krystalle aus Alkohol. Zolllange Nadeln aus Benzol. Schmelzp.:  $134^\circ$ . Sehr wenig löslich in Aether; leicht löslich in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser und Alkohol. Ist gegen Säuren und Alkalien auch bei  $100^\circ$  sehr beständig. Explodirt bei schnellem Erhitzen. Durch Reduction entsteht nur Diamid.

$\beta$ -Dimethylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4$ . *B.* Aus den Mutterlaugen des  $\alpha$ -Esters. Wird von dem  $\alpha$ -Ester durch seine Löslichkeit in Aether getrennt (W. TR.). — Gelbe Blättchen aus Wasser von eigenthümlichem Geruch. Schmelzp.:  $74^\circ$ . Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Ist sehr zersetzlich. Unbeständig gegen Wasser, Säuren und Alkalien.

$\alpha$ -Diäthylester  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.:  $82^\circ$ . Leichter löslich als der Methyl ester (W. TR.).

## 2. Derivate des Aethans.

Aethylendihydroxylamin  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{O.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O.NH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Aethylenbromid, 2 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat (bei  $100^\circ$ ) (LUXMOORE, *Soc.* 67, 1018). Das Hydrochlorid entsteht bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Eindampfen von Benzhydroximsäureäthylenäther (s. Sp. I, S. 1198) mit conc. Salzsäure (WERNER, GEMSEUS, *B.* 29, 1164). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Glänzende Blätter. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr}$ . Schmilzt nicht bei  $250^\circ$ . Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht  $\text{NH}_4\text{J}$ .

Aethylidendiisonitramin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3\text{.CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_3)$ . *B.* Aus Methyläthylketon (S. 507) oder Diäthylketon (S. 509) durch Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  entsteht das Natriumsalz; man trägt das zersetzliche Product in Essigsäure ein und fällt mit Bleiacetat das Bleisalz (W. TRAUBE, *A.* 300, 120). —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Pb}$ . Kleine, würfelförmige Krystalle.

$\alpha$ -Dimethylester  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3\text{.CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{.CH}_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (W. TR.). — Rhombische Krystalle (H. TR.). Schmelzp.:  $75^\circ$ . Leicht löslich in heissem Alkohol und in heissem Wasser, schwer in Aether.

## 3. Derivate des Propans.

Propylidendiisonitramin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_3\text{H}_5\text{.CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_3)$ . *B.* Aus Dipropylketon (S. 510) oder besser Methylpropylketon (S. 508) durch Behandeln mit Stickoxyd in Gegenwart von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (W. TRAUBE, *A.* 300, 123). —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Pb}$ .

$\alpha$ -Dimethylester  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{.CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus dem Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (W. TR.). — Monokline Tafeln (H. TR.). Schmelzp.:  $56^\circ$ .

## XXXV. \*Basen mit drei Atomen Stickstoff (S. 1161—1165).

B. \*Basen  $C_nH_{2n+3}N_3$  (S. 1161—1164).

**I. \* Guanidin**  $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$  (S. 1161—1164). V. In kleiner Menge im Runkelrübensaft (v. LIPPMAHN, B. 29, 2651). — Die *{Darst. aus Rhodanammonium}* giebt bessere Ausbeute und verläuft rascher, wenn man das Erhitzen des Rhodanammoniums unter Zusatz eines Schwermetalloxydes oder -Salzes in einer Ammoniakatmosphäre vornimmt, z. B.  $2NH_4.CNS + 2PbSO_4 + 4NH_3 = (CN_5H_3)_2.H_2SO_4 + 2PbS + (NH_4)_2SO_4$  (GOLDBERG, SIEPERMANN, FLEMING, D.R.P. 97 820; C. 1898 II, 695). — Guanidin wird durch Chromsäure in der Kälte momentan zerstört (DE CONINCK, C. r. 127, 1029). Beim Erhitzen mit Oxalessigsäureester + Eisessig entsteht Dioxallessigesterguanidin (s. u.). Das Rhodanid liefert mit Natriumäthylat und Kohlensäureäthylester die Ester der Guanidin-Mono- und Dicarbonsäure. Aus Guanidin und Chlorameisensäureester entsteht in Gegenwart von Alkohol Guanididikohlensäureester (Hptw. Bd. I, S. 1257). Guanidin liefert beim Erwärmen mit Mesityloxyd (S. 515) 4,6,6-Trimethyl-2-Aminodihydropyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1111); bei Anwendung von Guanidinrhodanat und alkoholischem Natriumäthylat entsteht dagegen als Additionsproduct Diacetonguanidin (s. u.) (W. TRAUBE, SCHWARZ, B. 32, 3163). Mit Phoron (S. 525) entsteht Anhydrotriacetonguanidin  $C_{11}H_{22}N_6$  (Spl. zu Bd. IV, S. 1331). Beim Erhitzen von kohlenurem Guanidin mit Acetylcarbaminsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 1256) auf  $140^\circ$  wird Methyliminoxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1242) gebildet.

Guanidin färbt sich mit alkalischer Hypochloritlösung tiefgelb, dann orangeroth (DE CONINCK, C. r. 126, 142).

Guanidinsilber  $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$  bezw.  $CH_5N_3 + Ag_2O$ . *Darst.* Aus je 1 Mol.-Gew. Guanidinnitrat und  $AgNO_3$  und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Barythydrat (THEILE, A. 302, 334). Graugelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und  $NH_3$ . — Acetat  $CH_5N_3.C_2H_3O_2$ . Glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $229-230^\circ$  (OSTROGOVICH, G. 27 I, 223). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Guanidinsalz des Oxalensäuremonoäthylesters  $CH_5N_3.(CO_2H.CO_2.C_2H_5)$ . Würfel (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $134-136^\circ$  (rasch erhitzt) (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 36). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether und  $CHCl_3$ . Beim Erhitzen auf  $160-170^\circ$  entsteht Oxalylguanidin (Spl. zu Bd. I, S. 1366). — Guanidinsalz des Bernsteinsäureäthylesters  $CH_5N_3.(CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)$ . B. Bei 12-stdg. Kochen von 3 g Guanidincarbonat mit einer alkoholischen Lösung von Bernsteinsäurediäthylester (M., J. pr. [2] 49, 40). Grosse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $136-138^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. — Dicarboxylglutacinsäureteträthylester-Guanidin  $C_7H_{10}O_6(C_2H_5)_4 + CH_5N_3$ . Gelbe Prismen. Schmelzp.:  $163^\circ$  (unter Zersetzung) (RUHEMANN, ORTON, Soc. 67, 1008). — Pikrat  $CH_5N_3.C_6H_3O_3N_3$ . Gelber Niederschlag aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt nicht bis  $280^\circ$  (EMICH, M. 12, 24). 1 Thl. löst sich bei  $9^\circ$  in 2630 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

S. 1163, Z. 24 v. o. statt: „Hydrazodicarbonimidin  $C_2H_5N_6$  und dann Aminoguanidin“ lies: „Aminoguanidin und dann Hydrazodicarbonimidin“.

\* Nitroguanidin  $CH_4O_2N_4 = (NH_2)_2C.N(NO_2)$  =  $NH_2.C(:NH).NH.NO_2$  (S. 1163). B. {Man trägt . . . Guanidinderhodanid . . . (THEILE, A. 270, 16}, D.R.P. 59 241, *Frdl.* III, 16).

\* Methylguanidin  $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_3$  (S. 1163). B. Bei der Oxydation von 1,7-Dimethyl-2-Amino-6-Oxypurin (Hptw. Bd. I, S. 1323) mit Chlor (E. FISCHER, B. 30, 2414). — Pikrat  $C_2H_7N_3.C_6H_3O_3N_3$ . Schmelzp.:  $200^\circ$ .

\* Diäthylguanidin  $C_5H_{13}N_3 = NH:C(NH.C_2H_5)_2$  (S. 1164). — Pikrat  $C_5H_{13}N_3.C_6H_3O_3N_3$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $141^\circ$  (NOAH, B. 23, 2196).

Diacetonguanidin  $C_7H_{15}ON_3 = H_2N.C(:NH).NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ . B. Aus äquivalenten Mengen Guanidinderhodanat, Mesityloxyd (S. 515) und Natriumäthylat in Alkohol; man verdampft die Lösung und erhitzt den Rückstand 3 Stunden auf  $120^\circ$  (W. TRAUBE, SCHWARZ, B. 32, 3168). — Nadelchen aus wenig Wasser. Schmelzp.:  $163^\circ$ .

Dioxallessigesterguanidin  $C_{17}H_{25}O_8N_3 = HN:C[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$ . B. Beim Aufkochen von 2 g Guanidincarbonat, gelöst in 2 ccm Eisessig, mit 8 g Oxallessigester (S. 372) (MÜLLER, J. pr. [2] 56, 479). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $147^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Aether und in kalter, verdünnter Salzsäure. Liefert ein Nitrosoderivat. Wird von verdünnter Salzsäure und alkoholischem Ammoniak in Guanidin und Oxallessigsäureester zerlegt.

Nitrosoderivat  $C_{17}H_{24}O_9N_4 = N(NO):C[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$ . B. Beim Sättigen der kalten Lösung von Dioxaleessigesterguanidin in absolutem Alkohol mit  $N_2O_3$  (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 483). — Glänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzpz.: 127—128° (unter Zersetzung).

\*Methylguanacil (S. 1164) und \*Trimethylguanacil (S. 1164) sind hier zu streichen; vgl. dagegen Iminomethyluracil und Iminotrimethyluracil Hptw. Bd. I, S. 1348 u. Spl. dazu.

### D. \*Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ (S. 1165).

1. \*Succinimidin  $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(:NH) \\ CH_2.C(:NH) \end{matrix} > NH = \begin{matrix} CH:C(NH_2) \\ CH_2.C(NH_2) \end{matrix} > N$  (S. 1165). {B. Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von salzsaurem Succinamidin in Wasser} (PINNER, Imidoäther S. 137). — \* $C_4H_7N_3.HCl$ . Monoklin (FOCK, PINNER, Imidoäther S. 138).

2. \*Glutarimidin  $C_5H_9N_3$  (S. 1165).

\*Tetramethylglutarimidin  $C_9H_{17}N_3 = C_3H_5 \llcorner \begin{matrix} C[N(CH_3)_2] \\ C[N(CH_3)_2] \end{matrix} \gg N$  (S. 1165). {B. Bei 8-tägigem Stehen von salzsaurem Glutariminoisobutyläther mit alkoholischem Dimethylamin} (PINNER, Imidoäther S. 147).

## XXXVI. \*Basen mit vier Atomen Stickstoff (S. 1166—1169).

### A. \*Basen $C_nH_{2n+6}N_4$ (S. 1166).

2. Triaminotriäthylamin  $C_6H_{15}N_4 = N(CH_2.CH_2.NH_2)_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 2 stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Triptalyltriamidotriäthylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1800) mit 5 cem conc. Salzsäure (RISTENPART, B. 29, 2531). — Dickflüssig.  $Kp_{744}$ : 263°.  $D^{19}$ : 0,977. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ . —  $C_6H_{15}N_4 \cdot 3HCl$ . Irisirende Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. —  $(C_6H_{15}N_4 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 280° unter Aufschäumen.  $C_6H_{15}N_4 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$ . Dunkelgelbe Blättchen. Schmelzpz.: 185° (unter Zersetzung). —  $C_6H_{15}N_4 \cdot 3HBr$ . B. Bei 2-stdgem. Erhitzen auf 150° von 3 g bromwasserstoffsäurem Triptalyltriamidotriäthylamin mit 5 cem Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 5 cem Eisessig (R.). Feine Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht bis gegen 300°. — Pikrat  $C_6H_{15}N_4 \cdot 3C_6H_5O_7N_3 + 2H_2O$ . Nadeln. Schmelzpz.: 225° (unter Zersetzung).

### B. \*Basen $C_nH_{2n+4}N_4$ (S. 1166—1167).

1. \*Aminoguanidin  $CH_6N_4 = NH_2.NH.C(:NH).NH_2$  (S. 1166). B. Das Hydrochlorid entsteht bei 24-stdg. Kochen von 9 g Cyanamid (Hptw. Bd. I, S. 1435) mit 15 g salzsaurem Hydrazin und 250 cem Alkohol (PELLIZARI, CONEO, G. 24 I, 453). — Darst. Die aus 200 g Nitroguanidin (S. 637) durch {Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure} (vgl. auch D.R.P. 59241; *Frdl.* III, 16) erhaltenen Filtrate und Waschwässer dampft man, indem man sie schwach essigsauer erhält, auf etwa  $\frac{1}{2}$  L. ein und fällt nach dem Erkalten das Aminoguanidinbicarbonat durch Zusatz einer conc. Lösung von Alkalibicarbonat, die mit etwas  $NH_4Cl$  versetzt ist, aus (THIELE, A. 302, 332). — Aminoguanidin absorbiert als freie Base (nicht in Form von Salzen) Cyan unter Bildung von Cyansemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1329) (TH., SCHLEUSSNER, A. 295, 161). Die Acylderivate des Aminoguanidins gehen bei Behandlung mit Soda unter Wasserabspaltung in Aminotriazole über (TH., MANCHOT, A. 303, 33). Condensation mit Aldehyden, Ketonen. Chinonen: TH., A. 302, 275. — Bicarbonat  $CH_6N_4 \cdot H_2CO_3$ . B. Aus nicht zu verdünnten Aminoguanidinsalzlösungen und Kalium- oder Natriumbicarbonat (TH., A. 302, 332). Schmelzpz.: 172° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem, unter theilweiser Zersetzung etwas löslich in heissem Wasser.

Säurederivate:

Formylaminoguanidinnitrat  $C_2H_8ON_4.HNO_3 = NH:C \llcorner \begin{matrix} NH.NH.CO.H \\ NH_2.HNO_3 \end{matrix} . B$ . Beim Erwärmen von Aminoguanidinnitrat (10 g) mit Ameisensäure (4 g von 90%) auf

dem Wasserbade unter Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure (THIELE, MANCHOT, A. 303, 37). — Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht übersättigte Lösungen bildend. Reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 193° (bei 180° Zersetzung).

\* Acetaminoguanidin  $C_8H_{10}ON_4 = CH_3N_4C_2H_5O$  (S. 1167). B. Bei eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 50 g Aminoguanidinnitrat mit 30 g Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure scheidet sich das Nitrat  $C_8H_{10}ON_4 \cdot HNO_3 + H_2O$  in Krystallen aus (THIELE, HEIDENREICH, B. 26, 2599; TH., A. 270, 29). — Beim Eindampfen mit Soda entsteht Aminomethyltriazol (Hptw. Bd. I, S. 1237); durch Oxydation Azodicarbonamidin (Hptw. Bd. I, S. 1495) (TH., MANCHOT, A. 303, 36).

Oxalylaminoguanidin  $C_8H_8O_2N_4 = NH:C(NH)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Scheidet sich ab beim Kochen von einer Lösung von 12 g Oxalsäure mit Aminoguanidinbicarbonat (13,3 g) oder aus äquimolecularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Oxalsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade (THIELE, MANCHOT, A. 303, 38). — Schmelzp.: 231—232° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaction. Geht beim Erwärmen mit Sodalösung in Aminotriazolcarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) über.

Condensationsprodukte mit Aldehyd- bezw. Keton-Säuren:

Aminoguanidinglyoxylsäure  $C_8H_6O_2N_4 + H_2O = HO_2C \cdot CH:N \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot NH_2 + H_2O$ . B. Aus den Salzen des Chloralaminoguanidins (S. 640) durch Kochen in wässriger Lösung (THIELE, DRALLE, A. 302, 279). — Krystalle. Schmelzp.: 150—157° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heissem Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak. Aus der alkalischen Lösung durch  $CO_2$  fällbar. Geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Base  $C_8H_8ON_4$  über (TH., A. 302, 284). Salze durch Wasser leicht zerlegbar. — Salze:  $C_8H_6O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$ . Weisse, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in concentrirter, leicht in verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 197° (Zersetzung). —  $C_8H_6O_2N_4 \cdot HNO_3 + H_2O$ . Schmelzp.: 182° (unter Verpuffung). —  $(C_8H_6O_2N_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . Seideglänzende Blättchen (aus verdünnter Schwefelsäure). Schmelzp.: 136—137° (Zersetzung). —  $(C_8H_6O_2N_4)_2 \cdot Ca + 2H_2O$ . Farblose Blättchen. Bei 115° zersetzlich. —  $(C_8H_6O_2N_4)_2 \cdot Ba + 2H_2O$ . Prismen. Zersetzt sich bei 100°. —  $C_8H_6O_2N_4 \cdot Ag + H_2O$ . Weisser Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Methylester  $C_9H_8O_2N_4 = C_8H_6O_2N_4 \cdot CH_3$ . Schmelzp.: 187—188° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Wird durch kochendes Wasser verseift (THIELE, DRALLE, A. 302, 283). —  $(C_8H_6O_2N_4 \cdot HCl)_2 + H_2O$ . B. Aus Aminoguanidinglyoxylsäure und Salzsäure in methyalkoholischer Lösung. Weisse, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt: 106—108°. Krystallwasserfrei bei 110°. Bei 160° Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; Kohlensaures oder Aetzatron sowie Natriumacetat verseifen schon in der Kälte.

Verbindung  $C_8H_{10}O_6N_7$  (?). B. Aus Aminoguanidinglyoxylsäure und schwach saurer Diazolösung von m-Nitranilin in der Kälte (WEDEKIND, BRONSTEIN, A. 307, 303). — Rothe, beim Waschen mit Aether gelb werdende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, ohne aus diesen Lösungsmitteln zu krystallisiren. Wird durch  $HNO_3$  nicht verändert.

Brenztraubensäureaminoguanidinnitrat  $C_8H_6O_6N_5 = (CH_3)(CO_2H)C:N \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ . B. Durch Einwirkung von Aminoguanidinnitrat auf Brenztraubensäure (S. 235) in wässriger Lösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, A. 307, 297). — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser,  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthaltend). Schmelzp.: wasserfrei 206°. Giebt beim Erwärmen mit gesättigter Natriumacetatlösung trimere Aminoguanidinbrenztraubensäure (s. u.).

Trimere Aminoguanidinbrenztraubensäure  $C_{12}H_{24}O_6N_{12} = \begin{matrix} CO \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \\ \cdot O \cdot NH_2 \cdot C:(NH) \cdot NH \\ C:(NH) \cdot NH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot NH_2 \cdot C:(NH) \cdot NH \end{matrix}$ . B. Durch 1-stdg. Erwärmen des Aminoguanidinbrenz-

traubensäurenitrat mit gesättigter Natriumacetatlösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, A. 307, 298). — Farbloses, krystallinisches Pulver (aus heissem Wasser). Schmilzt über 360°. (Färbt sich bei 340° schwärzlich und sintert bei 350—360°.) Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. Wird durch verdünnte Mineralsäuren und durch Alkalien zu Salzen der normalen Aminoguanidinbrenztraubensäure aufgespalten. — Silbersalz  $C_8H_6O_6N_4 \cdot Ag_2 = (CH_3)(CO_2Ag)C:N \cdot Ag \cdot C:(NH) \cdot NH_2$ . Durch Umsetzung aus dem  $NH_4$ -Salz mit  $AgNO_3$ . Gelblich weisser Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Dioxyweinsäurebisaminoguanidin  $C_6H_{10}O_4N_8 + 2H_2O = \begin{matrix} HO_2C \cdot C:N \cdot NH \cdot C:(NH) \\ HO_2C \cdot C:N \cdot NH \cdot C:(NH) \end{matrix}$ .

$\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus Aminoguanidinchlorhydrat (22,4 Thln.) und (26 Thln.) dioxyweinsäurem Natrium (S. 435) (in verdünnter Salzsäure gelöst) (THEILE, DRALLE, A. 302, 291). — Weisser Niederschlag. Bei ca. 230° Bräunung. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in verdünnter Salzsäure und Alkalien; die alkalische Lösung ist gelb gefärbt. —  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_8 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schmelzp.: 235° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_8 \cdot \text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Weisse Nadelchen. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_8 \cdot \text{Ag}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Ca-Salz und  $\text{AgNO}_3$ . Weisser Niederschlag. Verpufft.

Condensationsprodukte mit Aldehyden.

Acetaldehydaminoguanidin  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4 = \text{CH}_3\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ . *B.* Das Nitrat der in freiem Zustande sehr zersetzlichen Base entsteht beim Verdunsten einer mit überschüssigem Acetaldehyd (S. 471) versetzten Lösung von Aminoguanidinnitrat über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (THEILE, DRALLE, A. 302, 278). — Nitrat  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ . Kleine, prismatische Säulen. Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in der Hitze leicht löslich unter theilweiser Abspaltung des Aldehyds. Ammoniakalische Silberlösung wird allmählich reducirt.

Monochloraldehydaminoguanidin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl} = \text{ClCH}_2\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ . *B.* Das Nitrat  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl} \cdot \text{HNO}_3$  der Base entsteht beim Mischen conc. Lösungen von Chloracetaldehyd (S. 473) (75,5 Thle.) und Aminoguanidinnitrat (137 Thle.) (THEILE, DRALLE, A. 302, 287). — Weisse, salmiakartige Krystalle. Schmelzp.: 144° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Geht durch längeres Kochen der wässrigen Lösung in Glyoxalbisaminoguanidinnitrat (s. u.) über.

Chloralaminoguanidin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}_3 = \text{Cl}_3\text{C}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ . *B.* Das Nitrat entsteht aus äquimolecularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Chloralhydrat (S. 474) in conc. wässriger Lösung (THEILE, DRALLE, A. 302, 278). — Nitrat  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Wasser von 40°). Schmelzp.: 113° (Zersetzung). Geht beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen, unter HCl-Abspaltung in Aminoguanidinyloxylsäure (S. 639) über. Alkalien zerlegen schon in der Kälte in  $\text{CHCl}_3$  und Aminoguanidin. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser von 30°). Schmelzp.: 83—84°. Zersetzt sich bei ca. 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Glyoxalbisaminoguanidin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \\ \text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.*

Das Nitrat entsteht beim Kochen wässriger Lösungen von salzsaurem Aminoguanidin mit überschüssigem Dichloraldehyd (S. 473) und Füllen mit  $\text{HNO}_3$ , ferner durch längeres Kochen des salpetersauren Monochloraldehydaminoguanidins (s. o.) in wässriger Lösung (THEILE, DRALLE, A. 302, 284, 288). — Lange, gelbliche Blätter. Schmelzp.: 265—266°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem mit gelber Farbe und alkalischer Reaction. Die Lösung wird durch Säuren entfärbt. Giebt nicht die PECHMANN'sche Osazonreaction. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot (\text{HNO}_3)_2$ . Weisse Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 292° (Zersetzung). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot 2\text{HNO}_2$ . Aus dem Chlorhydrat und  $\text{NaNO}_2$ . Mikroskopische, weisse Nadeln. Schmelzp.: 211°. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot 2\text{HCl}$ . Lange Nadeln. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmelzp.: 277°. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Schmelzp.: 280—281°. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Rothe, mikroskopische Prismen. Verpufft beim Erhitzen.

$\text{AgNO}_3$ -Doppelverbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8 \cdot \text{AgNO}_3$ . Durch Fällen einer Lösung der freien Base mit  $\text{AgNO}_3$ . Gelblicher Niederschlag. Löslich in  $\text{NH}_3$ .

Condensationsprodukte mit Ketonen.

Diacetylbisaminoguanidin  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_8 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{C}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3\text{C}:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus Diacetyl (S. 530) und Aminoguanidin (THEILE, DRALLE, A. 302, 289). — Gelbe Rhomboëder(?) (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 248—249°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser. Giebt nicht die PECHMANN'sche Osazonreaction. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_8 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 308°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. Scheidet beim Kochen etwas metallisches Pt ab. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_8 \cdot 2\text{HNO}_3$ . Weisse, mikroskopische Krystalle. Bei 240° Bräunung. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Acetylacetonbisaminoguanidin  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_8 = \text{CH}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2:\text{N}:\text{NH}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2$ . *B.* Das Dinitrat entsteht bei der Condensation von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton (S. 530) mit 2 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat in wässriger Lösung (THEILE, DRALLE, A. 302, 293). — Dinitrat  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_8 \cdot 2\text{HNO}_3$ . Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 197—199° (Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen

mit Wasser unter Abspaltung von Aminoguanidinnitrat in 3,5-Dimethylpyrazol-1-Carbonamidinnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1244) über. Reducirt langsam ammoniakalische Silberlösung.

**Acetylacetonbisaminoguanidin**  $C_9H_{18}N_8 = C_2H_4[C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NH_2]_2$ .  
*B.* Aus Acetylaceton (S. 532) (1 Mol.) und Aminoguanidin (2 Mol.) in warmer conc. wässriger Lösung entsteht das Nitrat (Th., Dr., A. 302, 295). — Gelbe, prismatische Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 224—225° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt die meisten Metallsalze. —  $C_9H_{18}N_8 \cdot 2HCl + 2H_2O$ . Schmelzp.: 256—258°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $C_8H_{18}N_8 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ . Gelbe, mikroskopische, leicht zersetzliche Nadelchen. —  $C_8H_{18}N_8 \cdot 2HNO_3$ . Weisse, mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 239—240°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

**Verbindung**  $C_7H_{12}N_4 = CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \searrow N - N = C \cdot NH_2 \end{array}$  (?) (aus Aminoguanidin und Acetylaceton) s. Hptw. Bd. IV, S. 1245.

Derivate der Zuckerarten.

**Galactoseaminoguanidin**  $C_7H_{16}O_5N_4 = CH_4N_4 \cdot C_6H_{12}O_5$ . —  $C_7H_{16}O_5N_4 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ .  
*B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Galactose (S. 567) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aminoguanidin (WOLFF, B. 28, 2613). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung. —  $(C_7H_{16}O_5N_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ . Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Glykoseaminoguanidin**  $C_7H_{16}O_5N_4$ . *B.* Man übergiesst 18 g Glykose (S. 569) auf dem Wasserbade mit 100 ccm Alkohol von 96% und so viel Wasser, dass die Hälfte der Glykose in Lösung geht und fügt 11,05 g Aminoguanidin-Hydrochlorid hinzu. Sobald alles gelöst ist, entfernt man vom Wasserbade und krystallisirt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Hydrochlorid aus Alkohol von 96% um (WOLFF, B. 27, 971). — Das Nitrat liefert mit Essigsäureanhydrid ein Derivat  $C_{19}H_{26}O_{10}N_4$  (s. u.). —  $C_7H_{16}O_5N_4 \cdot HCl + H_2O$ . Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 165°.  $[\alpha]_D$ : —15,8° in 10%iger Lösung (W., B. 28, 2615). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

**Verbindung**  $C_{19}H_{26}O_{10}N_4 + H_2O$ . *B.* Man übergiesst ein Gemenge aus 1 Thl. Glykoseaminoguanidin-Nitrat und 1 Thl. Natriumacetat mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. heissem Essigsäureanhydrid (WOLFF, B. 27, 972). Man giesst nach dem Abkühlen auf ca. 70° in Benzol, saugt nach 12 Stunden ab und füllt das Filtrat (1 Vol.) mit 3 Vol. Ligroin. — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Für eine 4%ige Lösung ist  $[\alpha]_D$ : —7,85°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Salzsäure oder Natron entsteht die Verbindung  $C_9H_{16}O_5N_4$ .

**Verbindung**  $C_9H_{16}O_5N_4 + 2H_2O$ . *B.* Man trägt 20 g der Verbindung  $C_{19}H_{26}O_{10}N_4$  (s. o.) in eine heisse Lösung von 40 g Barythydrat in 100—150 ccm Wasser ein und kocht 1 Minute lang (WOLFF, B. 27, 973). — Rhombische Krystalle. Für eine 4%ige Lösung ist  $[\alpha]_D$ : +0,91°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

**Milchzuckeraminoguanidin**  $C_{13}H_{26}O_{10}N_4 = CH_4N_4 \cdot C_{12}H_{22}O_{10}$ . Amorph. —  $C_{13}H_{26}O_{10}N_4 \cdot HNO_3$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat mit 1 Mol.-Gew. Milchzucker (WOLFF, B. 28, 2614). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). —  $(C_{13}H_{26}O_{10}N_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ . Krystalle.

### C. \* Basen $C_nH_{2n+2}N_4$ (S. 1167).

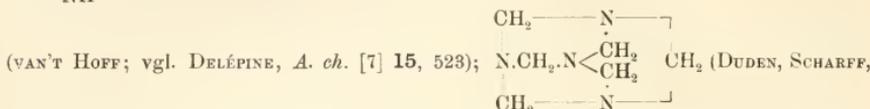
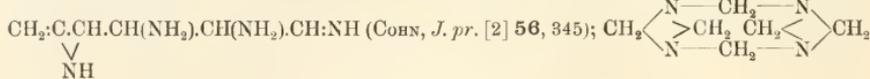
**3. \* Glutaramidin**  $C_5H_{12}N_4 = CH_2[CH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_2]_2$  (S. 1167). { B. . . . . Glutarimidoäther . . . . } PINNER, Imidoäther S. 143. — Salzsaures Glutaramidin  $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$ . Schmelzp.: 79°; 189° (wasserfrei). Aeusserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

S. 1167, Z. 9 v. u. statt: „Glutarimidodiacetat  $C_5H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$ “ lies: „Diäcetylglutarsäureamid  $C_5H_6(CONH.C_2H_3O)_2$ “.

**4. Sebacinamidin**  $C_{10}H_{22}N_4 = C_9H_{10}[C(NH) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Sebaciniminodiisobutyläther-Hydrochlorid (Spl. zu Bd. I, S. 1491) mit alkoholischem Ammoniak (EITNER, WETZ, B. 26, 2843). —  $C_{10}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$ . Schmelzp.: 166—167°. —  $C_{10}H_{22}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Glänzende, gelbe Blättchen.

D. \*Basen  $C_7H_{12}N_4$  (S. 1167—1169).

2. \*Hexamethylentetramin, Hexamethylenamin, Urotropin  $C_6H_{12}N_4$  (S. 1167).  
 Constitutionsformeln:  $N(CH_2.N:CH_2)_3$  (LÖSEKANN; vgl. GRASSI, MOTTA, G. 29 I, 33);



A. 288, 218). } B. Aus  $CH_2Cl_2$  und alkoholischem  $NH_3$  bei  $125^\circ$  (HÖLAND, A. 240, 225; }  
 DELÉPINE, Bl. [3] 11, 556; A. ch. [7] 15, 476). — Darst. Man löst Oxymethylen (S 467)  
 in conc. Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz von etwas  
 Ammoniak und krystallisiert den Rückstand aus kochendem, absolutem Alkohol um (GRASSI,  
 MOTTA, G. 29 I, 43). — Es lösen bei  $12^\circ$  100 Thle. Wasser: 81,32 Thle.; absoluter Alko-  
 hol: 3,22 Thle.;  $CHCl_3$ : 8,09 Thle. (DELÉPINE, Bl. [3] 13, 353). In warmem Wasser weniger  
 löslich als in kaltem (GRÜTZNER, Ar. 236, 370). Mol. Verbrennungswärme: 1005,85 Cal.  
 bei const. Vol. Lösungswärme in Wasser bei  $15^\circ$ : 4,8 Cal. (D., Bl. [3] 15, 1200).  
 Neutralisationswärme durch Salzsäure etc.: D., Bl. [3] 17, 110. Liefert bei der Reduction  
 in saurer Lösung Methylamin und Trimethylamin, aber weder  $CO_2$  noch Dimethylamin  
 (G., M.; DELÉPINE, Bl. [3] 13, 135). Beim Stehen mit HCN wird Iminoessigsäurenitril  
 $NH(CH_2.CN)_2$  und wenig Aminoessigsäurenitril gebildet; mit HCN und rauchender Salz-  
 säure entsteht Nitroloessigsäurenitril  $N(CH_2.CN)_3$  (Spl. zu Bd. I, S. 1462). Mit Benzoyl-  
 chlorid entstehen Tribenzoyltrimethylenetriamin und Tribenzoyldiaminodimethylamin (Spl.  
 zu Bd. II, S. 1170) und mit Diazobenzolchlorid entsteht Pentamethylentetramin: Disazo-  
 benzol (Hptw. Bd. IV, S. 1493). — Reactionen des Hexamethylentetramins vgl.  
 auch ROMY, Fr. 36, 44.

Hydrat  $C_6H_{12}N_4 \cdot 6H_2O$ . Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung auf gegen  $0^\circ$   
 (DELÉPINE, Bl. [3] 17, 110). Gestreifte Prismen. Bildungswärme: D. Verwittert rasch, selbst  
 bei  $4-5^\circ$  (D., Bl. [3] 13, 353). Zersetzt sich bei  $13,5^\circ$  (CAMBER, BROCHET, Bl. [3] 13, 394).

Verbindungen mit Metallsalzen. ( $C_6H_{12}N_4$ )<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub> + 9H<sub>2</sub>O. B. Aus conc.  
 wässriger Lösung der Componenten durch Zusatz von Alkohol als krystallinischer Nieder-  
 schlag. Trikline Prismen aus conc. wässriger Lösung; wässrige Lösung ganz schwach  
 alkalisch (GRÜTZNER, Ar. 236, 370). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HgCl_2$ . Kleinkrystallinischer Nieder-  
 schlag (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2$ . Weisser Niederschlag von mikroskopischen, spießigen  
 Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (Gr.). —  
 $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2 + H_2O$ . Seideglänzende Nadeln (D., Bl. [3] 13, 494). Nimmt 2 Atome  
 Brom auf. —  $2(C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2 + H_2O) + NH_4Cl \cdot HgCl_2 + H_2O$ . Prismen (D.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot$   
 $HgJ_2$ . B. Als weisser Niederschlag bei Zusatz von alkoholischer  $HgJ_2$ -Lösung zu alko-  
 holischer Hexamethylenaminlösung. Feine, glänzende Nadeln; mit Wasser befeuchtet,  
 gelb werdend (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgJ_2 + H_2O$ . Goldgelbe Schuppen. Schmelzp.:  $165^\circ$  (D.).  
 —  $C_6H_{12}N_4 \cdot (HgCy_2)_2$  (?). B. Aus den Componenten in wässriger Lösung. Krystallinische  
 Abscheidung von mikroskopischen, hexagonalen Pyramiden. Leicht löslich in Wasser und  
 Alkohol mit neutraler Reaction (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot 4AgCl$ . Prismen (aus  $NH_3$ ) (D.). —  
 $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$ . B. Durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Hexamethylenamin zu  
 überschüssiger Silberlösung. Niederschlag von flimmernden und glitzernden, mikrosko-  
 pischen, rhombischen Tafeln. In Wasser neutral löslich. Sehr wenig lichtempfindlich (Gr.,  
 D., Bl. [3] 13, 73). —  $5C_6H_{12}N_4 \cdot 3Ag_2CO_3 + 15H_2O$ . Krystalle. Unlöslich in Wasser,  
 leicht löslich in  $NH_3$  (D.).

Salze und Doppelsalze. Sättigungswärme, Lösungswärme und Bildungswärme  
 der Salze: DELÉPINE, Bl. [3] 17, 110. —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$ . B. Bei Gegenwart freier  
 Salzsäure aus der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung der Componenten. Rosetten  
 aus zugespitzten Nadelchen (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot CdCl_2 + H_2O$ . Monokline Prismen.  
 Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, fast unlöslich in Alkohol  
 (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2 + H_2O$ . Nadeln. Schmelzp.:  $165^\circ$  (D.). —  $(C_6H_{12}N_4 \cdot HCl)_2$   
 $(HgCl_2)_3$ . Seideglänzender Niederschlag von mikroskopischen, monoklinen Säulen. Löslich  
 in warmem Wasser mit saurer Reaction (Gr.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HBr$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  
 $CH_2ClBr$  und 2 Mol.-Gew.  $NH_3$  (in Holzgeist bei  $0^\circ$  gesättigt) (D., Bl. [3] 11, 551).  
 Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich mit saurer Reaction (Gr.). Schmelzp.:  $187-190^\circ$

(unter Zersetzung). Liefert mit  $NaNO_3$  und  $HCl$  die Verbindung  $C_6H_{10}(NO)_2N_4$  (Schmelzpt.:  $204^\circ$  unter Zersetzung). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HJ$ . Schmelzpt.:  $170—171^\circ$  (LEY, A. 278, 59). Leicht löslich in Wasser, aber sofort unter Jodabscheidung sich zersetzend, schwer in absolutem Alkohol. —  $(C_6H_{12}N_4 \cdot HJ)_3 \cdot BiJ_3$ . Amorpher, orangefarbiger Niederschlag, erhalten aus Hexamethylentetramin und Jodwismuthkalium (LEY), geht unter der Mutterlauge in  $(C_6H_{12}N_4 \cdot HJ)_3 \cdot BiJ_3$  über. Beim Kochen mit Alkohol und  $HJ$  bleibt das Salz  $(C_6H_{12}N_4 \cdot HJ)_3 \cdot BiJ_3$  ungelöst. Dieses bildet zinnorrothe, mikroskopische Säulen. —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HJ \cdot BiJ_3$ . Beim Erwärmen des frisch gefällten Salzes  $(C_6H_{12}N_4 \cdot HJ)_3 \cdot BiJ_3$  mit überschüssiger  $KJ \cdot BiJ_3$ -Lösung (LEY). Mikroskopische, purpurrothe, sechsseitige Blättchen. —  $5C_6H_{12}N_4 \cdot HJ + 3(BiJ_3 \cdot HJ) + 12H_2O$ . Rothe Nadeln, erhalten durch mehrmonatliches Stehen von Hexamethylentetramin mit einem Gemisch aus saurem Wismuthsulfat und  $KJ$  (D., Bl. [3] 13, 351). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot HNO_3$  (C., Br.). —  $*C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$ . Mol. Verbrennungswärme:  $957,28$  Cal. bei const. Vol. Lösungswärme in Wasser bei  $15^\circ$ :  $-14,26$  Cal. (D., Bl. [3] 15, 1209). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ . Schmelzpt.:  $108^\circ$ . Schmelzpt.: ca.  $188^\circ$  (wasserfrei) (D., Bl. [3] 13, 54; 17, 111). —  $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot H_2SO_4$ . Unlöslich in Alkohol (C., Br., Bl. [3] 13, 396). —  $2C_6H_{12}N_4 + H_2Cr_2O_7$ . Hellgelber Niederschlag, sehr explosiv (C., Br.). —  $2C_6H_{12}N_4 + H_2Cr_4O_{13}$ . Sehr explosiver Niederschlag (C., Br.). —  $5C_6H_{12}N_4 \cdot 6H_3PO_4 + 10H_2O$ . Perlmutterglänzende Blättchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Hexamethylentetramin in absolutem Alkohol mit  $H_3PO_4$ . Schmelzpt.:  $188^\circ$  (unter Zersetzung) (D.). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot H_3AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Aus den alkoholischen Lösungen der Ingredientien. Seideglänzender, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Lange, gelbe Nadeln (MOSCHATOS, TOLLENS, A. 272, 285).

\*Dibromid  $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_2$  (S. 1168). Wandelt sich an feuchter Luft in gelbe, glänzende Täfelchen um. Schmelzpt.:  $196—200^\circ$  (unter Zersetzung).

\*Dijodid  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2$  (S. 1169). Blutsteinfarbige Nadeln. Unlöslich in Aether. —  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2 \cdot 2HgCl_2$ . —  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2 \cdot 2HgJ_2$ . —  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2 \cdot HBr$ . —  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2 \cdot HJ$  (HÖHNEL, Ar. 237, 694).

Chlorojodid  $C_6H_{12}N_4 \cdot JCl$ . Weissliches Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform (HÖHNEL).

\*Jodmethylat des Hexamethylentetramins  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3J$  (S. 1168). Zersetzt sich bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit 30 Thln. Salzsäure von 10% in Methylamin und Formaldehyd (DELÉPINE, Bl. [3] 13, 358). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3 \cdot J_2$ . Blutrothe Nadeln (HÖHNEL, Ar. 237, 695). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3 \cdot J_3$ . Grünes Krystallpulver. Schmelzpt.:  $144^\circ$  (D.).

Bromäthylat. — Dibromid  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_5 \cdot Br \cdot Br_2$ . Gelbes, mikroskopisches Pulver (HÖHNEL).

\*Jodäthylat  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_5 \cdot J$  (S. 1168). —  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_5 \cdot J \cdot J_4 + 6H_2O$ . Schmelzpt.:  $67^\circ$  (DELÉPINE, Bl. [3] 13, 358).

Jodisoamylat  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_5H_{11} \cdot J$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpt.: ca.  $156^\circ$  (unter Gelbfärbung) (DELÉPINE, Bl. [3] 13, 356). Schwer löslich in absolutem Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure wird Isoamylamin abgespalten. —  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_5H_{11} \cdot J \cdot J_3$ . Dunkelgrünes Krystallpulver. Schmelzpt.:  $127^\circ$ .

Jodallylat  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_3H_7 \cdot J$ . Krystalle. Schmelzpt.: ca.  $148^\circ$  (unter Zersetzung) (DELÉPINE, Bl. [3] 17, 293). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in  $CHCl_3$  und Aether.

Hexamethylentetramin-Jodoform  $C_6H_{12}N_4 \cdot CHJ_3$ . B. Aus Jodoform und Hexamethylentetramin oder Derivaten des letzteren (EICHENGRÜN, MARQUART, D.R.P. 87 812; B. 29 Ref., 744; vgl. auch D.R.P. 89 243; B. 29 Ref., 1027). — Farblose Nadelchen aus Amylacetat; zersetzt sich bei  $178^\circ$  unter Explosion. Löslich in Amylacetat, sonst schwer löslich. Zerfällt leicht in seine Componenten.

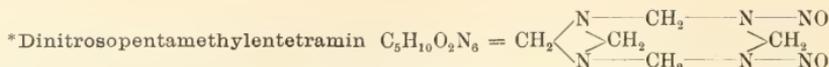
Verbindung mit Formaldehyd  $2(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O) \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$ . Bildet sich bei Einwirkung von  $6CH_2O$  auf eine Lösung von  $4NH_4Cl$  und  $1HgCl_2$ . Krystallinische Blättchen. Schmelzpt.:  $145^\circ$ . —  $5(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O) \cdot 6HJ \cdot 4HgJ_2$ . Entsteht bei Einwirkung von  $6—16$  Mol.-Gew.  $CH_2O$  auf eine Lösung von  $4NH_4J$  und  $1HgJ_2$ . Schmelzpt.:  $154^\circ$  (DELÉPINE, C. r. 127, 624).

Verbindung mit Chloral  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2HOCl_3 + 2H_2O$ . B. Aus den Componenten in wässriger Lösung (HÖHNEL, Ar. 237, 697; vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 87 933; B. 29 Ref., 746). — Nadeln. Zersetzt sich in warmer, wässriger Lösung.

Verbindung mit Bromal  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2HOBr_3 + 2H_2O$ . Nadeln (HÖHNEL).

\*Trimethylentrintrosoamin  $C_3H_6O_3N_6 = CH_2 \langle \begin{smallmatrix} N(NO) \cdot CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle \cdot N \cdot NO$  (S. 1169). Verbrennungswärme für 1 g:  $3598,8$  Cal. (DELÉPINE, Bl. [3] 15, 1200). Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triaminotrimethylentriamin (isolirt in Form der o-Oxybenzylidenverbindung, Hptw. Bd. III, S. 72, Z. 13 v. u.) reducirt (DUDEN, SCHARFF, A. 288, 238).

S. 1169, Z. 3 v. o. statt: „B. 21, 2983<sup>ca</sup> lies: „B. 21, 2983<sup>ca</sup>“.



(S. 1169). {B. Man löst Hexamethylentetramin} oder einfacher ein Gemisch von verdünnter Formaldehydlösung (6 Mol.-Gew.) und 4 Mol.-Gew. Ammoniak (DUDEN, SCHARFF, A. 288, 231) in 2 Mol.-Gew. {NaNO<sub>2</sub> und tropft verdünnte Salpetersäure ein, bis ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist (GRIESS, HARROW, B. 21, 2737; F. MAYER, B. 21, 2888)}. — Mol. Verbrennungswärme: 872,28 Cal. bei const. Vol. (DELÉPINE, Bl. [3] 15, 1202). Eisessig regeneriert Hexamethylentetramin (D., Bl. [3] 13, 133): 2 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> + 4 CH<sub>2</sub>O + 8 N. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Diaminopentamethylentetramin C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub> (isolirt in Form der Dibenzylidenverbindung, Hptw. Bd. III, S. 29, Z. 3 v. o.) (D., Sch., A. 288, 232).

Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. B. Beim Eintragen von salpetersaurem Hexamethylentetramin in kalte, abgerauchte Salpetersäure (HENNING, D.R.P. 104 280; C. 1899 II, 950). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton (die Lösung reagirt sauer) und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Explodirt beim raschen Erhitzen unter Knall. Mit Reductions- und Oxydations-Mitteln wird Formaldehyd abgespalten.

## XXXVII. \*Aminoalkohole (S. 1169—1177).

### A. \*Derivate der Alkohole C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O (S. 1170—1177).

#### I. Derivate des Methylalkohols CH<sub>3</sub>O (S. 1170).

Methylaminomethanol C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>3</sub>. B. Aus Methylamin und überschüssigem Formaldehyd (HENRY, Bl. [3] 13, 157). — Flüssig. D<sup>11,6</sup>: 0,9524. Wird von KOH in Triformalminethyamin (S. 625) umgewandelt.

Dimethylaminomethanol C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Formaldehyd und Dimethylamin (HENRY, Bl. [3] 13, 158). — Stechend riechendes Oel. D<sup>11,6</sup>: 0,8170. Bei der Destillation entsteht Methyltetramethyldiamin (S. 625, Z. 10 v. o.).

Aethylaminomethanol C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Formaldehyd und Aethylamin (HENRY, Bl. [3] 13, 157). — Stechend riechendes Oel. D<sup>11,6</sup>: 0,9091. Bei der Destillation entsteht Triformaläthylamin (S. 625).

Diäthylaminomethanol C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. D<sup>11,6</sup>: 0,8520 (HENRY).

Propylaminomethanol C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. D<sup>11,6</sup>: 0,8993 (HENRY).

Dipropylaminomethanol C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. D<sup>11,6</sup>: 0,8482 (HENRY).

Isobutylaminomethanol C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Flüssig. D<sup>11,6</sup>: 0,8651 (HENRY, Bl. [3] 13, 157).

Düsobutylaminomethanol C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. D<sup>11,6</sup>: 0,8524 (HENRY).

Isoamylaminomethanol C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Flüssig. D<sup>11,6</sup>: 0,8922 (HENRY, Bl. [3] 13, 157).

Diisooamylaminomethanol C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>ON = OH.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>. D<sup>11,6</sup>: 0,8236 (HENRY).

#### 2. \*Derivate des Aethylalkohols C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (S. 1170—1173).

\*β-Aminoäthylalkohol, Aethylolamin, 1-Aminoäthanol(2) C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH (S. 1170). Darst. Man trägt Aethylenoxyd (S. 114) in überschüssiges conc. Ammoniak unter Kühlung ein und überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Die entstandene Lösung von Mono-, Di- und Tri-Aethylolamin trennt man durch Fractioniren, wobei zunächst Wasser, dann zwischen 103° und 120° eine etwa 4%ige, zwischen 120° und 170° eine etwa 67%ige wässrige Lösung von Aethylolamin, dann von 170° ab (bis etwa 200°) dieses selbst wasserfrei übergeht. Bei der Fortsetzung der Destillation in einem Vacuum von etwa 150 mm gewinnt man in der Fraction 200—240° das Diäthylolamin, zwischen 250—280° das Triäthylolamin. Durch nochmalige Destillation der betreffenden Fractionen werden die Basen rein gewonnen (KNORR, B. 30, 910; D.R.P. 97 102; C. 1898 II, 523). — Farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem Geruch. K<sub>p757</sub>: 171° (corr.). D<sup>20</sup>: 1,022. Zieht Wasser und CO<sub>2</sub> an. Wirkt ätzend. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Aether (ca. 1:100), löslich in CHCl<sub>3</sub>. Flüchtiger mit Aether-, als mit Wasser-Dämpfen. Wird aus der conc. wässrigen Lösung durch KOH nicht abgeschieden. Mol. Refraction:  $\mathfrak{R}_{Na} = 16,16$ ;  $\mathfrak{R}_a = 16,12$ . Mol. Dispersion:  $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_a = 0,41$  (KNORR, B. 30, 1492). — Das \*Chloroplatinat krystallisirt mit 1 Mol.-Gew. H<sub>2</sub>O (CHANCEL, C. r. 128, 314). — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Lange, optisch 2-axige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 190°

unter vorhergehendem Sintern. — Oxalat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. 1 L. Alkohol löst bei 20° 0,5 g (CHANCEL). — Pikrolonat (Salz des 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Nitropyrrolons(5)), (charakteristisch)  $C_2H_7ON.C_6H_5O_2N_3$ . Nadeln. Zersetzungspunkt (rasch erhitzt) ca. 225°. Schwer löslich in Wasser, löslich in ca. 100 Thln. heissen, 400—500 Thln. kaltem Alkohol.

**Essigsäureester**  $C_4H_9O_2N = CH_3.CO_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . — Pikrat  $C_4H_9O_2N.C_6H_5O_2N_3$ . B. Beim Kochen von  $\mu$ -Methyloxazolinpikrat (Hptw. Bd. I, S. 1239) mit Wasser (GABRIEL, B. 22, 222; GABRIEL, HEYMANN, B. 23, 2502). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167—169°.

\* **$\beta$ -Methylaminoäthylalkohol, Methyl-Aethylolamin**  $C_3H_9ON = CH_3.NH.CH_2.CH_2.OH$  (S. 1170). B. Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Trimethylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-Diäthylolamin (KNORR, MATTHES, B. 31, 1069). Neben Acetylthebaol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Thebain (Hptw. Bd. III, S. 909) (FREUND, GÖBEL, B. 30, 1357, 1386). — Ziemlich dickflüssiges Oel.  $Kp_{747}$ : 159° (i. D.).  $D^{20}$ : 0,937.  $n_D^{20}$ : 1,4385. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Besitzt einen an Häringslake erinnernden Geruch. Starke Base. Zieht  $CO_2$  und Wasser aus der Luft an. Greift Metalle, Kork und die Haut an. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.  $HgCl_2$  fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen, in der Wärme orangerothen, Phosphormolybdänsäure einen canariengelben, und Kaliumwismuthjodid einen orangerothen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1:20000 sichtbar ist. — Chlorhydrat. Zerflüssliches Krystallpulver. —  $(C_3H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Derbe Tafeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 125—130°. —  $C_3H_9ON.HAuCl_4$ . Prismen. Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_3H_9ON.C_6H_5O_2N_3$ . Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

\***Dimethyloxäthylamin, Dimethyläthylolamin**  $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.OH$  (S. 1171). B. Neben Acetylthebaol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebainmethyljodid (Hptw. Bd. III, S. 909) (FREUND, GÖBEL). —  $*C_4H_{11}ON.HCl.AuCl_3$ . Schmelzp.: 195°.

**Vinyläther**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$ . B. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung des 1-Methylmorpholinmethylhydroxyds (S. 647, Z. 15 v. u.) neben Acetaldehyd und Dimethyläthylolamin (KNORR, MATTHES, B. 32, 738). — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{740}$ : 124° (i. D.).  $D^{20}$ : 0,8304.  $n_D^{20}$ : 1,4235. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Alkaloidreagentien meist schwer lösliche Niederschläge. Sehr leicht flüchtig mit Wasser- und Aether-Dämpfen. — Chlorhydrat. Derbe Nadeln. Hygroskopisch. —  $C_6H_{13}ON.HAuCl_4$ . Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich. —  $(C_6H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$ . Blassrother Niederschlag. In Wasser leicht löslich. — Pikrat  $C_6H_{13}ON.C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrolonat  $C_6H_{13}ON.C_{10}H_8O_2N_4$ . Glänzende, braungelbe Würfelchen mit abgestumpften Ecken aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

\***Trimethyläthoxyliumhydrat, Cholin**  $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH).CH_2.CH_2.OH$  (S. 1171). Vork. In Malzkeimen und Weizenkeimen (E. SCHULZE, FRANKFURT, B. 26, 2151). In Samen von Strophantus hispidus und Strophantus Kombé (THOMS, B. 31, 271, 404). In den Blättern und im Holz der Fabiana imbricata (KUNZ-KRAUSE, Ar. 237, 9). In Flor. Chamomill. vulg., Herb. Millefolii, Herb. Meliloti, Fol. Malvae, Herb. Cochleariae, Fruct. Anisi vulgaris, Cort. Sambui, Sem. Robiniae Pseudacaciae, Capsella bursa pastoriae, in den Samen von Lathyrus sativa und Lathyrus Cicera (JAHNS, Ar. 235, 156). Im wässrigen Extracte des Gehirns (GULEWITSCH, H. 27, 81). — Beim Behandeln mit conc. Salpetersäure entsteht Muscarin (Hptw. Bd. I, S. 1230 u. Spl. dazu) und Nitroscholinsalz (s. u.) — Reactionen: GULEWITSCH, H. 24, 519. — Physiologische Wirkung: MORT, HALIBURTON, C. 1899 II, 61. —  $C_5H_{14}ONCl$  (bei 100°). Lange, sehr zerflüssliche Nadeln (aus Alkohol) (NÖTHNAGEL, Ar. 232, 263). — Chlorzink giebt in alkoholischen Lösungen von Cholinchlorid krystallinischen Niederschlag. —  $C_5H_{14}ONCl.6HgCl_2$ . Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 242—243°. Löst sich bei 24,5° in 56,6 Thln. Wasser (MÖRNER, H. 22, 520; vgl. GULEWITSCH, H. 20, 298; 24, 517). — Das \*Platinsalz scheidet sich aus heissen Lösungen zunächst in rhombischen (?) Nadeln aus, die in monokline Krystalle übergehen. Hat keinen constanten Zersetzungspunkt; löst sich bei 21° in 5,82 Thln. Wasser. — \*Gold-salz. Löst sich bei 21° in 75,2 Thln. Wasser; unlöslich in Aether. —  $C_5H_{14}ONBr$  (über  $H_2SO_4$ ). Blätter (aus Aether-Alkohol) (N.). —  $C_5H_{14}ONJ$  (über  $H_2SO_4$ ). Nadeln (N.).

**Cholinvinyläther**  $C_7H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH).CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$ . Jodid  $C_7H_{16}ONJ = (CH_3)_3N.J.CH_2.CH_2.O.CH:CH_2$  (Jodmethylat des Dimethyläthylolaminvinyläthers. s. o.). Derbe Kryställchen (Oktäeder bezw. Combinationen von Oktäedern mit

Rhombendodekaedern) aus Methylalkohol + Aether (KNORR, MATTHES, *B.* 32, 740). Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Hydroxyds scheiden sich, unter Entwicklung von Acetylen und Trimethylamin, braune, flockige Polymerisationsproducte des Vinyläthers  $O(CH_2:CH_2)_2$  ab.

**Nitrosocholin.** Beim Abdampfen des Cholinplatinchloridsalzes von Salpetersäure (I): 1,4) entstehen Muscarinplatin- und Nitrosocholin- salz, das man durch kaltes Wasser vom ersteren trennen kann (NOTHNAGEL, *Ar.* 232, 286). —  $(C_5H_{13}O_2N_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O)$ . Schmelzp.: 223—224° (unter Zersetzung). —  $C_7H_{15}O_2N_2Cl \cdot AuCl_3$ . Hellgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 240°.

\* **Acetylcholinchlorid**  $C_7H_{16}O_2NCl = ClN(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$  (*S.* 1171).  $(C_7H_{15}O_2NCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Niederschlag. Hellgelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 223° bis 224° (NOTHNAGEL). — \*  $C_7H_{16}O_2NCl \cdot AuCl_3$ . Schmelzp.: 154—155° (N.).

**Lactocholin**  $C_{13}H_{32}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \\ CO_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{matrix}$ . *B.* Bei 24-stdg. Kochen von Cholin mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure (SCHMIDT, *B.* 24 Ref., 967; NOTHNAGEL). —  $C_{13}H_{30}O_3N_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Lange Säulen. Schmelzp.: 220—221°. Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

**Oxyisobuttercholin**  $C_{14}H_{34}O_5N_2 = (CH_3)_2C < \begin{matrix} O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \\ CO_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{matrix}$ . *B.* Aus Cholin und Oxyisobuttersäure (NOTHNAGEL). —  $C_{14}H_{32}O_3N_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Schmelzp.: 221°.

**Oxyisovaleriancholin**  $C_{15}H_{36}O_5N_2 = C_4H_8 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \\ CO_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{matrix}$ . *B.* Aus Cholin und Oxyisovaleriansäure (N.). —  $C_{15}H_{34}O_3N_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 223—224°.

**Aethylaminoäthylalkohol, Aethyl-Aethylolamin**  $C_4H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Aethylaminlösung unter starkem Kühlen, neben Aethyl-Diäthylolamin (KNORR, SCHMIDT, *B.* 31, 1073). — *Ocl.*  $Kp_{751}$ : 167—169° (i. D.).  $D_{20}^{20}$ : 0,914.  $n_D^{20}$ : 1,444. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schwer flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe rauchen stark an der Luft; zieht  $CO_2$  und Wasser an; greift Metalle, Kork und die Haut ziemlich stark an.  $HgCl_2$  fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen, Phosphormolybdänsäure einen gelben, krystallinischen, Kaliumcadmiumjodid einen weissen, noch in der Verdünnung 1:2000 sichtbaren, Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, aus der salpetersauren Lösung der Base dunkelrubinrothe, glänzende Prismen vom Schmelzp.: 170°. — Chlorhydrat. Glänzende, an der Luft zerfließende Nadeln. —  $C_4H_{11}ON \cdot H_2O$ . HAUCL. Hellgelbe Nadeln aus conc. wässriger Lösung. Schmelzp.: 127°. —  $(C_4H_{11}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Kleine, dunkelorange-gelbe, sehr flächenreiche Krystalle aus Wasser + Alkohol. Schmelzp.: ca. 146°. Sehr hygroskopisch. — Pikrat  $C_4H_{11}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe, monokline Prismen aus sehr conc. wässriger Lösung. Schmelzp.: 125—127°.

*S.* 1172, Z. 9 v. o. statt: „Doppelsalz“ lies: „Golddoppelsalz“.

\* **Triäthyläthoxyliumchlorid**  $C_8H_{20}ONCl = ClN(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 1172). *B.* Neben Triäthylamin, bei der Reduction von Triäthyläthylammoniumchlorid (*S.* 477) mit Natriumamalgam in sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, PREALL, *B.* 30, 1509). —  $(C_8H_{20}ONCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Glänzende, orangerothe Täfelchen. Schmelzp.: 212—216° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

\* **Iminoäthylalkohol, Diäthylolamin, Dioxydiäthylamin**  $C_4H_{11}O_2N = NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$  (*S.* 1172). *B.* Beim Digeriren von Dibromdiäthylaminbromhydrat (*S.* 602) mit  $AgNO_3$ -Lösung (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 812). — *Darst.* Vgl.  $\beta$ -Aminoäthylalkohol. *S.* 644 (KNORR, *B.* 30, 916). — Prismen. Schmelzp.: 28°.  $Kp_{748}$ : 270°.  $Kp_{150}$ : 217—218° (i. D.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.  $D_{20}^{20}$ : 1,0966. — Starke, einsäurige Base. Raucht stark an der Luft und zerfließt sehr schnell, wirkt ätzend. Lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge nicht abscheiden. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Ziemlich löslich in  $CHCl_3$ , sehr wenig in Benzol, Ligroin und Aether. Mol. Refraction:  $M_\alpha = 26,95$ . Mol. Dispersion:  $M_D - M_\alpha = 0,67$  (KNORR, *B.* 30, 1492). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160—170° entsteht Morpholin (*S.* 647) (KNORR, *A.* 301, 1). — \* Chloroplatinat. Prismen mit sechseitigem Umriss. Zersetzungspunkt unscharf bei 145° (K.). Beiderseitig zugespitzte Nadeln. Schmelzp.: 160—161° unter Aufschäumen (G., E.). —  $C_4H_{11}O_2N \cdot H_2O$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: ca. 122° (K.); 119—120° (G., E.). — Nitrat  $C_4H_{11}O_2N \cdot HNO_3$ . Spitze Rhomben aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol; unlöslich in Aether. Außerst hygroskopisch. — Pikrat  $C_4H_{11}O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Sechseitige Blättchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: ca. 109—110°. — Pikrolonat  $C_4H_{11}O_2N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ . Kurze, gelbe, optisch zweiaxige Prismen. Zersetzt sich bei ca. 216°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Morpholin** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON = HN<CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>>O. B. Beim Erhitzen von Diäthylamin (S. 646) 70%iger Schwefelsäure auf 160° (KNORR, B. 30, 918; A. 301, 1; D.R.P. 95854; C. 1898 I, 813). — Farbloses, leicht bewegliches Oel. Kp: 126—130°. Sehr hygroskopisch. Von piperidinähnlichem Geruch. Sehr flüchtig. Stark alkalische Reaction. Sehr beständig gegen Wasser, Säuren und Basen. Aus der ätherischen Lösung fällt CO<sub>2</sub> einen weissen, krystallinischen Niederschlag (wahrscheinlich C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.CO<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ON). — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.HCl. Schmelzp.: 174—177° (unter Zersetzung). — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Schmelzp.: ca. 40° (unter Zersetzung). — (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Kurze Prismen. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). In Wasser ziemlich löslich. — Pikrat C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Prismen. Schmelzp.: 145—147°. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrolonat C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Zersetzt sich bei 255°. In Wasser schwer löslich.

**Nitrosomorpholin** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON.NO. B. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung von Morpholin mit Natriumnitrit (KNORR, A. 301, 6). — Gelbe Krystalle. Geruch wie Nitrosopiperidin. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 29°. Kp<sub>747</sub>: 224—224,5°. Zeigt die LIEBERMANN'Sche Reaction.

**3-Aethoxymorpholin** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = HN<CH<sub>2</sub>.CH<OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>>O> s. Spl. zu S. 1230.

\* **Methyliminoäthylalkohol, Methyl-Diäthylolamin** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.N(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH)<sub>2</sub> (S. 1172). B. Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. NH<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>-Lösung unter starker Kühlung, neben Methyl-Aethylolamin (S. 645) (KNORR, MATTHES, B. 31, 1071). — Dickflüssiges Oel. Kp<sub>747</sub>: 246—248° (i. D.). D<sup>20</sup>: 1,0377. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4678. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Sehr wenig löslich in Aether. Besitzt nur einen schwachen Geruch. Zieht aus der Luft CO<sub>2</sub> und Wasser an. Der Dampf raucht stark an der Luft; greift Metalle und die Haut stark an. HgCl<sub>2</sub> fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen, schon bei geringem Erwärmen ziegelrothen, Phosphormolybdänsäure einen gelben, Tanninlösung einen weissen und Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1:10000 sichtbar ist. Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht Methylmorpholin (s. u.) (K., A. 301, 10). — \* Chlorhydrat. Sehr hygroskopische Krystallmasse. — C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N.HAuCl<sub>4</sub>. Schief abgeschnittene Prismen aus sehr conc. wässriger Lösung. Schmelzp.: 101—102°. — \*(C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Rhomboëdrische Prismen, die bei 145° sintern und sich bei 148—150° zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

\* **1-Methylmorpholin** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON = CH<sub>3</sub>.N<CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>>O (S. 1172). B. Bei 16-stdg. Erhitzen von 26 g Methyl-diäthylolamin (s. o.) mit 130 ccn 70%iger Schwefelsäure auf 160° (KNORR, A. 301, 10; D.R.P. 95854; C. 1898 I, 813). Das Jodmethylat entsteht auch durch Erhitzen von Morpholin (s. o.) mit CH<sub>3</sub>J (K.). — Leicht bewegliche, flüchtige, farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp<sub>750</sub>: 115—116°. D<sup>20</sup>: 0,9051. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4332. Sehr beständig gegen Säuren und Basen. Jodwasserstoffsäure führt bei 240° in Morpholin über. — \*(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Blassrothe Nadeln. Zersetzt sich bei 199°. In Wasser sehr leicht löslich. — \*C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Derbe Prismen. Schmelzp.: 183°. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrat C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. In Alkohol und Aether fast unlöslich.

\* **Jodmethylat** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ONJ = J.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>>O (S. 1172). Nadeln aus Alkohol, die, rasch erhitzt, gegen 246° schmelzen (KNORR, MATTHES, B. 32, 738). Durch Eindampfen der wässrigen Lösung des Hydroxyds entsteht der Vinyläther des Dimethyläthylolamins (S. 645), neben geringen Mengen Acetaldehyd und Dimethyläthylolamin.

**Aethyl-diäthylolamin** C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH)<sub>2</sub>. B. Durch Vermischen von Aethylenoxyd mit conc. Aethylaminlösung unter starker Kühlung, neben Aethyl-Aethylolamin (KNORR, SCHMIDT, B. 31, 1074) — Gelbliches Oel. Kp<sub>750</sub>: 251—252° (Faden i. D.). D<sup>20</sup>: 1,0135. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4663. Mol. Refraction: 36,37. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Riecht schwach ammoniakalisch. Zieht begierig Wasser und CO<sub>2</sub> an. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft. Greift die Haut und Metalle stark an. HgCl<sub>2</sub> giebt in der wässrigen Lösung eine weisse, in der Wärme rothbraune, Phosphormolybdänsäure eine gelbliche, krystallinische, Kaliumcadmiumjodid und Tannin eine weisse Fällung, während Kaliumwismuthjodid noch in der Verdünnung von 1:1000 einen orangerothen Niederschlag bewirkt und aus der salpetersauren Lösung der Base ein ziegelrothes Pulver vom Schmelzp.: 154—156° abscheidet. Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht Aethylmorpholin (s. u.) (K., A. 301, 14). — Chlorhydrat. Eisblumenartige Blättchen aus sehr conc.

Lösung, die an der Luft zerfliessen. —  $C_6H_{15}O_2N.HAuCl_4$ . Hellorange gelbe Prismen. Schmelzp.:  $81^\circ$  nach vorhergehendem Sintern. Leicht löslich in heissem Wasser. —  $(C_6H_{15}O_2N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Orange gelbe, flache, rhombische Prismen oder radial-faserige, seideglänzende Nadelchen aus conc. wässriger Lösung. Schmilzt wasserhaltig bei  $49-50^\circ$ , wasserfrei bei  $108-110^\circ$ . Sehr hygroskopisch. — Pikrat  $C_6H_{15}O_2N.C_6H_5O_7N_3$ . Citronengelbe, büschelförmige Nadeln bezw. kurze, durchsichtige Prismen oder Tafeln aus conc. Lösung. Schmelzp.:  $100-101^\circ$ .

**1-Aethylmorpholin**  $C_6H_{13}ON = C_2H_5N \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle O$ . *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Aethyl-diäthylolamin mit 5 Thln. 70%iger Schwefelsäure auf  $160^\circ$  (KNORR, *A.* 301, 14; D.R.P. 95854; *C.* 1898 I, 813. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch.  $Kp_{750}^0$ :  $138-139^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8996.  $n_D^{20}$ : 1,4410. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. —  $C_6H_{13}ON.HCl + H_2O$ . Zerfliesslich. —  $(C_6H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange, orange gelbe Nadeln. In Alkohol schwer löslich. Schmelzp.:  $197-198^\circ$ . —  $C_6H_{13}ON.HCl.AuCl_3 + H_2O$ . Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes:  $86-89^\circ$ , des wasserfreien:  $125^\circ$ . — Pikrat  $C_6H_{13}ON.C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $189-190^\circ$ .

**Aethylmorpholinmethylhydroxyd**  $C_7H_{17}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} N(OH) \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle O$ . *B.* Aus seinem Jodid mit Silberoxyd (KNORR, *A.* 301, 17). — Oel. Zersetzt sich unter Aldehydabspaltung. — Jodid  $C_7H_{16}ONJ$ . *B.* Aus Methylmorpholin und  $C_2H_5J$  oder aus Aethylmorpholin und  $CH_3J$ . Sehr hygroskopisch. Schmelzp.:  $164-166^\circ$ .

**Aethyl-Diäthylolaminjodäthylat**  $C_8H_{20}O_2NJ = (HO.CH_2.CH_2)_2N(C_2H_5)_2.J$ . Glänzende Schuppen. Schmelzp.:  $212-214^\circ$  (KNORR, SCHMIDT, *B.* 31, 1076).

\***Azoäthylalkohol (Triäthylolamin)**  $C_6H_{15}O_3N = N(CH_2.CH_2.OH)_3$  (*S.* 1172). *B.* Siehe Aethylolamin (*S.* 644) (KNORR, *B.* 30, 918). Das Chlorhydrat entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf 2-Chloräthylalkohol (*S.* 78) (CHANCEL, *C. r.* 128, 314). — Zähflüssiges Oel.  $Kp_{150}^0$ :  $277-279^\circ$ . Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.  $D^{20}$ : 1,1242. Starke, einsäurige Base, die an der Luft  $CO_2$  und Wasser anzieht und sich allmählich dunkel färbt. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Löslich in  $CHCl_3$ , schwer in Ligroin, Benzol und Aether. Aus seiner wässrigen Lösung wird es von KOH als Kaliumsalz (feine Nadeln) abgeschieden. Mol. Refraction:  $M_{Na} = 38,00$ ;  $M_{\alpha} = 37,82$ . Mol. Dispersion:  $M_{\gamma} - M_{\alpha} = 1,07$  (K., *B.* 30, 1492). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht Oxäthylmorpholin (s. u.) (K., *A.* 301, 9). —  $C_6H_{15}O_3N.HCl$ . Derbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.:  $177^\circ$ . —  $C_6H_{15}O_3N.H_3PtCl_6$ . Säulen aus Weingeist. Schmelzp.: ca.  $118-119^\circ$ . —  $C_6H_{15}O_3N.HAuCl_4 + H_2O$ . Viersseitige Blättchen. Schmelzp. (der wasserfreien Substanz): ca.  $77-78^\circ$ . — Pikrat  $C_6H_{15}O_3N.C_6H_5O_7N_3$ . Goldgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt:  $126-127^\circ$ .

**1-Oxyäthylmorpholin**  $C_6H_{13}O_2N = HO.CH_2.CH_2N \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle O$ . *B.* Aus Morpholin (*S.* 647) und Aethylenoxyd (*S.* 114) oder durch Erhitzen von Triäthylolamin (s. o.) mit Schwefelsäure (KNORR, *A.* 301, 9; D.R.P. 95854; *C.* 1898 I, 813). — Dickflüssiges Oel.  $Kp_{740}^0$ :  $226-227^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.  $n_D^{20}$ : 1,4780.

\***Thioäthylamin**  $C_4H_{12}N_2S = S(CH_2.CH_2.NH_2)_2$  (*S.* 1172). *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in Vinylamin (*S.* 617) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 2497).

\***Aminoäthylmercaptan, 1-Aminoäthanthiol(2)**  $C_2H_5NS = NH_2.CH_2.CH_2.SH$  (*S.* 1173, *Z.* 23 v. o.). *B.* Durch  $2\frac{1}{4}$  stdg. Erhitzen von  $\mu$ -Mercaptothiazolin (Hptw. Bd. I, *S.* 1262) mit rauchender Salzsäure auf  $155^\circ$ , neben  $H_2S$  und  $CO_2$  (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2837).

**Methylsulfonylamin**  $C_3H_7O_2NS = CH_3SO_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Entsteht neben Bismethylsulfonylamin (s. u.) beim Eindampfen von Methylchloräthylsulfon (*S.* 131) mit überschüssigem Ammoniak (WALTER, *B.* 27, 3047). Man löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, filtrirt und fällt durch absoluten Alkohol das Hydrochlorid der Imidbase. Das Filtrat davon wird eingeeengt, vom auskrystallisirten  $NH_4Cl$  abfiltrirt und durch absoluten Alkohol salzsaures Methylsulfonylamin gefällt. —  $(C_3H_7O_2NS.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln. Schmelzp.:  $220-221^\circ$  (unter Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**Bismethylsulfonylamin**  $C_6H_{15}O_4NS_2 = (CH_3SO_2.CH_2.CH_2)_2NH$ . *B.* Siehe oben Methylsulfonylamin (WALTER, *B.* 27, 3048). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{15}O_4NS_2.HCl$ . Nadelchen und silberglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $202-203^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. —  $(C_6H_{15}O_4NS_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orange-

rothe Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

\* $\mu$ -Methylthiazolin  $C_4H_7NS = \begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ | \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$  (S. 1173). *B.* Entsteht beim Kochen

von 9 g Thioacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1243) mit 50 ccm 1,2-Dibromäthan (PINKUS, *B.* 26, 1083). Aus 4 g Thioacetamid und 10 g bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Bromäthylamin (S. 601) bei 90° (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2610). Man löst das Product in Wasser und destillirt mit Natronlauge.

S. 1173, Z. 28 v. o. statt: „ $CH_2(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-)_2$ “ lies: „ $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-)_2$ “.

S. 1173, Z. 31 v. o. statt: „Aminomercaptanessigsäure“ lies: „Aminomercaptan und Essigsäure“.

### 3. \* Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ (S. 1173—1176).

#### 1) \* Derivate des Normalpropylalkohols (S. 1173—1174).

\* $\gamma$ -Oxypropylamin, 1-Aminopropanol(3)  $C_3H_8ON = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1173). *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von *p*-Toluolsulfontrimethylenimid (Spl. zu Bd. II, S. 132) mit 25%iger Schwefelsäure auf 170—180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2031). — \*Pt-Salz. Schmelzp.: 199°. — Pikrat  $C_3H_8ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Thiopropylamin  $C_3H_8N_2S = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$ . *B.* Beim Kochen von Diphtaliminopropylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit conc. Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Oel.  $K_{p753}$ : 247—248°.

Diaminodipropylsulfoxyd  $C_6H_{16}ON_2S = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Kochen von 5 g Diphtaliminopropylsulfoxyd (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit 70 ccm Salzsäure (von 20%) (LEHMANN, *B.* 27, 2175). —  $C_6H_{16}ON_2S \cdot 2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol).

Diaminodipropylsulfon  $C_6H_{16}O_2N_2S = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$ . *B.* Entsteht neben Phtalsäure beim Kochen von Propylsulfondiphtalamidsäure (Hptw. Bd. II, S. 1796) mit Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2176). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206°. — Pikrat  $C_6H_{16}O_2N_2S \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°.

\*Dipropylamino- $\gamma$ -Disulfid  $C_6H_{16}N_2S_2 = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-)_2$  (S. 1174). *B.* Entsteht neben Phtalsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von Diphtaliminopropylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 1803) mit conc. Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2172).

#### 2) \* Derivate des Isopropylalkohols (S. 1174—1176).

Aminoisopropylacetat,  $\beta$ -Acetoxypopylamin  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Eindampfen von  $\beta$ -u-Dimethyloxazoln (Spl. zu Bd. I, S. 1239) mit Salzsäure (UEDINCK, *B.* 32, 976). —  $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$ .  $PtCl_4$ . Schüppchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 207—209° (unter Zersetzung).

S. 1175, Z. 4 v. u. statt: „ $OH \cdot CH(CH_2Cl)_2$ “ lies: „ $OH \cdot CH(CH_2Cl)_2$ “.

Aminopropyl- $\beta$ -Mercaptan, 1-Aminopropanthiol(2)  $C_3H_7NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot SH$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -u-Mercaptomethylthiazolin (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 150° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2838). —  $C_3H_7NS \cdot HCl$ . Wasserklare, rhombische oder quadratische Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 87—88°. — Pikrat  $C_3H_7NS \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Spitze, derbe, rhombische Tafeln oder Pyramiden aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 143—144° unter Zersetzung.

Diaminodipropyl- $\beta$ -Disulfid  $C_6H_{16}N_2S_2 = [NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot S-]_2$ . *B.* Durch Oxydation des salzsauren Aminopropyl- $\beta$ -Mercaptan (s. o.) mit Jodjodkalium (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2839). — Aminartig riechende, in Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösliche Flüssigkeit. —  $C_6H_{16}N_2S_2 \cdot 2HCl$ . Krystallmehl aus 96%igem Alkohol. Sintert von 209° an und schmilzt bei 213—214°. — Pikrat  $C_6H_{16}N_2S_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ . Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 162—163°.

\* $\mu$ - $\beta$ -Mercaptomethylthiazolin  $C_4H_7NS_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH-S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \rangle C \cdot SH$  (S. 1176). *B.* Man

vermischt 1-Aminopropylen (S. 617) mit  $CS_2$ , beide in gekühlter, ätherischer Lösung, verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbade (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* 29, 2749). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 95—97°; 88—90°.

### 3a. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ .

#### 1) 1-Aminobutanol(2), $\beta$ -Oxybutylamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ .

$\beta$ -Aethoxybutylamin  $C_6H_{15}ON = C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin (s. u.) bei 3-stdg. Erhitzen auf 140° von 15 g 1-Chlor-2-Aethoxy-

butan (S. 111) mit 75 ccm, bei 15° mit Ammoniak gesättigtem Alkohol (BOOKMAN, B. 28, 3112). Man trennt die Körper durch fractionirte Destillation. — Flüssig. Kp: 139—141°. D<sup>16</sup>: 0,8505. Etwas löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht 2-Chlorbutylamin (S. 606). — Pikrat C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 156° (B.); 142° (LUCHMANN, B. 29, 1426 Anm.).

**Di-β-Aethoxybutylamin** C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N = [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH. B. Entsteht neben β-Aethoxybutylamin (s. d.) beim Erhitzen von 1-Chlor-2-Aethoxybutan mit alkoholischem Ammoniak (BOOKMAN, B. 28, 3117). — Flüssig. Kp: 230°. D<sup>16</sup>: 0,87. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht Dibrombutylamin, das beim Destilliren mit conc. Kalilauge Dicrotylamin C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N (S. 619) liefert. — C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Feine, orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°. — Pikrat. Schmelzp.: 83—85°.

Nitrosoderivat C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N.NO. Oel. Kp: 259° (BOOKMAN).

2) **1-Aminobutanol(3), γ-Oxybutylamin** CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.

γ-Aethoxybutylamin C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. B. Entsteht neben Butylamin bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in das Gemisch aus 15 g γ-Chlorbutyronitril und 300 ccm absolutem Alkohol (BOOKMAN, B. 28, 3119). Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 15 g β-Aethoxybutyronitril in 400 ccm absolutem Alkohol (LUCHMANN, B. 29, 1425). — Flüssig. Kp: 148°. D<sup>16</sup>: 0,8468. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entsteht 3-Chlorbutylamin (S. 607). — (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190°. Orangefarbener Niederschlag (aus alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 192° (unter Zersetzung). — Oxalat. Schmelzp.: 198—200°.

3) **1-Aminobutanol(4), δ-Oxybutylamin** CH<sub>3</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.

δ-Methoxybutylamin C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ON = CH<sub>3</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>. B. Durch Reduction von γ-Methoxybutyronitril mit Methylalkohol und Natrium (SCHLINCK, B. 32, 948). — Wasserhelles Oel von penetranter, schweissartigem Geruch, das an der Luft unter Anziehung von Wasser und CO<sub>2</sub> erstarrt. Kp: 142—145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Nebel. — Chlorhydrat. Aeusserst hygroskopische, kristallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol. — (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Goldgelbe Blättchen, die sich von ca. 175° ab zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

#### 4. \* Derivate der Amylalkohole C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O (S. 1176).

**Aminodiäthylcarbinol, 2-Aminopentanol(3)** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Reduction von salzsaurem Aminodiäthylketon oder (besser) Isonitrosodiäthylketon mit Natriumamalgam (neben Diäthylketon und Ammoniak) (JÄNICKE, B. 32, 1099). — Oel. Kp: 169—173°. D<sup>25</sup>: 0,9289. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol; fast unlöslich in Aether. — (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 154°.

#### 5. \* Derivate der Alkohole C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O (S. 1176—1177).

1) **\*Aminomethylisobutylcarbinol, 2-Methyl-2-Aminopentanol(4) (Diacetonalkamin)** C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub> (S. 1176). B. Man versetzt die Lösung von freiem Diacetonamin (aus 50 g Diacetonamindioxalat) in 400 ccm Wasser mit 2%igem Natriumamalgam (enthaltend 6 At.-Gew. Natrium) und neutralisirt nach 2 Tagen mit Salzsäure (KAHAN, B. 30, 1318). Durch Reduction von Diacetonhydroxylamin mit der 6-fachen Menge 2½%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 1378). — Gibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure 4-Chlor- bzw. Brom-2-Amino-2-Methylpentan (S. 612). Condensirt sich mit Senfölen zu Oxyhexylthioharnstoffen, die leicht in Penthiazolinderivate überführbar sind.

2) **Oxy-β-Isohexylamin** C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH<sub>2</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>. B. Entsteht neben β-Isohexylamin (S. 612) und der Base C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N bei der Reduction von Mesityloxim mit Natrium (+ absolutem Alkohol) (KERP, A. 290, 151). — Flüssig. Kp: 171—174°. Etwas löslich in Wasser. — Oxalat (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°.

3) **2-Amino-2,3-Dimethylbutanol(3)** C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>).C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei der Reduction der Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> aus Tetramethyläthylen + N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (DEMIANOW, C. 1899 I, 1064). — Pseudomonokline Krystalle. Schmelzp.: 10°. Kp<sub>254</sub>: 160—161°. D<sub>4</sub>: 0,9025.

#### 6. \* Derivate der Nonylalkohole (S. 1177).

Triacetonalkadiamin C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> siehe S. 502.

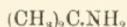
A α. Derivate der Alkohole C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O.

I. Derivat des Alkohols C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O.

1-Aminocyclohexanol(4) C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON = NH<sub>2</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{matrix}$  > CH.OH. — (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON. HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Citronengelbe Täfelchen (aus Alkohol) (NOYES, BALLARD, B. 27, 1450).

2. Derivate der Alkohole C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O.

1) 6-Amino-2,6-Dimethyl-Hepten(1)-ol(4) C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON = CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.C(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dimethylderivat C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON = CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.C[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Schütteln des Jodmethylats des N-Methyltriäcetonalkamins (S. 501) in wässriger Lösung mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung (Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING, D.R.P. 96 657; C. 1898 II, 157). — Dickes Oel. Kp: 204—208°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht durch Methylierung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Abspaltung von Trimethylamin in Dimethylheptadienol (S. 87) über.



2) Aminoalkohol C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON aus Campherphoron  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH.CH.OH} \\ \text{CH}_2\text{---CH.CH}_2 \end{matrix}$  (vgl. HARRIES, MATFUS, B. 32, 1345). B. Aus Oxaminodihydrocampherphoron durch Reduction mit Natrium in Alkohol (KERF, A. 290, 145). — Oxalat (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Krystalle.

B. \* Aminoderivate der Glykole C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O<sub>2</sub> (S. 1177).

2. \* Derivate der Glykole C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (S. 1177).

1) \* Derivate des Propylenglykols CH<sub>3</sub>CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH (S. 1177).

γ-Amino-αβ-Propylenglykol, 1-Aminopropandiol(2,3) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N = H<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. B. Durch längeres Kochen von Acetyl-βγ-Dibrompropylamin mit Wasser (CHIARI, M. 19, 576). — Darst. Durch Vermischen von 1 Thl. Glycid (S. 117) mit 100 Thl. 25%iger Ammoniaklösung (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 752). — Sehr zähflüssiges Oel von schwach basischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Kp<sub>325</sub>: 238—239. Kp<sub>739</sub>: 264—265° (nicht völlig unzersetzt). D<sub>20</sub>: 1,1752. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,49. Zieht aus der Luft Wasser und CO<sub>2</sub> an. Durch HNO<sub>3</sub> entsteht Glycerin. — (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: ca. 69—74°. — Pikrolonat C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Concentrisch gruppirte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 219—220° unter Zersetzung.

γ-Methylamino-αβ-Propylenglykol C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. B. Durch Eintropfen von Glycid (S. 117) in Methylaminlösung (S. 596) unter Kühlung, neben β-Methylamino-αγ-Propandiol (S. 652) und neben Bispropandiolmethylamin (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 754). — Oel. Kp<sub>746</sub>: 239—241°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol. Nimmt aus der Luft Wasser und CO<sub>2</sub> auf. — Pikrolonat C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Orange Prismen aus Alkohol. Schmelzp. (nach vorhergehendem Sintern): 212°. Schwer löslich.

γ-Methylnitramino-αβ-Propylenglykol, Dioxypropylmethylnitramin C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.N(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. B. Bei allmählichem Versetzen unter Abkühlen von 5 g Methylnitramin (S. 618), vertheilt in 25 g Wasser, mit der Lösung von 4,5 g KMnO<sub>4</sub> in 450 cm Wasser (UMBROVE, FRANCHIMONT, R. 15, 203). — Liefert ein bei 102° schmelzendes Dibenzoat C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das aus Aether in Nadeln krystallisirt.

\*γ-Dimethylamino-αβ-Propylenglykol (Dimethylpropylglykolin) C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH (S. 1177). B. Aus Glycid (S. 117) und 33%iger Dimethylaminlösung (S. 598) unter starker Kühlung (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 756). — Kp<sub>749</sub>: 220° (i. D.). — Pikrolonat. Hellgelbe, kugelige Krystallaggregate aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 160° unter Zersetzung.

Jodmethylat (Trimethylglycerammoniumjodid) C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NJ = CH<sub>3</sub>J.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. Glänzende, radial angeordnete Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133—134° (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 756).

γ-Aethylamino-αβ-Propylenglykol C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>(OH). B. Bei der Einwirkung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J auf das γ-Amino-αβ-Propylenglykol (CHIARI, M. 19,

579). Aus Glycid (S. 117) und gekühlter Aethylaminlösung (S. 600) (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 757). — Farblose, dickliche Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 141—142° (Ch.).  $Kp_{750}$ : 244—247° (Kn.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — Pikrolonat. Hellgelbe Krystallmasse aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 237°.

**Essigsäureester**  $C_6H_{17}O_4N = C_2H_5.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5O).CH_2(O.C_2H_5O)$ . B. Beim Eintragen des Aethylaminpropylen glykols in die 3-fache Menge Essigsäureanhydrid (CHIARI, M. 19, 581). — Farblose, geruchlose Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 189—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol.

\*  $\gamma$ -Diäthylamino- $\alpha\beta$ -Propylen glykol (Diäthylpropyl glykolin)  $C_7H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$  (S. 1177). B. Aus Diäthylamin (S. 602) und feuchtem Glycid (S. 117) (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 757). — Pikrolonat. Glänzende, tief orange-gelbe, concentrisch angeordnete Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt.: 116—118°.

**Diepiperidinamid**  $C_6H_{14}O_2N_2 = O < \begin{matrix} CH_2.CH(CH_2.NH_2) \\ CH(CH_2.NH_2).CH_2 \end{matrix} > O$  (?). B. Man erhitzt Diepiperchlorhydrin (S. 115) mit conc. Ammoniak einige Stunden auf 115—120° (STRÖHR, J. pr. [2] 55, 248). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol).  $Kp$ : 255—256° (nicht ganz unzersetzt). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, sehr wenig in Aether. Zieht  $CO_2$  an. —  $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. —  $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl + 4HgCl_2$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ . Glänzende, hellgelbe, monokline (Fock, J. pr. [2] 55, 90) Prismen. Krystallisirt aus conc. Lösungen mit  $1H_2O$  in Täfelchen. — Pikrat  $C_6H_{14}O_2N_2.2C_6H_5O_7N_3$ . Dünne Blättchen. Schmelzpt.: 260—261° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dibenzoylderivat s. *Spl. xu Bd. II, S. 1176*.

## 2) Derivate des Trimethylenglykols $HO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ .

**$\beta$ -Amino- $\alpha\gamma$ -Propylen glykol, 2-Amino-Propandiol (1,3)**  $C_3H_7O_2N = (OH.CH_2)_2.CH.NH_2$ . B. Neben etwas Isopropylamin und  $NH_3$ , bei der Reduction von Dioxycetoxim (S. 101) mit Natriumamalgam und Aluminiumsulfat (PILORY, RUFF, B. 30, 1665, 2061). Aeusserst hygroskopisch. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, Pikrat, Pt- und Au-Salz auch in Alkohol. —  $C_3H_7O_2N.HCl$ . Nadeln oder spitze Blättchen aus Alkohol. Schmelzpt.: 95—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. —  $(C_3H_7O_2N)_2.H_2SO_4$ . Derbe Blättchen aus absolutem Alkohol. — Oxalat  $(C_3H_7O_2N)_2.C_2H_2O_4$ . Schillernde Blättchen aus Alkohol. Schmelzpt.: 200° unter Zersetzung.

**$\beta$ -Methylamino- $\alpha\gamma$ -Propandiol?**  $C_4H_{11}O_2N = CH_3(OH).CH[NH(CH_3)].CH_2.OH$ ? B. Entsteht, neben viel  $\gamma$ -Methylamino- $\alpha\beta$ -Propylen glykol, durch Eintropfen von Glycid (S. 117) in gekühlte Methylaminlösung (S. 596) (L. u. Ed. KNORR, B. 32, 755). — Pikrolonat  $C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8O_5N_4$ . Schmelzpt.: 145°.

## 3. Derivat des 2-Methyl-Propandiols (1,3) $C_4H_{10}O_2 = (HO.CH_2)_2CH.CH_3$ .

**Tertiäres Isobutylglykolamin, 2-Methyl-2-Amino-Propandiol (1,3)**  $C_4H_{11}O_2N = (HO.CH_2)_2C(CH_3).NH_2$ . B. Bei der Reduction von 2 Nitro-2-Methylpropandiol (1,3) (S. 90) mit  $Sn + HCl$  (PILORY, RUFF, B. 30, 2067). — Krystallinische, äusserst hygroskopische Masse, die nicht ganz wasserfrei erhalten werden konnte. Schmelzpt.: 60—95°.  $Kp_{16.5}$ : 154°. Löst  $Cu(OH)_2$  und  $Ag_2O$  (aus letzterer Lösung scheidet sich bald  $Ag$  ab), sowie in geringer Menge  $AgCl$ . FEHLING'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. —  $C_4H_{11}O_2N.HCl$ . Prismatische Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzpt.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr hygroskopisch. —  $(C_4H_{11}O_2N)_2.H_2SO_4$ . Lange, scharf zugespitzte Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 225°. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Sehr hygroskopisch. — Oxalat  $(C_4H_{11}O_2N)_2.C_2H_2O_4$ . Flache, rhombische Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 215°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Nicht hygroskopisch.

## C. Aminoderivate der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

**Tertiäres Isobutylglycerylamin, 2-Methylol-2-Amino-Propandiol (1,3)**  $C_4H_{11}O_3N = (HO.CH_2)_2C.NH_2$ . B. Bei der Reduction von Nitroisobutylglycerin (S. 99) mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder mit  $Sn + HCl$  (PILORY, RUFF, B. 30, 1665, 2062). — Sehr lange, derbe Spiesse bezw. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aceton [unter Zersetzung(?)], sehr wenig in Aether. Auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. Löst  $Pb(OH)_2$ ,  $Ag_2O$  und  $Cu(OH)_2$ , jedoch nicht  $Al(OH)_3$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht. —  $C_4H_{11}O_3N.HCl$ .

Stark lichtbrechende, sechsseitige Blättchen oder dicke Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 149°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. —  $C_4H_{11}O_3N.HJ + \frac{1}{2}C_2H_5.OH$ . Stark lichtbrechende, oktaëderartige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 105°; der alkoholfreien Substanz 188—189°. —  $(C_4H_{11}O_3N)_2.H_2SO_4$ . Sechsheitige Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absolutem Alkohol. — Oxalat  $(C_4H_{11}O_3N)_2.C_2H_2O_4$ . Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 188°.

**Chlorhydrat des Triacetylderivats**  $C_{10}H_{15}O_6NCl = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH_2.HCl$ . *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem tertiären Isobutylglycerylamin mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbade, neben der leichter löslichen Tetraacetylverbindung (s. u.) (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2065). — Nadeln oder rhombische Prismen aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether. Schmelzp.: 132—133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroin. Liefert bei der Einwirkung von  $NaNO_3$  ein in Wasser schwer lösliches Oel, welches bei der Destillation im Vacuum in Diacetylisobutylglycerinhydrat übergeht.

**Tetraacetylderivat**  $C_{12}H_{19}O_7N = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH.COCH_3$ . *B.* Siehe die Triacetylverbindung (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2066). — Derbe, breite Nadeln aus Wasser bzw. sehr feine Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

## Anhang. Hydroxylaminderivate der Alkohole.

**Tertiäres Isobutylglykol- $\beta$ -Hydroxylamin, 2-Methyl-2-Hydroxylamino-Propan diol(1,3)**  $C_4H_{11}O_3N = (HO.H_2C)_2C.(CH_3).NH.OH$ . *B.* Aus 2-Nitro-2-Methylpropan diol(1,3) (S. 90) durch Reduction mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2058). — Flache, an den Enden zugeschärfte Prismen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 122—123° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmeckt süß. Reagirt alkalisch. Wird von  $HgO$  zu Acetylcarbinoloxim  $OH.CH_2.C:(N.OH)CH_3$  oxydirt. — Oxalat  $(C_4H_{13}O_3N)_2.C_2H_2O_4$ . Derbe, quadratische Säulen aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Aether und Benzol. Sehr hygroskopisch. — Pikrat  $C_4H_{11}O_3N.C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln aus Alkohol + Ligroin. Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Tertiäres Isobutylglyceryl- $\beta$ -Hydroxylamin, 2-Methylol-2-Hydroxylamino-Propan diol(1,3)**  $C_4H_{11}O_4N = (OH.CH_2)_3C.NH(OH)$ . *B.* Bei der Reduction von tertiärem Nitroisobutylglycerin (S. 99) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1658). — Spitze Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether. Schmeckt süßlich. Reagirt alkalisch. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Wird in alkoholischer Lösung von Benzolsulfocchlorid grünblau, in wässriger von  $FeCl_3$  erst braun, dann vorübergehend blau gefärbt. Giebt bei Oxydation mit  $HgO$  das Oxim des Dioxyacetons  $(OH.CH_2)_3C:N.OH$ , neben Formaldehyd. — Oxalat  $(C_4H_{11}O_4N)_2.C_2H_2O_4$ . Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 141° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aethyl- und Methyl-Alkohol. — Pikrat  $C_4H_{11}O_4N.C_6H_3O_7N_3$ . Prismen. Schmelzp.: 113—114°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigester, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Triacetat**  $C_{10}H_{17}O_7N = (CH_3.CO.O.CH_2)_3C.NH.OH$ . *B.* Durch Reduction des tertiären Triacetylnitroisobutylglycerins mit Aluminiumamalgam und Wasser (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 222). — Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  entsteht Nitrosotriacetylisobutylglycerin. — Oxalat  $C_{10}H_{17}O_7N.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln aus Essigester. Schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Essigester.

**Tertiäres Nitroisobutylglyceryl- $\beta$ -Hydroxylamin**  $C_4H_{10}O_5N_2 = (CH_2.OH)_3C.N(N).OH$ . *B.* Aus tertiärem Isobutylglyceryl- $\beta$ -Hydroxylamin,  $NaNO_2$  und Salzsäure unter guter Kühlung (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1660). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methyl- und warmem Aethyl-Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Aether. Starke Säure. Reducirt FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction. —  $(C_4H_9O_5N_2)_2.Pb$ . Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei etwa 195°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Tertiärer Nitrosoisobutylglyceryl- $\beta$ -Hydroxylaminmethyläther  $C_5H_{13}O_5N_2 = (OH \cdot CH_2)_3C \cdot N(NO)(OCH_3)$ . *B.* Man neutralisirt die wässrige Lösung der Nitrosoverbindung mit  $K_2CO_3$ , fügt  $AgNO_3$  und  $CH_3J$  hinzu und schüttelt (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1661). — Säulen oder zugespitzte Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158—160°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Aether.

### XXXVIII. \* Aminosäuren (S. 1177—1216).

#### A. \* Aminosulfonsäuren (S. 1177—1182).

*Alkylierte Sulfamide siehe bei den entsprechenden Aminen, z. B. Dimethylsulfamid  $SO_2(NH \cdot CH_3)_2$  bei Methylamin  $NH_2 \cdot CH_3$ .*

#### 1. \* Derivate der Sulfaminsäure $NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ (S. 1177—1178).

Dipropylsulfaminsäure  $C_6H_{15}O_3NS = (C_3H_7)_2N \cdot SO_3H$ . *B.* Aus  $\beta\beta$ -Dipropylhydroxylamin (S. 616) und 33%iger  $NaHSO_3$ -Lösung (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* 33, 160). — Krystallmasse aus Benzol + Ligroin. Schmelzp.: 135°.

1a. Aminomethandisulfonsäure  $CH_5O_2NS_2 = NH_2 \cdot CH(SO_3H)_2$ . *B.* Das saure Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von 100 g Cyankalium (von 99%) in der mit  $SO_2$  gesättigten Lösung von 150 g KOH in 600 g Wasser (v. PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2376; D.R.P. 79 885; *B.* 28 Ref., 522). Man erwärmt unter jeweiligem vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang auf 100° und fällt dann das Salz durch conc. Salzsäure. — Das Kaliumsalz liefert mit salpetriger Säure diazomethandisulfonsaures Kalium (Spl. zu Bd. I, S. 1491). —  $K \cdot CH_3O_2NS_2$ . Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCN,  $HKSO_3$  und  $SO_2$ . —  $K_2 \cdot CH_3O_2NS_2 + H_2O$ . Rhomboëder oder feine Nadeln (aus heissem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

#### 2. \* Taurin, 1-Aminoäthansulfonsäure (2) $C_2H_7O_3NS = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (S. 1178—1181).

\* Anhydrotaurin, Aethansulfonimid  $C_2H_5O_2NS = NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2$  (S. 1180). *B.*

Durch Einwirkung von Ammoniak auf 1,2-Aethandisulfonchlorid (S. 137) (KÖHLER, *Ann.* 19, 744). — Kleine, farblose Nadeln. Schmelzp.: 88°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Aether.

\* Taurocholsäure  $C_{26}H_{45}O_7NS$  (S. 1180). Darstellung nach RICHTER, *J. Th.* 1895, 320.

#### 3. \* Sulfonderivate der Aminopropane (S. 1181—1182).

1)  $\beta$ -Methyltaurin, 1-Aminopropansulfonsäure (2)  $C_3H_7O_3NS = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 1181). *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, bis zur Lösung, von 1,5 g  $\mu\beta$ -Dimethylthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49), gelöst in HCl-haltigem Wasser, mit 150 ccm Bromwasser (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2611). Beim Eindampfen einer mit  $SO_2$  übersättigten 1-Aminopropenlösung (S. 617) (GABRIEL, HIRSCH, *B.* 29, 2750).

2) 1-Aminopropansulfonsäure (3)  $C_3H_7O_3NS = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Entsteht neben Benzaminopropansulfonsäure (3) beim Versetzen einer salzsauren Lösung von  $\mu$ -Phenylpenthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1293) mit Bromwasser (PINKUS, *B.* 26, 1079). Man verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol, hierbei bleibt Aminopropansulfonsäure ungelöst. — Feine Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: oberhalb 280°.

1-Methylaminopropansulfonsäure (3)  $C_4H_{11}O_3NS = NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von  $\mu$ -Phenylpenthiazolin-Jodmethylat (PINKUS, *B.* 26, 1080). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 210—212°.

3a. 1-Aminobutansulfonsäure (2),  $\beta$ -Aethyltaurin  $C_4H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von Bromwasser in die Lösung von  $\mu\beta$ -Mercaptoäthylthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 49) in heissem Wasser (BOOKMAN, *B.* 28, 3117). — Krystalle. Zersetzt sich bei 285°. Unlöslich in Alkohol.

**5. 2-Amino-2-Methylpentansulfonsäure (4), Aminohexansulfonsäure**  $C_6H_{15}O_3NS$  =  $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(CH_3).SO_3H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die heisse, wässrige Suspension von  $\mu$ -Mercapto- $\alpha, \alpha, \gamma$ -Trimethylpentiazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 51) (KAHAN, *B.* 30, 1322). — Kryställchen aus Alkohol + Aether. Schmilzt noch nicht bei  $310^\circ$ , färbt sich jedoch schon vorher dunkel.

### B. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (S. 1182—1205).

Methoden zur Isolirung der Aminosäuren (bezw. ihrer Amide) aus Pflanzensäften und zu ihrer quantitativen Bestimmung: E. SCHULZE, *H.* 24, 24.

**2. \* Aminoessigsäure, Glykokoll**  $C_2H_5O_2N = NH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 1183—1194). *V.* Im Zuckerrohr (SHOREY, *C.* 1898 I, 61; *Am. Soc.* 20, 133). Ueber Glykokoll als intermediäres Stoffwechselproduct vgl.: WIENER, *A. Pth.* 40, 313. — *B.* Aus dem Einwirkungsproduct von Chloressigsäure auf Hexamethylenamin (S. 642) durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (BOURCET, *Bl.* [3] 19, 1005). Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit verdünnter Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 60). Bei 4-stdg. Erhitzen auf  $150^\circ$  von 3 g Thiouramil (Spl. zu Bd. I, S. 1376) mit 60 g Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, *ACH.* A. 288, 163). Bei der Zersetzung des Fibrinogens, des Fibrins, des Serumglobulins, Hämoglobins und der Heteroalbumose durch Erhitzen mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* 28, 187). — *Darst.*:  $CH_2(OH).CN$  (von 30—40%), dargestellt aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure, wird mit dem 5fachen Vol. Ammoniak (von 30%) versetzt und nach 12-stdg. Stehen, in der Kälte, durch Barytwasser verseift (ESCHWEILER, *A.* 278, 237).

Glykokoll reagirt sauer gegen Poirrier-Blau, neutral gegen Phenolphthalein und Helianthin (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* 130, 37). Durch Eintragen bei  $-10^\circ$  in  $NOCl$  und Stehenlassen entsteht Chloressigsäure (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 491). Glykokoll giebt, mit Oxalester und Alkali geschüttelt, Oxamidessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1369) (KEPP, UNGER, *B.* 30, 579).

\* Quecksilberglykokoll  $C_2H_4O_2N.Hg = HgNH_2.CH_2$  (S. 1184, Z. 10 v. o.). Reagirt



in wässriger Lösung deutlich alkalisch. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* 32, 1360. —  $(C_2H_4O_2N)_2Ni + 2H_2O$ . Krystalle. 100 Thle. wässriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur enthalten 3,35 g wasserfreies Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (ORLOW, *C.* 1897 II, 193).

\* Aethylester  $C_4H_9O_2N = NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$  (S. 1185). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 2 g Methylaminoacetonitril  $CH_2:N.CH_2.CN$  mit 50 cem alkoholischer Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 60). — *Darst.* Man lässt eine Lösung von 10 Kilo Monochloressigsäure in 5 L. Wasser unter starkem Schütteln in 120 L. 24%iges Ammoniak (D<sup>15</sup>: 0,913) einfließen, verdampft die Lösung nach 24-stdg. Stehen, giebt 20 L. conc. Salzsäure (D: 1,19) hinzu, dampft ein bis zur eintretenden Gelbfärbung und rührt während des Abkühlens fortwährend. Die abgeschiedenen weissen Körnchen werden 12 Stunden bei  $115^\circ$  getrocknet, heiss gepulvert und nochmals bei  $115^\circ$  getrocknet. Das so erhaltene Gemisch von Glykokollchlorhydrat und  $NH_4Cl$  esterifizirt man durch einen starken Strom trocknen  $HCl$ -Gases mit 40 L. absolutem Alkohol, filtrirt noch heiss und lässt das Glykokollesterchlorhydrat (Ausbeute: 11 Kilo) krystallisiren (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* 33, 70; vgl. auch HANTZSCH, METCALF, *B.* 29, 1684). Man löst 95 g Monochloressigsäure in 100 g Wasser und der zur Sättigung nöthigen Menge  $K_2CO_3$  versetzt mit  $1\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Hexamethylenamin, verdampft im Vacuum, löst den Verdampfungsrückstand in 600 g 95%igem Alkohol und leitet Salzsäure ein (AUGER, *Bl.* [3] 21, 5).

Nitraminessigsäure  $C_2H_4O_4N_2 = CO_2H.CH_2.N_2HO_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz des Aethylesters entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung von Nitrourethanessigsäure (dargestellt durch Eintragen, unter Kühlung, von 1 Thl. Urethanessigsäure in 5 Thle. höchst conc. Salpetersäure) in absolutem Aether (HANTZSCH, METCALF, *B.* 29, 1683). Man verseift den Ester durch methylalkoholische Kalilauge, unter Kühlung. — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $103-104^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Wird durch  $FeCl_3$  roth gefärbt. Zerfällt bei  $125^\circ$  in  $CO_2$ ,  $N_2O$ , Holzgeist u. s. w. Natron und Baryt spalten  $CO_2$  und  $N_2$  ab. —  $Cu.C_2H_3O_4N_2 + 2H_2O$ . Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_2H_3O_4N_2$ . Krystallinisch. Verpufft beim Erhitzen.

**Aethylester, Nitraminessigester**  $C_4H_9O_4N_2 = CO_2(C_2H_5).CH_2.N_2HO_2$ . Im Kältemisch erstarrendes Oel. Krystalle (aus Aether). Schmelzpz.: 24—25° (HANTZSCH, METCALF). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. —  $NH_4.C_2H_7O_4N_2$ . Sehr hygroskopisch. Schmelzpz.: ca. 60° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol. Verliert leicht Ammoniak.

\***Methylglycin, Sarkosin**  $C_3H_7O_2N = CH_3.NH.CH_2.CO_2H$  (S. 1185—1186). *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl. Kaffein und 5 Thln.  $Ba(OH)_2$  einige Tage lang mit überhitzten Wasserdämpfen (PAULMANN, Privatmitth.). — Ziemlich beständig gegen kalte, alkalische Hypochloritlösung (DE CONINCK, C. r. 126, 907). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung entstehen  $CO_2$ , Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak (PAULMANN, Privatmitth.). Sarkosin addirt in wässriger Lösung bei 80—90° Aethylenoxyd zu Oxäthylmethylaminoessigsäure  $HO.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$  (E. u. L. KNORR, A. 307, 201). —  $Zn(C_3H_7O_2N)_2 + 2H_2O$ . Tafeln und Nadeln, erhalten durch Kochen von Sarkosin mit  $ZnO$  und Wasser (PAULMANN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ni(C_3H_7O_2N)_2 + 2H_2O$ . Hellgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $*C_3H_7O_2N.HCl$ . Schmelzpz.: 168—170° (P.). —  $C_3H_7O_2N.HBr$ . Lange Nadeln. Schmelzpz.: 186—187° (P.). —  $C_3H_7O_2N.HJ$ . Lange Nadeln. Schmelzpz.: 152° (P.).

\***Nitrososarkosin**  $C_3H_6O_3N_2 = CH_3.N(NO).CH_2.CO_2H$  (S. 1186). *B.* Zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar (PAULMANN, Privatmitth.). — Unbeständig. Beim Kochen des Calciumsalzes mit Kalilauge oder Salzsäure wird Sarkosin zurückgebildet. —  $Ni(C_3H_5O_3N_2)_2$ . Hellgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Dunkelblaue Prismen (P.). — Ag.Ä. Seideglänzende Nadeln.

**Nitrosarkosin**  $C_3H_6O_4N_2$ . *B.* Beim Uebergiessen von 10 g salzsaurem Sarkosin mit einem Gemisch aus 2,5 g rauchender Schwefelsäure, 2,5 g rauchender Salpetersäure und 5 g Vitriolöl (PAULMANN, Privatmitth.). Man gießt in 1 L. Wasser, neutralisirt mit  $BaCO_3$ , bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist und dampft ein. — Krystallpulver. Schmelzpunkt: 164—168°. —  $Ag.C_3H_5O_4N_2$ . Gelber Niederschlag.

**Dimethylaminoessigsäure**  $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N.CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Nitril entsteht aus 1 Mol.-Gew. wässriger Dimethylaminlösung (von 33%) und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (ESCHWEILER, A. 279, 44). — Hygroskopische Krystallmasse. —  $Cu(C_4H_9O_2N)_2 + 3H_2O$ . Tiefblaue, rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, reichlich in Alkohol.

\***Trimethylglycin, Betaïn**  $C_5H_{11}O_2N + H_2O = HO.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$  (S. 1186—1187). *V.* In der Wurzel von *Althaea officinalis* (neben Asparagin) (ORLOW, C. 1898 I, 37). In den Samen von *Lathyrus sativa* und *Lathyrus cicera* (JAHNS, Ar. 235, 156). Im Wurm-samen (von *Artemisia cina*) (JAHNS, B. 26, 1493). — *B.* Beim Erhitzen von Sarkosin mit  $CH_3J$  und Holzgeist auf 160° (PAULMANN, Privatmitth.). — Elektrisches Leitvermögen: CARRARA, ROSSI, R. A. L. [5] 6 II, 209. Affinitätsconstante: C., R., R. A. L. [5] 6 II, 222. —  $*C_5H_{11}O_2N.HCl$ . Monokline Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Weingeist). Schmelzpz.: 227—228° (unter Zersetzung) (J.). Unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol (Trennung von salzsaurem Cholin) (SCHULZE, FRANKFURT, B. 26, 2152). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, Ph. Ch. 13, 323. —  $(C_5H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$ . Hält 3  $H_2O$  (J.). Krystallisirt auch wasserfrei und mit 1  $H_2O$  (PAULMANN). —  $*C_5H_{11}O_2N.HCl.AuCl_3$ . Schmelzpz.: 230—235° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (E. FISCHER, B. 27, 167).

**Methylester-Chlorid**  $Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3.AuCl_3$ . Gelbe Krystalle. Schmelzpz.: 98° (PAULMANN, Privatmitth.).

\***Triäthylglycin, Aethylbetaïn**  $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_3N.CH_2$  (S. 1187). *B.* Beim

O.CO

Schütteln der (gut gekühlten) wässrigen Lösung von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid mit Silberoxyd (STÖRMER, PRALL, B. 30, 1508). — Nadeln aus Alkohol + Aether, die an der Luft sofort zerfliessen. —  $(C_8H_{15}O_2NCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ . Orange-gelbe, dicke Nadeln, die bei 110—112° in Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und dann zum zweiten Mal bei 205—206° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $*C_8H_{15}O_2NCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpz.: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, fast unlöslich in Aether.

S. 1187, Z. 1 v. u. statt: „ $C_{10}H_{22}NCl^u$  lies: „ $C_{10}H_{22}O_2NCl^u$ “.

**Oxäthylmethylaminoessigsäure, Oxäthylsarkosin**  $C_5H_{11}O_3N = HO.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus Sarkosin und Aethylenoxyd in wässriger Lösung bei 80° bis 90° (E. u. L. KNORR, A. 307, 201). — Nadeln. Schmelzpz.: 132—133°. Zerfliesst sofort an feuchter Luft; reagirt neutral. —  $(C_5H_{10}O_3N)_2Cu$ . Ultramarinblaue, tafelförmige Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

**Anhydrid, 1-Methyl-3-Morpholon** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.N <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle$  O. *B.* Aus Oxäthylsarkosin durch Destillation (E. u. L. KNORR). — Leicht bewegliches Oel von stark alkalischer Reaction und schwachem, pyridinähnlichem Geruch. K<sub>p</sub>755: 233°. Wird durch Wasser langsam, durch Säuren oder Alkalien schnell zur Oxyssäure aufgespalten. — C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N + HCl. Sehr hygroskopische Krystalle. — Pikrat. Schmelzp.: 190—192°.

**1-Methyl-3-Morpholonomethylhydroxyd** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.OH. *B.* Das Jodid C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NJ entsteht aus Methylmorpholon und CH<sub>3</sub>J in Aether (E. u. L. KNORR). — Weisse Krystalle. Zersetzt sich gegen 228°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>. Feine Nadeln. Schmelzp.: 205—207°.

**Dipropylaminoessigsäure** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 234). — C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. AuCl<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Cu.(C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Tafeln.

**Propylbetain, Tripropylglycin** C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix} \rangle$  CO. *B.* Bei der Oxydation von Tripropylacetaldehydammoniumhydroxyd mit Silberoxyd (STÖRMER, PRALL, *B.* 30, 1512). — Das Aethylester-Chlorid Cl.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> entsteht aus Chloressigester und Tripropylamin (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 236). Aeusserst hygroskopisch. — C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl. Feine Nadeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — (C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Orangerothe, hexagonale Krystalle, die bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und zum zweiten Mal oberhalb 150° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl.AuCl<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Aether. — Pikrat C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 237).

**Aethylester-Chlorid** C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl = Cl.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Orangefarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl.AuCl<sub>3</sub>. Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser.

\* **Acetylglycin, Acetursäure** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (*S.* 1188). *B.* Beim Erwärmen, unter Umschütteln, von 1 Mol.-Gew. reinem, gepulvertem, trockenem Glycin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. reinem Essigsäureanhydrid auf 100° (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 438).

\* **Aethylester** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (*S.* 1188). *B.* Beim Sättigen mit HCl-Gas, unter Kühlung, von in absolutem Alkohol suspendirtem Acetylglycin (RADENHAUSEN). — Schmeckt bitter. Mit Hydrazinhydrat entstehen Aceturhydratid und Diacetylhydrazin.

**Methylacetursäure** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Bei 6-std. Kochen von 4 g Sarkosin (*S.* 656) mit 6 g Essigsäureanhydrid und 25 g Benzol (PAULMANN, Privatmitth.). — Krystalle. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser. — Cu.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Wird aus der conc. wässerigen Lösung durch Alkohol als blaues Pulver gefällt. — Ag.Ä. Nadeln.

\* **Methylguanidinessigsäure, Kreatin** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = HN:C(NH<sub>2</sub>).N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O (*S.* 1188). *B.* Entsteht neben Kreatinin beim Schmelzen von Sarkosin (*S.* 656) mit kohlen-saurem Guanidin (*S.* 637) (PAULMANN, Privatmitth.).

\* **Kreatinin** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = HN:C <  $\begin{matrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle$  (*S.* 1189). *V.* Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stunden pro Kilogramm Körpergewicht: 0,014 g (PLATT, *C.* 1897 II, 75). Das Kreatinin des Muskels und Harns sind — entgegen JOHNSON — identisch (TOPPELIUS, POMMEREHNE, *C.* 1896 II, 349; WÖRNER, THELEN, *C.* 1898 II, 368; *H.* 27, 1). — Beim langsamen Verdunsten kalt gesättigter Lösung bilden sich neben wasserfreien Krystallen auch Prismen mit 2 Mol.-Gew. Krystallwasser (WÖRNER, THELEN). — \*C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.HCl. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung mit 1 Mol. Wasser (W., *T.*, *C.* 1898 II, 368; *H.* 27, 1). — \*(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Schmilzt wasserfrei bei raschem Erhitzen zwischen 220° und 225° (W., *H.* 27, 5). — \*C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.HCl AuCl<sub>3</sub>. Schmilzt, bei 120° getrocknet, bei 170—174° (W.). — Pikrat C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Lange, hellgelbe, seidenglänzende, sehr dünne Nadeln (JAEFFÉ, *H.* 10, 398). Schmelzp.: 212—213° (W.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Kreatinin-Kaliumpikrat C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + K.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Wird aus menschlichem Harn (oder Hundeharn) durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung gefällt. Citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19—20° 0,1806 Thle. Salz.

100 ccm verdünnter Alkohol (1 Thl. Alkohol + 5 Thle. Wasser) lösen bei 15° 0,113 g Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (J.),

**Isokreatinin**  $C_4H_7ON_3$  (das Molekulargewicht ist kryoskopisch in wässriger Lösung bestimmt). *V.* Im Dorsfleisch (mindestens 1 g im Kilogramm Fischfleisch). — *Darst.* Das Fischfleisch wird mir lauwarmem Wasser extrahirt, die wässrige Lösung zur Coagulation von Eiweiss gekocht, dann filtrirt, bis zur beginnenden Salzausscheidung eingengt und mit dem gleichen Volumen starken Alkohols versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlags (Leim und Salze) filtrirt man, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und entzieht letzterem das Isokreatinin durch Extrahiren mit Alkohol (THESEX, *H.* 24, 4). — Aus heissem, conc. Alkohol mikroskopische, gelbe Nadeln, aus verdünntem Alkohol gelbe Blätter. Schmeckt bitter. Zersetzt sich bei 230—240°, ohne zu schmelzen. Löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12°, 82,8 Thln. siedendem Alkohol, 316 Thln. kaltem Alkohol. Fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Reagirt alkalisch. Giebt bei Pikrinsäure und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge starke Rothfärbung, mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge erst nach einer Weile und in nicht zu verdünnten Lösungen Rothfärbung. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Giebt bei Behandlung mit  $KMnO_4$  viel Ammoniak, aber kein Methylguanidin. —  $C_4H_7ON_3 \cdot HCl$ . Federartige Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $C_4H_7ON_3 \cdot ZnCl_2$ . Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. —  $C_4H_7ON_3 \cdot CdCl_2$ . Nadeln. —  $(C_4H_7ON_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. —  $(C_4H_7ON_3)_2 \cdot H_2SO_4$ . Spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Saures oxalsaures Isokreatinin  $C_4H_7ON_3 \cdot C_2H_2O_4$ . Spitze, feine Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Leicht löslich.

\*Nitrosokreatinin  $C_4H_9O_2N_4$  (*S.* 1190). *B.* Aus Kreatinin, durch Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge und, wenn die Lösung gelb geworden ist, Ansäuern mit Essigsäure (KRAMM, *C.* 1898 I, 37). — Krystallinischer Niederschlag. Löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure oder Kohlensäure fallbar

**Diacetylkreatin**  $C_8H_{13}O_4N_3 = NH : C(NH \cdot C_2H_3O) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_3O$ . *B.* Beim Erwärmen von Kreatin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* 284, 50). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

\*Diglykolamidsäure, Iminoessigsäure  $C_4H_7O_2N = NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (*S.* 1191). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* 278, 232). — Schmelzp.: ca. 225° (E.). Mol. Verbrennungswärme: 396,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 484).

**Methyldiglykolamidsäure**  $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Das Nitril entsteht neben dem Nitril  $NH(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  aus 1 Mol.-Gew. wässriger Methylaminlösung (von 33%) und 2 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1469) (in wässriger Lösung von 40%) (ESCHWEILER, *A.* 279, 39). Man extrahirt nach 15 Stunden mit Aether, verdampft den Aether und verseift den Rückstand mit Baryt. Man trennt die beiden Säuren durch Darstellung der Kupfersalze. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 226—227° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. —  $Cu \cdot C_5H_9O_4N$ . Hellblaue Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

\*Triglykolamidsäure, Nitriloessigsäure  $C_6H_9O_6N = N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$  (*S.* 1192). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1462) mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* 278, 234). — Mol. Verbrennungswärme: 560 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 484). —  $Hg_2(C_6H_9O_6N)_2$ . Weisser Niederschlag. Löslich in warmem Wasser (KIESERITZKY, *Ph. Ch.* 28, 390).

\*Glykocholsäure  $C_{26}H_{43}O_6N$  (*S.* 1192). *Darst.*: RICHTER, *J. Th.* 1895, 320; BULNHEIM, *H.* 25, 298.

\*Säuren  $C_2H_5O_2N_2$  (*S.* 1194).

b) \*Hydrazinessigsäure, Glykolsäurehydrazid  $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 1194). *B.* Entsteht neben Oxalhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) beim Eintropfen von 4,5 g Hydrazinhydrat in 5,35 g mit etwas Alkohol vermischten Oxalyglykolsäureester (*S.* 280) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 365). Aus Glykolsäurester und Hydrazinhydrat (C., SCHW.). — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte in Glykolsäure (*S.* 220) und Hydrazin. Verbindet sich mit Ketonen, Aldehyden und Acetessigester. Zerfällt bei 170° in  $H_2O$ , Glykolhydrazidanhydrid (*S.* 674) und wenig Ammoniak. Das Hydrochlorid liefert mit  $NaNO_2$  Glykolazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). —  $C_2H_5O_2N_2 \cdot HCl$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$ -Gas in die alkoholische Lösung von Glykolhydrazid (C., SCHW.; C., *J. pr.* [2] 52, 225). Krystalle. Schmelzp.: 145—160°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_2H_5O_2N_2 + C_2H_5 \cdot ONa$ . Zerfliesslich. Acusserst unbeständig.

c) *Hydrazinoessigsäure*  $NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 674.

**3. \* Aminopropionsäuren**  $C_3H_7O_2N$  (S. 1194—1197).

1) \* **2-( $\alpha$ -Aminopropionsäure, Alanin**  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (S. 1194). a) \* **racem. Alanin** (S. 1194). Schmelzp.:  $195^\circ$  (HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* 13, 297). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: H., A. In verdünnter, wässriger Alaninlösung gedeihen Schimmelpilze nur schlecht; durch Aspergillus niger tritt langsam eine sehr unvollkommene Spaltung ein, bei welcher die d-Verbindung zerstört wird (E. FISCHER, *B.* 32, 2459). —  $(C_3H_6O_2N)_2Ni + 4H_2O$ . Blaue Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei  $108-110^\circ$ . 100 Thle. wässriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur enthalten 0,76 Thl. wasserfreies Salz. Leicht löslich in heissem Wasser (ORLOW, *C.* 1897 II, 193).

\* **Lactimid, Anhydrid der  $\alpha$ -Aminopropionsäure** (S. 1194)  $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH \left( \begin{array}{l} NH.CO \\ CO.NH \end{array} \right) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch ermittelt. Schmelzpunkt:  $271^\circ$ . Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in absolutem Alkohol (RICHARDSON, ADAMS, *Am.* 20, 129).

\*  **$\alpha$ -Homobetaïn**  $C_6H_{15}O_3N = HO.N(CH_3)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 1195). — \*  $(C_6H_{14}O_2NCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Monoklin: HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1969.

b) **d-Alanin**. B. Durch Verseifen von d-Benzoylalanin (Spl. zu Bd. II, S. 1191) mit Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 32, 2459). — Chlorhydrat.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+9,55^\circ$ .

c) **l-Alanin**. B. Durch 5-stdg. Erhitzen seiner Benzoylverbindung, welche durch Spaltung der racemischen Verbindung (Hptw. Bd. II, S. 1191 u. Spl. dazu) mit Brucin entsteht, mit 20%iger Salzsäure auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 32, 2456). — Stäbchen oder dünne Prismen aus Wasser + Alkohol. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen  $297^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser; löst beim Kochen gefälltes CuO mit blauer Farbe; dreht sehr schwach links. — Chlorhydrat  $C_3H_7O_2N \cdot HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-9,68^\circ$  in 9,3%iger wässriger Lösung.

3) \* **3-( $\beta$ -Aminopropionsäure,  $\beta$ -Alanin**  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 1196). { B. ... Erwärmen von Succinimid mit KBrO ... (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 10, 5; } LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 508). Entsteht neben wenig  $\beta$ -Lactylharnstoff (Spl. zu Bd. I, S. 1311) aus Succinamid (Hptw. Bd. I, S. 1381) und viel überschüssigem KBrO oder beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. KBrO (WEIDEL, ROITHNER, *M.* 17, 183). Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g  $\beta$ -Lactylharnstoff mit 30 g conc. Salzsäure auf  $160^\circ$  (W., R., *M.* 17, 178). — Grosse, glasglänzende, trimetrische (HEBERDEY, *M.* 17, 180) Tafeln. Schmelzp.:  $206-207^\circ$  (rasch erhitzt) (L., St.). Geht schon beim Auflösen in warmem Alkohol in den Aethyl-ester über. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf  $215^\circ$  entsteht  $\beta$ -Lactylharnstoff. —  $C_3H_7O_2N \cdot HCl$ . Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.:  $122,5^\circ$  (L., St., *Am.* 15, 507). —  $(C_3H_7O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Hellgelbe Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol). —  $(C_3H_7O_2N)_2 \cdot H_2SO_4$ . Schmelzp.:  $150^\circ$  (unter Zersetzung) (L., St.).

Methylester  $C_4H_9O_2N = C_3H_6NO_2 \cdot CH_3$ . —  $C_4H_9O_2N \cdot HCl$ . Schuppen. Schmelzp.:  $94-95^\circ$  (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 509).

Aethylester  $C_5H_{11}O_2N = C_3H_6NO_2 \cdot C_2H_5$ . —  $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol + absolutem Aether). Schmelzp.:  $65,5^\circ$  (LENGFELD, STIEGLITZ);  $69-70^\circ$  (WEIDEL, ROITHNER). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

\*  **$\beta$ -Homobetaïn**  $C_6H_{15}O_3N = HO.N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 1196). — \* Platinsalz. Monoklin: HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1969.

**2,3-Diaminopropionsäure**  $C_3H_8O_2N_2 = CH_2(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man lässt eine Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure (S. 174) in 20 Mol.-Gew. Ammoniak (bei 0° gesättigt) im Rohr 24 Stunden lang stehen, erhitzt dann allmählich auf  $60^\circ$  und zuletzt 3 Stunden lang auf  $100^\circ$  (KLEBS, *H.* 19, 314). — Stark alkalisch reagirender Syrup, der unter  $0^\circ$  zu sehr hygroskopischen Krystallen erstarrt. Unlöslich in Alkohol und Aether. —  $HgI_2 \cdot C_3H_8O_2N_2 + 4H_2O$ . Oktaeder. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 1,2 Thln. Wasser. —  $Cu(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$ . Monokline, violettblaue Krystalle (aus Alkohol). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 12,2 Thln. Wasser. —  $C_3H_8O_2N_2 \cdot HCl$ . Krystallpulver. Schmelzp.:  $225^\circ$  (unter Zersetzung). Löst sich bei  $20^\circ$  in 11,57 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. —  $(C_3H_8O_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. —  $C_3H_8O_2N_2 \cdot HBr$ . Warzen oder Nadeln. Schmelzp.:  $228^\circ$  bis  $230^\circ$  (unter Zersetzung). Löst sich bei  $20^\circ$  in 125 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. —  $C_3H_8O_2N_2 \cdot HNO_3$ . Blätter. Schmelzp.:  $170^\circ$  (unter Zersetzung. —  $(C_3H_8O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadelchen. Schmelzp.:  $226-228^\circ$  (unter Zersetzung). 1 Thl. löst sich bei  $18^\circ$  in 26,82 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Acetat  $C_3H_8O_2N_2 \cdot C_2H_3O_2$ . Täfelchen. Schmelzp.:  $110-112^\circ$ . — Oxalat  $(C_3H_8O_2N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Nadelchen. Schmelzp.:  $175-178^\circ$  (unter Zersetzung). 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei  $17^\circ$  in 139,7 Thln. Wasser. — Pikrat  $C_3H_8O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$ . Glänzende, gelbe

Blättchen und Prismen. Zersetzt sich gegen 200° (KLEBS, *H.* 19, 328). 1 Thl. löst sich bei 10° in 145 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

#### 4. \* Aminobuttersäuren $C_4H_9O_2N$ (*S.* 1197—1198).

2) \* *3-(β)-Aminobuttersäure*  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 1198). *B.* Beim Erhitzen des aus Brenzweinsäureamid (Spl. zu Bd. I, S. 1385) und KBrO unter Kühlung dargestellten β-Methyl-β-Lactylharnstoffs  $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH$  mit conc. Salzsäure auf 100°

$CH_2 \cdot NH \cdot CO$   
(WEIDEL, ROITHNER, *M.* 17, 185). — Nadeln. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. —  $(C_4H_9O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei 100°). Orangerothe, monokline (?) (HEBERDEY, *M.* 17, 187) Krystalle. Leicht löslich.

#### 4) \* *4-(γ)-Aminobuttersäure* $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S.* 1198).

\* Anhydrid, Pyrrolidon  $C_4H_7ON = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$  (*S.* 1198). Au-Salz  $(C_4H_7ON)_2 \cdot HAuCl_4$ . Krystalle. Schmelzp.: 82° (GABRIEL, MAASS, *B.* 32, 1271).

5) \* *α-Aminoisobuttersäure, 2-Aminomethylpropansäure*  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$  (*S.* 1198). *B.* Beim Erhitzen von 2 g Acetylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1312) mit 40 ccn conc. Salzsäure auf 160° (URECH, *A.* 164, 268; HELPFERN, *M.* 17, 241). — Monoklin (HEBERDEY, *M.* 17, 242). Sublimirt bei 280°, ohne zu schmelzen.

Jodgorgosäure (Jodaminobuttersäure?)  $C_4H_5O_2NJ$ . *B.* Beim Erwärmen des Achsenkettens von Gorgonia Cavollini mit Barytwasser auf 100° (DRECHSEL, *J. Th.* 1896, 574). — Täfelchen (aus Wasser).

#### 5. \* Säuren $C_5H_{11}O_2N$ (*S.* 1199—1201).

##### 1) \* *2-(α)-Aminovaleriansäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (*S.* 1199).

Trimethylaminovaleriansäurejodid  $C_5H_{13}O_2NJ + 2H_2O = C_5H_7 \cdot CH[N(CH_3)_3] \cdot CO_2H + 2H_2O$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus α-Aminovaleriansäure mit 3 Mol.-Gew.  $CH_3J$  und 3 Mol.-Gew. KOH (MENOZZI, PANTOLI, *G.* 23 II, 209). Man fällt die wässrige Lösung des Einwirkungsproductes durch eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und zerlegt das gefällte Superjodid durch  $H_2S$ . — Monokline (RIVA, *G.* 23 II, 211) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 181—182°. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung  $(C_5H_{13}O_2N)_2J$  (?) in Würfeln. Die aus dem Jodid durch  $Ag_2O$  abgeschiedene freie Trimethylaminovaleriansäure zerfällt bei 120° in Trimethylamin und Penten(2)-Säure(1) (*S.* 195). —  $C_8H_{17}O_2NJ \cdot K$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. —  $(C_5H_{13}O_2NCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangefelbe Prismen. Schmelzp.: 219°. —  $C_5H_{13}O_2NCl \cdot AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

\* Aminovaleriansäure (aus Lupinen) (*S.* 1199, *Z.* 28 v. u.). *V.* In den etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus angustifolius* L. (MERLIS, *L. V. St.* 48, 434).

3) \* *5-(δ)-Aminovaleriansäure*  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 1199). *V.* Unter den Fäulnisproducten des Leimes (H. SALKOWSKI, *B.* 31, 777). — \*  $C_5H_{11}O_2N \cdot HAuCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene, monokline (BUSZ) Krystalle. —  $C_5H_{11}O_2N \cdot AuCl_3 \cdot B$ . Aus der Aminovaleriansäure und  $AuCl_3$ , neben einem amorphen, bräunlichen Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Beim Behandeln des normalen Au-Salzes mit Wasser. Blassgelbe, zu sternförmigen Drusen vereinigte, doppelbrechende Krystalle. Zersetzt sich um 130° unter Abscheidung von Gold. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Lösen in Salzsäure in das normale Salz zurückverwandelt.

Dieselbe (?) Säure entsteht, neben einer isomeren Säure vom Schmelzp.: 176—178° und anderen Producten, bei der elektrolytischen Oxydation von Nitrosopiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 5) in schwefelsaurer Lösung (ABRENS, *B.* 31, 2274). — Syrup. — \*  $(C_5H_{11}O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser.

Sulfo-δ-Aminovaleriansäure  $C_{10}H_{20}O_6N_2S = SO_2 \cdot (NH_2 \cdot C_5H_9 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Beim Eintragen innerhalb 20 Stunden einer Lösung von 12 g  $KMnO_4$  in eine erwärmte Lösung von 6 g Sulfopiperidid (Hptw. Bd. IV, S. 21) in 3 L. Wasser (TÖHL, FRAMM, *B.* 27, 2014). — Blättchen. Schmelzpunkt: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Schwefelsäure und δ-Aminovaleriansäure. —  $Ba \cdot C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ . Pulver. Schmelzp.: 246°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Pb \cdot C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 198°. —  $Cu \cdot C_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ . Blaues Pulver. Schmelzp.: 232°. Sehr wenig löslich.



(aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 250°. Löslich in Vitriolöl, leicht in verdünntem Alkohol.

6)  $\epsilon$ -Aminocapronsäure, 6-Aminohexansäure(1)  $\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Kochen des aus  $\delta$ -Brombutylphthalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1804) und Natriummalonester entstehenden Phthalimidobutylmalonesters  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (GABRIEL, MAASS, B. 32, 1269). — Blättchen aus Methylalkohol + Aether, die von 190° sintern und bei 202—203° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methyl-, unlöslich in Aethyl-Alkohol. — Bromhydrat  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HBr}$ . Krystallmehl aus Alkohol + Aether, das bei 90° sintert und bei 105° schmilzt.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \end{matrix}$ . B. Durch Destilliren von  $\epsilon$ -Aminocapronsäure im Vacuum (GABRIEL, MAASS, B. 32, 1271). — Blättchen aus Ligroin. Schmelzp.: 65—69°. Wirkt als Nervengift. —  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{H}\text{AuCl}_4$ . Goldgelbe Nadeln oder derbe Prismen aus wenig Wasser. Schmelzp.: 75—76°.

7)  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -Dimethylbuttersäure, 2,2-Dimethyl-4-Aminobutansäure(1)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . Die freie Säure ist nicht beständig und geht sofort in  $\beta\beta$ -Dimethylpyrrolidon über (s. u.) (BLAISE, C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 545).

Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das Chlorhydrat entsteht bei Einwirkung von 100 g Natrium auf die Lösung von 15 g  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Dimethylpropionsäureester (S. 679) in 1 kg Alkohol und Fällern mit Salzsäure (BLAISE). Das Bromhydrat entsteht durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung bei 70° von Kaliumhyprobromit auf  $\alpha$ -Dimethylglutaramidsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1387) und nachheriges Esterificiren mit Salzsäure und absolutem Alkohol (BL., Bl. [3] 21, 630). — Chlorhydrat. Feine Nadeln. Schmelzp.: 112°. — Bromhydrat. Schmelzp.: 141°. — Sulfat. Schmelzp.: 145°.

$\beta\beta$ -Dimethylpyrrolidon  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$ . B. Aus dem Chlorhydrat des  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -Dimethylbuttersäureäthylesters (s. o.) durch Baryt (BLAISE, C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 546). — Blättchen. Schmelzp.: 65—67°.

8) Säure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der elektrolytischen Oxydation von Nitroso- $\alpha$ -Pipicolin (Spl. zu Bd. IV, S. 27) neben anderen Produkten (WIDERA, B. 31, 2277). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — Chlorhydrat. Luftbeständige Schuppen. Schmelzp.: 196°. — Pt-Salz. Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diaminocapronsäure  $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  s. *Lysin*, Bd. III, S. 893 u. *Spl. duxu*.

## 8. \* Säuren $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (S. 1204—1205).

3) 8-Aminooktansäure  $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben anderen Körpern bei 8-stdg. Erhitzen des Oxims der Ketoxyctearinsäure (S. 315) mit rauchender Salzsäure auf 190° (GOLDSOBEL, B. 27, 3128). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° aus dem Product, welches beim Stehen des Oxims der 9-Ketostearinsäure (S. 252) mit conc. Schwefelsäure gebildet wird (BEHREND, B. 29, 808). — Schmelzp.: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — Ag. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$  (bei 100°). —  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Diaminooktensäure, 4-Methylsäure-1,7-Diaminoheptan  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 5 g  $\gamma$ -Diphtalimidodipropylmalonsäurediäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1812) mit 25 g Salzsäure von 26% (REISSERT, B. 26, 2142). Man zersetzt das Hydrochlorid durch die berechnete Menge  $\text{Ag}_2\text{O}$ . — Syrup. Aeusserst löslich in Wasser. Siedet an der Luft unter Bildung von Oktohydro-1,8-Naphtyridin (Hptw. Bd. IV, S. 530). Siedet im Vacuum unzersetzt. Bei der Destillation des Carbonates entsteht  $\omega$ -Aminopropylpiperidon (Hptw. Bd. IV, S. 491). —  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$  (über  $\text{CaCl}_2$ ). Zerfliessliche Krystallmasse.

8a. 9-Aminononansäure  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Nonoyl-9-Aminononansäure  $\text{NH}(\text{CO}\text{C}_8\text{H}_{17})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (erhalten aus 10-Ketostearinsäure) mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (BARUCH, B. 27, 175). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. Ketostearinsäure (S. 252) mit 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ , 3 Mol.-Gew.  $\text{NaOH}$

und Alkohol, löst die erhaltene Ketoximstearinsäure (1 Thl.) in 3 Thln. Vitriolöl, erhitzt die Lösung 1 Stunde lang auf  $100^\circ$  und gießt in Wasser. Die erhaltenen, aus Eisessig umkrystallisirten Krystalle erhitzt man 3—4 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf  $180-200^\circ$ . Man gießt in Wasser und destillirt im Dampfstrom Pelargonsäure ab, übersättigt den Rückstand mit Natron und destillirt Oktylamin im Dampfstrom ab. Den Rückstand übersättigt man mit Salzsäure, filtrirt von der gefällten Sebacinsäure ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Aceton entzieht dem Rückstand das Hydrochlorid  $C_9H_{19}O_2N.HCl$  (BARUCH). —  $C_9H_{19}O_2N.HCl$ . Schmelzp.:  $115-118^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**9b. Aminotridekansäure**  $C_{13}H_{27}O_2N = NH_2.(CH_2)_{12}.CO_2H$ . *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf  $250^\circ$  des Pelargonylderivates (s. u.) mit rauchender Salzsäure (BARUCH, *B.* 26, 1870). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $163^\circ$ . Ziemlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $Ag.C_{13}H_{26}O_2N$ . —  $C_{13}H_{27}O_2N.HCl$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $132^\circ$ . Ziemlich löslich in kaltem Wasser. —  $(C_{13}H_{27}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag.

**Aethylester**  $C_{15}H_{31}O_2N = C_{13}H_{26}NO_2.C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung des Hydrochlorids der Säure (BARUCH). — Schmelzp.:  $73^\circ$ . —  $C_{15}H_{31}O_2N.HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $145^\circ$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmeckt intensiv bitter.

**Pelargonyl-Aminotridekansäure**  $C_{22}H_{43}O_3N = C_8H_{17}.CO.NH_2.(CH_2)_{12}.CO_2H$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von 1 Thl. Ketobehensäureoxim (S. 186) mit 5 Thln. Vitriolöl (HOLT, BARUCH, *B.* 26, 841). — Schmelzp.:  $84-85^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, warmem Aether und Aceton, leicht in  $CHCl_3$ .

**Aethylester**  $C_{24}H_{49}O_3N = C_{22}H_{47}NO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln der Lösung des Körpers  $C_{22}H_{47}O_3N$  in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (HOLT, BARUCH, *B.* 26, 842). — Schmelzp.:  $54^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, äusserst leicht in  $CHCl_3$ .

## 12. \*Aminoarachinsäuren $C_{20}H_{41}O_2N$ (S. 1205).

2)  **$\alpha$ -Aminoarachinsäure**  $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ . *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf  $140^\circ$  von  $\alpha$ -Bromarachinsäure (S. 178) mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Ammoniak (BACZEWSKI, *M.* 17, 539). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $212-214^\circ$  (unter Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol und  $CHCl_3$ . —  $Na.C_{20}H_{40}O_2N$ . Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. —  $Ca.A_3$ . Amorph.

**13.  $\alpha$ -Aminocerotinsäure**  $C_{26}H_{53}O_2N = C_{24}H_{49}.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Bromcerotinsäure (S. 179) mit alkoholischem Ammoniak auf  $140^\circ$  (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 232). — Krystallpulver. Schmelzp.: gegen  $215^\circ$  (unter Zersetzung). Kaum löslich in Alkohol u. s. w.

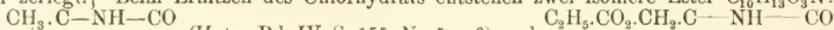
**14.  $\alpha$ -Aminomelissinsäure**  $C_{30}H_{61}O_2N = C_{28}H_{57}.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Brommelissinsäure (S. 179) mit alkoholischem Ammoniak auf  $140^\circ$  (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 236). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $205^\circ$  (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

## C. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 1206—1208).

2) \* **$\beta$ -Aminocerotonsäure**  $C_4H_7O_2N = \begin{matrix} CH_3.C.NH_2 \\ | \\ H.CO_2H \end{matrix}$  (S. 1206—1208). \***Methylester**  $C_5H_9O_2N = C_4H_8NO_2.CH_3$  (S. 1206). *B.* Aus  $\beta$ -Chlorallocerotonsäuremethylester (S. 191) und alkoholischem Ammoniak (2 Mol.-Gew.) bei  $100^\circ$  (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 13, 72).

\***Aethylester**  $C_6H_{11}O_2N = C_4H_8NO_2.C_2H_5$  (S. 1206). *B.* Wie der Methylester (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 13, 71). — Der Ester existirt in zwei physikalisch-isomeren Formen, die bei  $23-24^\circ$  bzw.  $34^\circ$  schmelzen,  $D_{20}^{25}$ : 1,01435 zeigen und identische Schmelzflüsse liefern; aus der Schmelze entsteht beim Erstarren die niedrig schmelzende Form, welche in festem Zustand durch Animpfen mit einem Krystall der hochschmelzenden Modification in letztere übergeht.  $Kp_{13}$ :  $101^\circ$  (BEHREND, *B.* 32, 544; KNOEVENAGEL, *B.* 32, 853). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140; *Ph. Ch.* 16, 215. Liefert bei der Destillation Lutidincarbonsäureester (Hptw. Bd. VI, S. 155),  $CO_2$ , Aethylen, Ammoniak, Aethylalkohol, Aethylacetat, Aceton, 2,4-Dimethylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 71), 6-Oxylutidinäthyl-

äther (Hptw. Bd. IV, S. 128) und Hydroxaminopicolin (Hptw. Bd. IV, S. 822) (COLLIE, Soc. 67, 217). {Der trockene Ester absorbiert HCl-Gas; die gebildete Verbindung}  $C_6H_{11}O_2N.HCl$  (C., Soc. 71, 303) {wird durch Wasser in  $NH_4Cl$  und Acetessigsäure-ester zerlegt.} Beim Erhitzen des Chlorhydrats entstehen zwei isomere Ester  $C_{10}H_{13}O_2N$ :

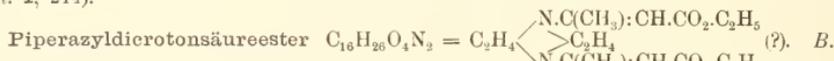


$C_2H_5.CO_2.C(CH_3)C:CH$  (Hptw. Bd. IV, S. 155, Nr. 5 u. 6) und  $CH.C(CH_3):CH$  (Ersatz für die Angaben, Z. 17—14 v. u.) (C., Soc. 71, 299, 703).  $\beta$ -Aminocrotonsäure-ester giebt mit Benzaldehyd in starker Kälte Benzalacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1680), bei Zimmertemperatur Phenylidihydrolutindiacarbonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 370) (KNOEVENAGEL, B. 31, 745). Condensation mit Malonsäureester und Alkyldenmalonsäure-estern: KNOEVENAGEL, B. 31, 761, 767. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehen Phenyluraminocrotonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 383) und Iminoacetmalonsäureesteranilid (Spl. zu Bd. II, S. 420) (BEHREND, MEYER, B. 33, 622).

\*  $\beta$ -Methylaminocrotonsäureäthylester  $C_7H_{13}O_2N = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$  (S. 1207, Z. 13 v. o.). Darst. Durch Erwärmen von Acetessigester mit wässriger Methylaminlösung (KNOEVENAGEL, REINECKE, B. 32, 420 Anm.). — Erstarrt im Kältegemisch.  $Kp_{15}$ : 105—106°.

\* Aethylendi- $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Crotonsäure  $C_{10}H_{16}O_4N_2 = C_2H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2$  (S. 1207). Dimethylester  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_4(CH_3)_2$ . B. Wie der Diäthylester (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1311). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° bis 137°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

\* Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_{10}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$  (S. 1207). {B. . . . Acetessigester. . . . Aethylendiamin (MASON, B. 20, 274); Ges. f. chem. Industrie [Basel], D.R.P. 39 149; *Frdl.* I, 214).



Beim Erwärmen von Piperazin mit Acetessigester (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 24). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Chlor- $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester  $C_6H_{10}O_2NCl = CH_3.C(NH.Cl):CH.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Aminocrotonester und Acetylchlorid oder Natriumhypochlorit (BEHREND, SCHREIBER, B. 33, 265). — Schmelzp.: 53°.

N-Brom- $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester  $C_6H_{10}O_2NBr = CH_3.C(NH.Br):CH.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Acetbromamid  $CH_3.CO.NH.Br$  und  $\beta$ -Aminocrotonsäureester in Aether, neben Acetamid (BEHREND, SCHREIBER, B. 33, 265). Durch Einwirkung von NaOBr auf  $\beta$ -Aminocrotonsäureester (B., SCHR.). — Prismen oder Nadelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 72—74°. In Petroleumäther dem Sonnenlicht ausgesetzt, wandeln sich die Nadeln schnell in Prismen um. Liefert durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure  $\alpha$ -Bromacetessigester.

### 3. \* Säuren $C_6H_9O_2N$ (S. 1208).

1) \*  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Methylcrotonsäure  $CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO_2H$  (S. 1208).

Aethylen-bis- $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Methylcrotonsäure  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):C(CH_3).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{16}H_{28}O_4N_2 = C_{12}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus 12 g Methylacetessigsäureester, 8 g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1310). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

Das Stachydrin (Hptw. Bd. III, S. 934) kann als ein Derivat der Säure  $NH_2.C_4H_6.CO_2H$  aufgefasst werden.

### 4. \* Säuren $C_6H_{11}O_2N$ (S. 1208).

1) \*  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Aethylcrotonsäure, 2-Amino-3-Methylsäure-Penten (2)  $CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2H$  (S. 1208).

Aethylen-bis- $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Aethylcrotonsäure  $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):C(C_2H_5).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{18}H_{32}O_4N_2 = C_{14}H_{22}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus 14 g Aethylacetessigsäureester, 8 g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1320). — Tafeln. Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

### 5. \* Säuren $C_6H_{12}O_2N$ (S. 1208).

2) Dihydroaminocampholytsäure  $NH_2.C_6H_{11}.CO_2H$ . B. Die Lösung von 5,1 g Brom in 140 ccm Natronlauge von 10% wird in die Lösung von 19,9 g  $\alpha$ -Campheramid-

säure (Spl. zu Bd. I, S. 1392) in 100 ccm Natronlauge von 10% eingetragen und das Gemisch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 75° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man etwas Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hinzu und neutralisirt mit Salzsäure (NOYES, *Am.* 16, 311, 503). — Körner oder Schuppen (aus wässerigem Aceton). Schmilzt unzersetzt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erhitzen mit CaO entsteht ein Anhydrid (s. u.). Salpetrige Säure erzeugt cis-trans-Campholytsäure (S. 212). — (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Nadeln. Schmelzp.: 261—262° (unter Zersetzung). — (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Dunkelorange gelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Methylester** C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Beim Erwärmen auf 70—80° von 2 g  $\alpha$ -Campheramidsäure-Methylester mit der Lösung von 1,5 g Brom in 32 ccm Natronlauge von 5% (NOYES). — Oel. — (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Lange, orangefarbene Nadeln (aus kalter, wässriger Lösung).

**Anhydrid** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. *B.* Bei der Destillation der Säure mit CaO (NOYES, *Am.* 16, 504). — Schmelzp.: 188—189°. Kp: 285—287°. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w.

3) **Aminolauronsäure** NH<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Campheramidsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1392) mit Natronlauge und Brom, wie bei Dihydroaminocampholytsäure (s. o.) (NOYES, *Am.* 16, 506). — Mit salpetriger Säure entstehen ein Kohlenwasserstoff C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>,  $\gamma$ -Lauronolsäure (S. 212), Isocampholacton und eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Säure vom Schmelzp.: 180° (N., *B.* 28, 553; *Am.* 17, 432). — C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Nadeln. Schmelzp.: 303—305°. Beim Erhitzen mit CaO entsteht das Anhydrid C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON (s. u.).

**Aethylester** C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Oel (NOYES, *Am.* 18, 686). — (C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Schwer lösliche, perlmutterglänzende Schuppen.

**Anhydrid** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. *B.* Beim Destilliren von Aminolauronsäure-Hydrochlorid mit CaO (NOYES, *Am.* 16, 507). — Gleich ganz dem isomeren Anhydrid (s. o.). Schmelzp.: 203°.

6. **Aminocampholsäure, Aminomethyl-Dihydrocampholytsäure** C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Behandeln von Cyanlauronsäure C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>(CN)O<sub>2</sub> mit Alkohol und Natrium (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 264; ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 418). — C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Krystalle. Schmelzp.: 268—270°, dabei die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON (s. u.) liefernd (O., L.). — (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 270°.

**Verbindung** C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ NH. *B.* Beim Schmelzen von Aminocampholsäurehydrochlorid (O., L., *G.* 26 I, 419). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 228—230°.

## D. \* Derivate der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>3</sub> (S. 1208—1210).

### 2. \* Aminomilchsäuren C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N (S. 1208—1209).

**Aminothiomiilchsäure** CH<sub>3</sub>.C(NH<sub>2</sub>)(SH).CO<sub>2</sub>H (Cystin und Cystein) *s. Hptw. Bd. I, S. 895 u. Spl. dazu.*

3a.  **$\delta$ -Amino- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Das Ba-Salz entsteht durch Kochen von  $\beta'$ -Oxy- $\alpha$ -Piperidon (s. u.) mit Barytwasser (EMMERLING, *B.* 32, 2684). (Beim Behandeln des Ba-Salzes mit Säuren bildet sich  $\beta'$ -Oxy- $\alpha$ -Piperidon). — (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>.Ba. Weisses Pulver aus absolutem Alkohol und Aether. Außerst hygroskopisch.

**Anhydrid,  $\beta'$ -Oxy- $\alpha$ -Piperidon** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N =  $\frac{\text{HO.CH.CH}_2.\text{CH}_2}{\text{CH}_2.\text{NH.CO}}$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\gamma, \delta$ -Dibromvaleriansäure (S. 176) mit bei 0° gesättigtem Ammoniak auf 100° (EMMERLING, *B.* 32, 2683). — Monosymmetrische Krystalle (HINTZE) aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in CHCl<sub>3</sub>, unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. Schmeckt süßlich. Wird beim Kochen mit Barytwasser in  $\delta$ -Amino- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure übergeführt.

5. **2-Methyl-3-Aminoäthylpentanol(2)-Säure(5)** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

**2-Methyl-3-Aminoäthylpentanolid(2,5)** C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N =  $\frac{(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}(\text{CH}_2\text{H}_4.\text{NH}_2).\text{CH}_2}{\text{O}-\text{CO}}$ .  
*B.* Man erwärmt 10 g Methoxyäthylheptanonlid-Oxim (S. 312) 1 Stunde lang mit 100 Thln.

Vitriolöl auf 100°, giesst das Product auf Eis und kocht die wässerige Lösung 3 Stunden lang (TIEMANN, *B.* 29, 2619). Man verjagt die Essigsäure durch Wasserdampf, schüttelt den Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  aus und neutralisirt mit  $\text{PbCO}_3$ . — Oel. —  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe, glänzende Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, mässig in kaltem Wasser.

## D $\alpha$ . Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .

### I. $\alpha$ -Aminoacetessigsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man löst 12 g Isonitrosoacetessigsäureester (S. 239) in einer Lösung von 36 g krystallisiertem  $\text{SnCl}_2$  in 60ccm rauchender Salzsäure unter Kühlung, fügt metallisches Zinn hinzu und erhitzt 10 Minuten lang auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1141). Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, verdunstet das Filtrat vom Schwefelzinn im Vacuum bei 40–50° und löst die Masse in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether das Hydrochlorid. — Beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorids mit Alkalien bildet sich Dimethylpyrazindicarbonsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 836). Beim Kochen mit Kupfervitriol + Kalilauge entsteht Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821). Das Hydrochlorid liefert mit Phenylhydrazin Benzolazophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1488).  $\text{KCNO}$  erzeugt Methylimidazolnarbonensäureäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 541). Analog wirkt Rhodankalium. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 95° (unter stürmischer Zersetzung). Acusserst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 129° (unter Bräunung).

2. Säure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Entsteht neben 5-Amino-hexanal (s. S. 690) beim Stehen von  $\alpha$ -Pipicolin (Hptw. Bd. IV, S. 26) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (WOLFFENSTEIN, *B.* 26, 2995). — Nadelchen (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 103,5°.

3. Aminocampholacton  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus Nitrocampholacton (S. 248) durch Zinn und Salzsäure (SCHRYVER, *Soc.* 73, 565). — Wasserhaltige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 39°; im wasserfreien Zustand Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Aether und Wasser, schwer in Petroleumäther. —  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Weisse Prismen. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung. — Mit Platinchlorid entsteht nicht das Chloroplatinat des Lactons, sondern das der Aminohydroxysäure ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2$ ) $_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Aminodihydrocampholenlacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} =$

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array} \quad \text{s. S. 251.}$$

## D $\beta$ . Derivate einer Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3$ .

### I-Amino-2-Methylsäure-Buten(1)-on(3), Aminomethylenacetessigsäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Methylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus dem äthoxymethylenacetessigsäuren Methyl (S. 317) mittels methylalkoholischen Ammoniaks (CLAISEN, *A.* 297, 31). — Glänzende Nadeln aus heissem Benzol. Schmelzp.: 109°.

Aethylester  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Äthoxymethylenacetessigester (S. 317) mittels absolut-alkoholischen Ammoniaks in der Kälte (CL., *A.* 297, 29). — Monokline (DANNENBERG), glänzende, farblose Tafeln aus Benzol mittels Ligroin. Prismen aus Essigäther mittels Ligroin. Schmelzp.: 55°.  $\text{Kp}_{15}$ : 176–179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; fast unlöslich in kaltem Ligroin. Löst sich in kaltem Wasser leicht auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit aus der Lösung wieder ab. Verhält sich wie ein Säureamid. Geht durch Einwirkung von kaltem, alkoholischem Kali in Oxymethylenacetessigester über. — Salze:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{NK}$ . —  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_2 \cdot \text{Cu}$ . Dunkelamethystfarbene Blättchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp.: 195–198°. uncharf.

Acetaminomethylenacetessigsäureäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Äthoxymethylenacetessigester mittels Acetamid bei 100–140° (10–20 Minuten) (CLAISEN, *A.* 297, 32). — Farblose, lange Nadeln aus heissem Aether mittels Ligroin. Schmelzp.: 88°.

Carbaminomethylenacetessigsäureäthylester  $C_8H_{12}O_4N_2 = CH_3.CO.C(CH.NH.CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Aethoxymethylenacetessigester und Harnstoff bei  $140^\circ$  (CLAISEN, A. 297, 33). — Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzpt.:  $191-192^\circ$ .

## F. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (S. 1210—1214).

1. \* **Aminomalonsäure**  $C_3H_5O_4N + H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + H_2O$  (S. 1210). B. Durch Behandeln von Nitromalonsäureamid, vertheilt in Wasser, mit Natriumamalgam, bei  $0^\circ$  und später bei  $100^\circ$  (RUHEMANN, ORTON, Soc. 67, 1007). — Schmelzpt.:  $109^\circ$  (unter Entwicklung von  $CO_2$ ). —  $NH_4.C_3H_4O_4N$  (bei  $100^\circ$ ). Krystalle (R., O.). —  $Ag_2.C_3H_3O_4N$ . Niederschlag (R., O.).

2. \* **Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure**  $C_4H_7O_4N = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$  (S. 1210—1213).

H

1) \* **Linkasparaginsäure** (S. 1210—1211)  $CO_2H.C(CH_2.CO_2H)$  (E. FISCHER, B. 29,

$NH_2$

1379). B. Durch  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Benzoyl-l-Asparaginsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1192) mit 10%iger Salzsäure auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 32, 2462). — Schmelzpt.:  $270-271^\circ$  (im geschlossenen Röhrchen und in heissem Bad getaucht) (MICHAEL, B. 28, 1632).  $[\alpha]_D^{20}$  (in alkalischer Lösung [D: 1,0521] bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH):  $-1,9^\circ$ ; bei steigender Concentration nimmt die spezifische Drehung ab.  $[\alpha]_D^{20}$  (in salzsaurer Lösung [D: 1,033] bei Gegenwart von 3 Mol.-Gew. HCl):  $+25,7^\circ$  (F.). Asparaginsäure, welche durch Erwärmen von l-Asparagin mit Salzsäure dargestellt ist, dreht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach rechts ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4,36^\circ$ ); mit steigender Erwärmung nimmt die Rechtsdrehung ab ( $[\alpha]_D$  bei  $32^\circ$ :  $+3,78^\circ$ , bei  $40^\circ$ :  $+3,04^\circ$ ,  $50^\circ$ :  $+1,55^\circ$ ,  $60^\circ$ :  $+1,22^\circ$ ); bei  $75^\circ$  tritt Inaktivität, oberhalb dieser Temperatur Linksdrehung ein;  $[\alpha]_D$  bei  $77^\circ$ :  $-0,61^\circ$ ;  $80^\circ$ :  $-0,76^\circ$ ;  $90^\circ$ :  $-1,86^\circ$ . In 100 Thln. Wasser von  $20,5^\circ$  lösen sich 0,61 Thl.; bei  $31,5^\circ$ : 0,72; bei  $46^\circ$ : 1,13; bei  $70^\circ$ : 2,22 (COOK, B. 30, 296; vgl. MARSHALL, Soc. 69, 1022). Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, C. 1897 II, 936. — Erhitzt man trockene Asparaginsäure etwa 20 Stunden auf  $190-200^\circ$ , so erhält man ein Gemisch von Tetraspartinsäure, Oktaspartinsäure, Tetraspartid und Oktaspartid (s. u.) (SCHIFF, B. 30, 2449; vgl. auch SCHAAL, A. 157, 26). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf l-Asparaginsäure entsteht gewöhnliche Aepfelsäure (M.). — Bromhydrat  $C_4H_7O_4N$ . HB: VAN DAM, R. 16, 31.

Tetraspartinsäure  $C_{16}H_{22}O_{13}N_4$ . B. Aus Tetraspartid (s. u.) beim Erwärmen mit KOH oder andauerndem Kochen mit Wasser (SCHIFF, B. 30, 2453; A. 303, 197). — Zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln aus Wasser. Unlöslich in Alkohol. Einwirkung von salpetriger Säure: SCHIFF, A. 307, 242. —  $C_{16}H_{18}O_{13}N_4.Cu_2$ . Blaues Pulver.

Tetraspartid  $C_{16}H_{14}O_9N_4$ . B. Beim Erhitzen von trockener Asparaginsäure auf Temperaturen oberhalb  $130^\circ$  entsteht, neben anderen Producten, Tetraspartid zu  $12-20\%$  (SCHIFF, B. 30, 2453; A. 303, 195). — Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit KOH in Tetraspartinsäure über. Vereinigt sich mit Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin.

Oktaspartinsäure  $C_{32}H_{42}O_{25}N_8 + 3H_2O$  (bei  $90^\circ$ ). B. Neben anderen Producten bei 20-stdg. Erhitzen von trockener Asparaginsäure auf  $190-200^\circ$  (SCHIFF, B. 30, 2450; A. 303, 193). — Gelbliche, glasige Masse. Unlöslich in Alkohol. Verwandelt sich bei  $190-200^\circ$  in Oktaspartid (s. u.). Einwirkung von salpetriger Säure: SCHIFF, A. 307, 238. — Salze:  $C_{32}H_{34}O_{25}N_8.(NH_4)_8$ . Gelb. —  $C_{32}H_{41}O_{25}N_8.K$ . —  $C_{32}H_{34}O_{25}N_8.K_8 + H_2O$ . —  $C_{32}H_{34}O_{25}N_8.Cu_4 + 12H_2O$ . Blaue, krystallinische Flocken. —  $C_{32}H_{38}O_{25}N_8.Ag_4$ .

Oktaspartid  $C_{32}H_{26}O_{17}N_8$ . B. Beim Erhitzen von Oktaspartinsäure auf  $190-200^\circ$  (SCHIFF, B. 30, 2451; A. 303, 184). — Giebt, mit Wasser auf  $130^\circ$  erhitzt, Oktaspartinsäure neben viel inactiver Asparaginsäure. Vereinigt sich mit Anilin zu verschiedenen Verbindungen:  $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 2C_6H_{12}.NH_2$ ,  $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 4C_6H_5.NH_2$  u. s. w., nimmt aber nur 2 Mol.-Gew. Ammoniak auf (SCHIFF, A. 307, 231).

Oktaspartodiamid  $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 2NH_3$ . B. Man lässt trockenes Ammoniak bei  $120^\circ$  von Oktaspartid absorbieren und das Product 10—12 Tage über Schwefelsäure stehen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Chloroform (SCHIFF, A. 307, 236).

Diaminooktaspartinsäure  $C_{32}H_{14}O_{23}N_{10}$ . B. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mittels  $H_2S$  (SCHIFF, A. 307, 236). — Gelbliche, glasartige Masse (wasserhaltig). —  $Cu_2$ .



b) \* *d*-Glutaminsäure (S. 1213—1214). Entsteht auch bei der Zersetzung des Caseïns durch Schwefelsäure (KUTSCHER, II. 28, 127). Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoyl-d-Glutaminsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1192) mit 10%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, B. 32, 2469). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 213° (corr.) unter Zersetzung.  $D: 1,538$  (WALDEN, B. 29, 1700).  $[\alpha]_D^{20}$  in äquimolekularer, salzsaure Lösung ( $D: 1,0203$ ):  $+30,85^\circ$  (F.). Zerfällt bei 150—160° in Wasser und die einbasische Links-Pyroglutaminsäure, welche bei 180° in inactive Pyroglutaminsäure übergeht und bei weiterem Erhitzen in  $CO_2$  und Pyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 63) gespalten wird. Beim Erhitzen des Ammoniumsalses auf 150° entstehen Pyroglutaminsäure und Pyroglutaminsäureamid (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 373). —  $Ag_2C_2H_3O_4N$  (M., A.).

c) \* *l*-Glutaminsäure (S. 1214, Z. 7 v. o.). B. Durch 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Benzoyl-l-Glutaminsäure mit 10%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, B. 32, 2467). Eine Lösung von 6 g inactiver Glutaminsäure in 1 L. Wasser wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Nährsalzen versetzt und 3—4 Wochen der Wirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 378). Gleich ganz der d-Glutaminsäure — Schilfernde Blättchen aus Wasser. Geschmacklos; corr. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 213° unter Zersetzung.  $[\alpha]_D^{20}$  in äquimolekularer, salzsaure Lösung ( $D: 1,0233$ ):  $-30,05^\circ$  (F.). Für eine 4%ige, wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D$ :  $-12,9^\circ$  (M., A.).

\* Pyroglutaminsäure  $C_5H_7O_3N = \begin{array}{c} CO_2H.CH.CH_2.CH_2 \\ | \\ NH-CO \end{array}$  (S. 1214). a) \* *Inactive Säure* (S. 1214). B. Beim Erhitzen von Links- oder Rechts-Pyroglutaminsäure auf 180° oder durch Vermischen äquivalenter Mengen dieser Säuren (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 387). Durch Kochen von inactivem Pyroglutaminsäureamid mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Baryt (M., A.). — Beim Kochen mit Baryt entsteht inactive Glutaminsäure.

b) *Links-Pyroglutaminsäure*. B. Beim Erhitzen von d-Glutaminsäure auf 150—160° (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 373). Beim Umkrystallisieren des Productes aus Wasser scheidet sich zunächst etwas inactive Pyroglutaminsäure aus. — Trimetrische (ARTINI, G. 24 I, 374) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Löst sich bei 13° in 2,1 Thln. Wasser. Für die Lösung von 6,36 g in 50 cm Wasser ist  $[\alpha]_D$ :  $-7,21^\circ$ . Geht bei 180° in inactive Pyroglutaminsäure über. Beim Kochen mit Baryt entsteht Glutaminsäure.

c) *Rechts-Pyroglutaminsäure*. B. Beim Kochen von Rechts-Pyroglutamid mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Baryt (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 382). — Gleich ganz der Links-Säure; doch ist  $[\alpha]_D$ :  $+7^\circ$ . Geht durch Erhitzen auf 180° in inactive Pyroglutaminsäure über.

2) *Methylasparaginsäure, 2-Amino-2-Methylbutandisäure*  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO_2H$ . B. Durch Kochen von Methylasparagin mit Salzsäure (PIUTTI, B. 31, 2044). — Seideglänzende, zu Büscheln vereinigte, prismatische Nadeln mit 1 Mol.-Gew.  $H_2O$  aus Wasser, das erst bei 180° völlig entweicht. Löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Optisch inactive. Schmeckt süß-säuerlich. Bildet mit Basen und Säuren Salze. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht  $\alpha$ -Methyläpfelsäure (S. 360). —  $C_5H_7O_4N.Ca + 4H_2O$ . Hexagonale (Scacchi) Lamellen. Zersetzt sich oberhalb 150° unter Hinterlassung eines bei höherer Temperatur verpuffenden Rückstandes.

## G. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (S. 1214—1216).

I. \* Säuren  $C_4H_6O_4N$  (S. 1214—1215).

1) \* *Aminomaleinsäure* oder *Aminofumarsäure*  $C_3H(NH_2)(CO_2H)_2$  (S. 1214). Diäthylester  $C_8H_{13}O_4N = NH_2.C(CO_2.C_2H_5).CH.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Chlorfumarsäureester oder Chlormaleinsäureester (THOMAS-MAMERT, Bl. [3] 13, 849) und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (TH., Bl. [3] 11, 483). Beim Erhitzen von Oxaleisigsäureester (S. 372) mit alkoholischem Ammoniak (TH.). — Ocl.  $Kp_{20}$ : 142—143°. Mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht das Salz  $CO_2K.C_2H_3N.CO_2.C_2H_5$ . Beim Stehen mit Kupferacetat + Alkohol und etwas Essigsäure erfolgt Spaltung in Ammoniak und Oxaleisigsäureester.

Der \*Diäthylester (S. 1214, Z. 3 v. u.) von Claus, Voeller ist wohl zu streichen (vgl. Thomas-Mamert, Bl. [3] 13, 850).

Diäthylaminomaleinsäurediäthylester  $C_{12}H_{21}O_4N = C_2H_5.CO_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)N(C_2H_5)_2$ . B. Aequivalente Mengen Diäthylamin (S. 602) und Acetylcendicarbonsäureester

(S. 347) werden in ätherischer Lösung vereinigt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 75, 957). — Gelbliches Oel.  $K_{p_{13}}$ : 180°.  $D_{25}^{25}$ : 1,052.

2) \* *Aminoäthylendicarbonsäure, Aminomethylenmalonsäure, 1-Amino-2-Methylsäurepropen(1)-Säure*  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 1215). \* *Diäthylester*  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 1215). *B.* Entsteht neben Pyrazolincarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 536) aus Hydrazolmethylenmalonsäure-Tetraäthylester (S. 676) und Ammoniak (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1012). Aus Aethoxymethylenmalonsäureester (S. 373) mittels wässrigen Ammoniaks (CLAISEN, HAASE, A. 297, 77). — Beim Kochen mit Anilin entstehen Malonsäureanilid (Hptw. Bd. II, S. 412), Anilinomethylenmalonanilidsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 441), Diphenylformamidin (Hptw. Bd. II, S. 345) (R., MORRELL, B. 27, 2744). Hydrazin erzeugt 5-Pyrazolincarbonsäureester(4) (Hptw. Bd. IV, S. 536); analog wirkt Phenylhydrazin.

*Methylaminoäthylendicarbonsäure*  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *Diäthylester*  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Malonsäuremethylamid bei zweitägigem Stehen von Dicarboxyglutaconsäureester (S. 444) mit überschüssiger, wässriger Methylaminlösung (S. 596) (RUHEMANN, SEDZWICK, B. 28, 823). — Krystalle. Schmelzpt.: 34°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

*Diäthylaminoäthylendicarbonsäurediäthylester*  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen des Diäthylaminsalzes des Dicarboxyglutaconsäureesters mit Diäthylamin (S. 602) auf 100° (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 2025). — Gelbes Oel.  $K_{p_{15}}$ : 188°.  $D_{28}^{28}$ : 1,0435. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, in conc. Schwefelsäure gelöst, von  $\text{FeCl}_3$  violett gefärbt. Riecht ätherisch.

*Aethylendiaminodiäthylentetracarbonsäuretetraäthylester*  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Aethylmalonamid bei mehrstündigem Stehen von Dicarboxyglutaconsäureester mit wässriger Aethylendiaminlösung (S. 625) (RUHEMANN, SEDZWICK, B. 28, 823). — Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 126°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

#### 4. \* Säuren $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (S. 1216).

*Methyltropinsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. *Hptw. Bd. III, S. 794 u. Spl. dazw.*

#### 5. 6-Amino-Okten(2)-Disäure $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

*Dimethylester der Dimethylgranatsäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (?). *B.* Bei der Zersetzung des Methylgranatsäuredimethylesterjodmethylats (Spl. zu Bd. IV, S. 47) durch Alkalihydroxyde bezw. glatter durch Alkalicarbonate (PICCINI, G. 29 II, 109). — Farbloses Oel. Löslich in verdünnten Säuren. Liefert keine charakteristischen Salze.

*Jodmethylat*  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus absolutem Alkohol leichte Blättchen. Schmelzpt.: 143—144°. Spaltet mit Kalilauge Trimethylamin unter Bildung von Homopiperylendicarbonsäure (s. S. 349) ab (PICCINI).

### H. \* Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_4$ (S. 1216).

**5-Amino-2-Brom-3-Methyl-4-Methylsäure-Hexadien(2,4)-Säure(I)**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Das *Monoäthylester*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NBrO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  liegt vielleicht in der S. 387 als Brommesitencarbaminäthyläthersäure beschriebenen Verbindung vor.

### Ia. Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_5$ .

**$\beta$ -Methylaminocrotonsäureäthylester-Aethylidenacetessigester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Mischen von  $\beta$ -Methylaminocrotonsäureester (S. 664) mit Aethylidenacetessigester (S. 256) unter Kühlung (KNOEVENAGEL, REINECKE, B. 32, 420). — Prismatische Krystalle, die an der Luft trübe und gelb werden. Schmelzpt.: 103—104°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, heissem Ligroin und verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser. Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1,3-Dimethyl-Cyclohexanon(5) (S. 524) über.

## XXXVIIIa. Hydroxylaminosäuren.

B. Die Nitrile von  $\alpha$ -*N*-Hydroxylaminosäuren entstehen durch Zusammenbringen von Aldoximen (S. 489) mit höchst conc. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1548):  $C_2H_5.CH:N.OH + HCN = C_2H_5.CI(NH.OH).CN$ . Man verseift die Nitrile durch kalte, rauchende Salzsäure.

A. Hydroxylaminderivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ .I. Hydroxylaminoessigsäuren  $C_2H_5O_3N$ .

1) *N*-Hydroxylaminoessigsäure, Aminoessigsäure, Amidoxylessigsäure  $OH.NH.CH_2.CO_2H$ . B. Bei 15–20 Minuten langem Kochen einer wässrigen Lösung von 5–10% von Isonitraminessigsäure (S. 672) mit  $\frac{1}{10}$  Vol. rauchender Salzsäure (W. TRAUBE, B. 28, 2300). Man verdunstet im Vacuum, löst den zurückbleibenden Syrup in wenig Wasser und neutralisirt nahezu mit Ammoniak. — Bei kurzem Kochen von Isobenzaldioximessigsäure (Hptw. Bd. III, S. 44) mit conc. Salzsäure (HANTZSCH, WILD, A. 289, 309). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (unter Dunkelfärbung) (T.); 132° (H., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Reducirt  $AgNO_3$  und Fehling'sche Lösung sofort, schon in der Kälte. Wird durch  $NaNO_2$  + Essigsäure in Isonitraminessigsäure zurückverwandelt.

2) *O*-Hydroxylaminessigsäure  $NH_2.O.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Aethylbenzhydroximessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1203) mit Salzsäure (WERNER, B. 26, 1569):  $C_6H_5.C(OH)(H_3).N.O.CH_2.CO_2H + H_2O = C_2H_5O_3N + C_7H_5O_2.C_2H_5$ . — Syrup, der über  $H_2SO_4$  gummiartig eintrocknet (W., SONNENFELD, B. 27, 3352). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. —  $Ag.C_2H_4O_3N$ . Krystalle. Zersetzt sich am Lichte und in der Wärme. —  $C_2H_5O_3N.HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Oximinoessigsäure, Glyoxylsäurederivat der *O*-Hydroxylaminessigsäure  $C_4H_5O_5N = CO_2H.CH:N.O.CH_2.CO_2H$ . B. Bei 8–10-stdg. Erwärmen auf 40° von 1 Mol.-Gew. Aethanoximsäure (S. 180) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chloroessigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (HANTZSCH, WILD, A. 289, 298). Man kocht das Product mit Benzol aus. — Entsteht neben Aethanoximsäure bei 16-stdg. Erwärmen auf 40–45° von 2 Mol.-Gew. Chloroessigsäure mit 1 Mol.-Gew.  $NH_3O$  und 2 Mol.-Gew. Kalilauge (H., W.). — Krystalle (aus Essigäther), Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 181° unter  $HCN$ -Entwicklung, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Benzol und  $CHCl_3$ , leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) auf 100° entsteht Glykokoll (S. 655). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in  $CO_2$ ,  $HCN$  und Glykolsäure. Zerfällt mit conc. Salzsäure erst bei 140° in  $CO_2$ , Ameisensäure, Ammoniak, Glykolsäure. —  $(NH_4)_2.C_4H_5O_5N$ . Krystallinisch. —  $Ba.C_4H_5O_5N + H_2O$ . Kleine Nadeln. —  $Ag_2.C_4H_5O_5N$ . Krystallinischer Niederschlag.

Oximino-propionacetsäure  $C_5H_7O_5N = CH_3.C(CO_2H):N.O.CH_2.CO_2H$ . B. Bei 8-stdg. Erwärmen auf 55° von 1 Mol.-Gew. Propanoxim(2)-Säure (S. 181) mit 1 Mol.-Gew. Chloroessigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (HANTZSCH, WILD, A. 289, 303). Man extrahirt das mit Schwefelsäure angesäuerte Product wiederholt mit Aether. — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht Aminopropionsäure (S. 659). —  $Ag_2.C_5H_7O_5N$ . Niederschlag. Krystalle (aus heissem Wasser).

2.  $\alpha$ -*O*-Hydroxylaminopropionsäure  $C_3H_7O_3N = CH_3.CH(O.NH_2).CO_2H$ . Gummi (WERNER, SONNENFELD, B. 27, 3354). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. —  $C_3H_7O_3N.HCl$ . Prismen. Schmelzp.: 168° (unter Zersetzung).

3. Hydroxylaminobuttersäuren  $C_4H_9O_3N$ .

1) Derivate der Normalbuttersäure.

1)  $\alpha$ -*N*-Hydroxylaminonormalbuttersäure  $CH_3.CH_2.CH(NH.OH).CO_2H$ . B. Man lässt das Nitril (s. d.) 3 Tage mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1548). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 166–167° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in Aether und Benzol, fast unlöslich in Alkohol. — Beim Schmelzen werden kohlen-saures Ammonium und eine Pyridinbase abgespalten. Reducirt Silberlösung in der Kälte.

2)  $\alpha$ -O-Hydroxylaminobuttersäure  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben Benzoësäureäthylester bei mehrmaligem Eindampfen von Aethylbenzhydroximobuttersäure mit verdünnter Salzsäure (WERNER, FALCK, B. 29, 2658). Man stellt das Silbersalz dar und zersetzt es durch  $\text{H}_2\text{S}$ . — Schmelzp.:  $156^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $165,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

2) Derivate der Isobuttersäure.

1)  $\alpha$ -N-Hydroxylaminoisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man erwärmt 1 Thl. des entsprechenden Nitrils (s. d.) mit 8 Thln. Vitriolöl und 5,3 Thln. Wasser 2 bis 3 Stunden lang auf  $80$ – $85^\circ$  (MÜNCH, B. 29, 64). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $168^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

Möglicherweise verschieden von vorstehender Säure ist die Amidoxylisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  von GOMBERG. B. Durch Spaltung der Isonitraminobuttersäure (S. 673) mit Salzsäure (GOMBERG, A. 300, 75). Zwei Modifikationen: 1. Grosse, reguläre, diamantglänzende Rhomboëder; Schmelzp.:  $195$ – $196^\circ$ ; 2. Lange, weisse Prismen, die bei  $260^\circ$  noch nicht geschmolzen sind. Die erste geht beim Kochen mit Wasser manchmal in die zweite über. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in heissem Wasser. Reducirt Ag-Lösung und FEHLING'sche Lösung. Liefert mit Bleiacetat in verdünnter Essigsäure durch  $\text{NaNO}_2$  wieder isonitraminobuttersäures Blei.

2)  $\alpha$ -O-Hydroxylaminoisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Aethylbenzhydroximisobuttersäure mit verdünnter Salzsäure auf  $100^\circ$  (WERNER, BIAL, B. 28, 1378). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $137^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

4.  $\alpha$ -N-Hydroxylaminonormalvaleriansäure  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man lässt 20 g des Nitrils (s. d.) 3 Tage lang mit 80 g conc. Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1553). Beim Kochen von  $\alpha$ -Isonitraminvaleriansäure (S. 674) mit Salzsäure (TRAUBE, B. 28, 2300). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $156^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Wird durch  $\text{NaNO}_2 + \text{Essigsäure}$  in Isonitraminvaleriansäure zurückverwandelt.

5.  $\alpha$ -N-Hydroxylaminoisobutylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Auflösen des entsprechenden Nitrils in rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1556). — Glänzende Säulen (aus Wasser). Schmelzp.:  $151^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

6.  $\alpha$ -N-Hydroxylaminonormalcaprylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 2-tägigem Stehen des entsprechenden Nitrils mit 4–5 Thln. rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1558). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

## B. Hydroxylaminderivat der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .

N-Hydroxylaminocampholacton  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . B. Aus Nitrocampholacton (S. 248) durch Zinkstaub und Eisessig (SCHRYVER, Soc. 73, 563). — Quadratische Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $148^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, schwer in Petroleumäther. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Hat schwach basischen Charakter. Wird von Eisenchlorid zu Nitrosocampholacton (S. 248) oxydirt.

## XXXVIII b. Isonitraminsäuren, Nitrosohydroxylaminosäuren.

Allgemeines siehe: W. TRAUBE, A. 300, 89 ff.

1. Isonitraminessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{N}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verseifen von  $\alpha$ -Isonitraminacetessigsäureäthylester (S. 674) mit Natronlauge (TRAUBE, B. 28, 1791). Zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt. — Nur in Lösungen beständig. Bei der Reduction

mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht Hydrazin. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Ammoniak und Aminoessigsäure (S. 655). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Diazoessigsäure (Spl. zu Bd. I, S. 1492); mit Natriumamalgam + Schwefelsäure entsteht Hydrazinoessigsäure (S. 674). —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ . Blättchen. Schmelzp.: 166—168° (unter Zersetzung). —  $\text{Ca}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser und Essigsäure. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Amidoxylessigsäure (S. 671).

Nitraminessigsäure  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. S. 655.

Methylisonitraminessigsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$  (s. u.) durch Alkalien oder verdünnte Säuren (SIELAFF, A. 300, 130). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Durch Reduktion entsteht glatt Hydrazinoessigsäure (S. 674). — Die Salze sind leicht löslich in Wasser. Das Natriumsalz krystallisiert nicht. —  $\text{K} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ . Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methylisonitraminessigsäure- $\alpha$ -Methylester  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus isonitraminessigsaurem Silber durch  $\text{CH}_3\text{J}$  neben einem gelben, öligen, wohl isomeren Ester (SIELAFF, A. 300, 129). — Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Wird durch Ammoniak in das Amid, durch Alkalien oder verdünnte Säuren in die freie Methylisonitraminessigsäure verwandelt.

Aethylisonitraminessigsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Den nicht krystallisierenden Ester erhält man aus isonitraminessigsaurem Silber und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ; daraus durch Verseifen die Säure (SIELAFF). —  $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ . Löslich in Alkohol und Wasser.

**2.  $\alpha$ -Isonitraminpropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Einleiten von NO in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte, alkoholische Lösung von Methylacetessigester (S. 242) und Verseifen des ausgeschiedenen Isonitraminmethylacetessigesters durch Natronlauge (TRAUBE, B. 28, 1793). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter 0° entstehen  $\alpha$ -Hydrazinopropionsäure (S. 674) und Diazopropionsäure. —  $\text{Pb} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure.

Methylisonitraminpropionsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem durch Methylierung von Isonitraminpropionsäure erhaltenen öligen Ester durch Verseifung (SIELAFF, A. 300, 132). —  $\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**3.  $\alpha$ -Isonitraminbuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Einleiten von NO in die mit Kaliumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Aethylacetessigester (S. 243) und Verseifen des gebildeten Isonitraminäthylacetessigesters durch Natronlauge (TRAUBE, B. 28, 1793). — Nur in Lösung beständig. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht  $\alpha$ -Hydrazinobuttersäure (S. 675). —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallkrusten (aus verdünnter Essigsäure). Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Pb} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen.

Methylisonitraminbuttersäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem bei der Methylierung der Isonitraminbuttersäure gewonnenen Ester durch Verseifung (SIELAFF, A. 300, 133). —  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ . Grosse Oktaeder. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**4. Isonitraminisobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Neben Oxyisobuttersäure (S. 225) durch Zersetzung der Dinitrosohydrazoisobuttersäure (S. 676) beim Uebergießen mit Alkalien, Natrium-Phosphat oder -Borat (GOMBERG, A. 300, 69). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -N-Hydroxylaminoisobuttersäure (S. 672) (G., A. 300, 76). — *Darst.* Man zerlegt die Dinitrosohydrazoisäure mit Bleiacetat in verdünnter, essigsaurer Lösung bei 0° und zersetzt das trockene Bleisalz mit  $\text{H}_2\text{S}$  in ätherischer Lösung (G., A. 300, 69). — Durchsichtige, rhombische (ZIRNIGLEBL) Krystalle aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelzp.: 94—95°. In den meisten Lösungsmitteln sehr veränderlich. In trockenem Zustande längere Zeit beständig. Zweibasische Säure. Gegen Alkalien viel beständiger als gegen Säuren. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht Amidoxylisobuttersäure (S. 672, Z. 13 v. o.). — Salze:  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallinischer Niederschlag, aus Aether durch Ammoniak gefällt. Zuerst bildet sich wahrscheinlich das neutrale Salz, das sich aber leicht spaltet. —  $\text{K}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ . Feiner, krystallinischer Niederschlag aus Alkohol-Aether durch alkoholische Kalilauge. —  $\text{Pb} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Durchsichtige Prismen, aus der Lösung in kalter, verdünnter Salpetersäure durch Natriumacetat gefällt —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallinisch.

**5.  $\alpha$ -Isonitraminvaleriansäure**  $C_5H_{10}O_4N_2 = HO_2N_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Aus Propylacetessigester (Hptw. Bd. I, S. 606), analog der Isonitraminbuttersäure (s. o.) (TRAUBE, *B.* 28, 1794, 2301). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht  $\alpha$ -N-Hydroxyaminovaleriansäure (S. 672). —  $Ba.C_5H_8O_4N_2$ . Krystallinisch. —  $Pb.C_5H_8O_4N_2$ .

**6.  $\alpha$ -Isonitraminacetessigsäure**  $C_4H_6O_5N_2 = CH_3.CO.CH(N_2O_2H).CO_2H$ . Aethyl-ester  $C_6H_{10}O_5N_2 = C_4H_5N_2O_5(C_2H_5)$ . *B.* Man sättigt die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Acetessigester (S. 237) nahezu mit NO, versetzt dann wiederum mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und sättigt mit NO (TRAUBE, *B.* 27, 1507; 28, 1789). — Liefert mit Phenylhydrazin + Essigsäure in der Kälte Acetylglykolsäureäthylesterphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 704), beim Erhitzen Benzolazophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1488). Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht Isonitraminessäure (S. 672). —  $Na_2.C_6H_8O_5N_2 + H_2O$ . Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. Zerfällt durch  $CO_2$ , wie auch durch Mineralsäuren in Stickstoff, Isonitrosoacetessigester (S. 239), Oxalsäure und Essigsäure.

## XXXVIIIc. Hydrazinosäuren und verwandte Säuren.

### I. Derivate der Essigsäure $CH_3.CO_2H$ .

Hydrazinessäure, Glykolsäurehydrazid  $NH_2.NH.CO.CH_2OH$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1194 u. Spl. dazw.*

Hydrazinoessäure  $C_2H_4O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Durch Reduction bei 0° von Isonitraminessäure (S. 672) mit Natriumamalgam, unter jeweiligem Zusatz von Schwefelsäure (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* 29, 2729). Zur Reinigung wird das Oxybenzalderivat dargestellt und durch Salzsäure zerlegt. — Bei der Reduction von Methylisonitraminessäure (S. 673) (Tr., H.). — *Darst.* Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die wässrige, mit 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzte Suspension der Oxybenzalhydrazinoessäure (Spl. zu Bd. III, S. 76) (TRAUBE, HOFFA, *B.* 31, 164). — Nadelchen (durch Eintropfen der wässrigen Lösung der Säure in absolutem Alkohol erhalten). Schmelzp.: 152° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bildet mit Basen keine Salze. — Chlorhydrat. Syrup. —  $C_2H_6O_2N_2.HJ$ . Prismen. Schmelzp.: 156°.

Aethylester  $C_4H_{10}O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die Suspension der Säure in absolutem Alkohol (TRAUBE, HOFFA, *B.* 31, 165). — Gelbliches, schwerflüchtiges Oel, dessen Dämpfe Lakmus bläuen und mit flüchtigen Säuren Nebel bilden. In Wasser etwas löslich. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. —  $C_4H_{10}O_2N_2.HCl$ . Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Unter beträchtlicher Abkühlung in Wasser sehr leicht löslich. — Liefert bei der Einwirkung von Cyansäure Carbonaminohydrazoessigester, Aminohydantoinsäure-ester und Aminohydantoin (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Addirt Senföle zu Aminothiodyantoin-säuren.

Glykolhydrazidanhydrid, Hydraziglykolid  $C_4H_8O_2N_4 = \begin{matrix} CH_2.NH.NH.CO \\ CO.NH.NH.CH_2 \end{matrix}$  *B.*

Bei 10-stdg. Erhitzen auf 170—175° von Glykolsäurehydrazid (S. 658) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 369). — Feine Nadeln und Blättchen (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 205—206°. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser von 20°, fast unlöslich in Wasser von 0°, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Beständig beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien. —  $C_4H_8O_2N_4.HCl + H_2O$ . Krystalle. Schmelzp.: 40—42°. Außerst leicht löslich in Wasser.

Hydraziessäure  $C_2H_4O_2N_2 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CH.CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen auf 40° von 50 g Diazoessigsäureäthylester mit einem Gemisch aus 350 g Eisenvitriol, gelöst in 300 g Wasser und 600 g Natronlauge (1 Thl. NaOH, 14 Thle. Wasser) (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 775). Man neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit  $AgNO_3$ . — Beim Behandeln der Salze mit verdünnten Säuren entstehen Glyoxylsäure und  $N_2H_4$ . —  $Ag.C_2H_3O_2N_2$ . Niederschlag.

### 2. Derivate der Propionsäure $C_3H_6O_2$ .

$\alpha$ -Hydrazinopropionsäure  $C_3H_8O_2N_2 = NH_2.NH.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von Natrium-Methylacetessigester mit NO und zersetzt den ent-

standenen Isonitraminmethylacetessigester durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge, bis zur Verjagung des Alkohols. Dann trägt man unterhalb 0° Natriumamalgam ein, säuert schwach mit Salzsäure an und versetzt die Lösung unter Umschütteln mit Benzaldehyd (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* 29, 672). Man schüttelt das Product mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und zerlegt den Rückstand durch Wasserdampf. — Carbonamidhydrazopropionsäureester wird mit 2 1/2 Mol.-Gew. 80%iger Schwefelsäure 3—4 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 85). Carbonamidhydrazopropionitril wird erst in der Kälte, dann im Wasserbade mit 80%iger Schwefelsäure behandelt (TH., B.). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (T.); 181° (TH., B.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Acetessigester entsteht eine Verbindung, die beim Eindampfen mit Wasser in Alkohol und Methylpyrazolonpropionsäure zerfällt. Verbindet sich nicht mit Basen. — C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Krystallpulver. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Hydrazipropionsäure  $\text{CH}_3\text{C}\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}\right)\text{CO}_2\text{H}$  s. *Hptw.* Bd. I, S. 587.

Hydrazopropionsäure C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>C.CH(CH<sub>3</sub>).NH.NH.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifen der Ester (s. u. den Diäthylester) mit Barythydrat (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 90). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° (Gasentwicklung).

Dimethylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Analog dem Diäthylester (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 90). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 93°. Kp<sub>750</sub>: 220°.

Diäthylester C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Das nicht rein isolirbare Dinitril der Hydrazopropionsäure (aus Hydrazin, Aldehydammoniak und Cyankalium in angesäuerter Lösung entstehend) wird durch Stehen mit Salzsäure in das Amid verwandelt und dieses durch salzsäurehaltigen Aethylalkohol in den Ester übergeführt (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 87). — Aus Hydrazinpropionsäure (s. o.) durch Anlagerung von Aldehyd und Blausäure und Behandeln des so entstehenden Mononitrils wie oben (TH., B.). — Prismen. Schmelzp.: 78°. Kp<sub>750</sub>: 245°. Löslich in allen Lösungsmitteln.

### 3. Derivate der Buttersäuren C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

α-Hydrazinonormalbuttersäure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.NH.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H. *B.* Wie bei Hydrazinpropionsäure (s. o.) (TRAUBE, LONGINESCU, *B.* 29, 674). — Krystalle. Schmelzpunkt: 208°.

α-Hydrazinoisobuttersäure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.NH.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Einleiten eines Dampfstromes in in Wasser suspendirte, reine Benzaldehydazinoisobuttersäure (THEILE, HEUSER, *A.* 290, 17). Azoisobuttersäures Kalium (S. 676) zerfällt beim Ansäuern in Hydrazinoisobuttersäure, CO<sub>2</sub> und Aceton (TH., H., *A.* 290, 38). — Feine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 237° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische AgNO<sub>3</sub>-Lösung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Spaltet bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure Hydrazin ab. Mit Acetessigester entsteht Methylpyrazolonisobuttersäure. Mit KCN und Aceton entsteht Hydrazoisobuttersäurenitril. Mit Bromwasser entweicht aller Stickstoff. — C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HNO<sub>3</sub>. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Wasser. — (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 189° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Aethylester C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (?) = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 93—95° (THEILE, HEUSER). Sehr flüchtig.

α-Hydrazoisobuttersäure C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>H).NH.NH.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Man lässt die entsprechende Nitrilsäure oder Hydrazoisobutyronitril mit 8—10 Thln. conc. Salzsäure 24 Stunden lang stehen, verdünnt dann mit 1/2 Vol. Wasser und kocht 1 Stunde lang (THEILE, HEUSER, *A.* 290, 25). Man verdunstet die Lösung und dampft den Rückstand wiederholt mit Wasser ein. — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224°. Destillirt theilweise unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Säuren und Alkalien, sehr wenig in Alkohol, Aether und Essigäther. — Beim Erhitzen im Rohr auf 270° entsteht eine Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (S. 676). Mit Brom entsteht eine gegen 50° schmelzende Verbindung (TH., H., *A.* 290, 43). Die Ester werden durch salpetrige Säure in sehr explosive Nitrosamine übergeführt, die, wenn man in der Kälte bei Gegenwart verdünnter Salzsäure arbeitet, sich sofort in Stickstoff und ölige Ester der Nitrosoisobuttersäure (S. 184) spalten: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>R).N(NO).N(NO).C(CO<sub>2</sub>R)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NO).CO<sub>2</sub>R. Nebenher entstehen krystallinische Bisnitrosoverbindungen (GOMBERG, *A.* 300, 77).

—  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ . Seideartig glänzendes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallinisch. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Warzen.

Dimethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Glasglänzende Krystalle oder lange Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $53-54^\circ$ . Kp:  $216^\circ$  (THEILE, HEUSER). Bromwasser oxydirt zu Azoisobuttersäureester (s. u.).

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Oel. Kp:  $231-233^\circ$ .  $D_{25}^{23}$ : 0,99784 (TH., H.). Löslich in verdünnten Säuren.

Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ . B. Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrazoisobuttersäure auf  $270^\circ$  im Rohr (THEILE, HEUSER, A. 290, 28). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei  $250^\circ$ . Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Dinitrosohydrazoisobuttersäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3)_2$ . (Die aus den Umsetzungen gefolgerte Formel konnte der Unbeständigkeit wegen durch Analyse nicht controlirt werden.) B. Durch Lösen von Hydrazoisobuttersäure in Natronlauge, Versetzen mit 2 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$  und Eintragen in verdünnte Salzsäure (1:3) (GOMBERG, A. 300, 66). — Gelber, feiner Niederschlag. Getrocknet: sehr explosives, feinkrystallinisches Pulver. Unter Zersetzung und Grünfärbung löslich in Alkohol und Aether. Gegen Mineralsäuren ziemlich beständig, gegen Alkalien sehr empfindlich. Nur bei sehr starker Kühlung ohne Zersetzung in Alkali löslich und durch Salzsäure wieder abscheidbar. Durch Uebergiessen mit Alkalien erfolgt Aufbrausen und Bildung von Oxyisobuttersäure (S. 225) und einer Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$  (s. u.). Durch Natrium-Phosphat oder -Borat entstehen unter Stickstoffentwicklung Oxyisobuttersäure und Isonitraminisobuttersäure (S. 673)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + \text{N}_2$ .

Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$ . B. Aus Dinitrosohydrazoisobuttersäure beim Uebergiessen mit Alkalien (neben Isonitraminisobuttersäure, S. 673) (GOMBERG, A. 300, 68). — Weisse Nadeln aus Aether + Ligroin. Schmelzp.:  $92-93^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction. Entwickelt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein Gas und hinterlässt Oxyisobuttersäure.

Azoisobuttersäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Stehen des Diäthylesters (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (THEILE, HEUSER, A. 290, 37). Man wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag erst mit 1 Thl. Holzgeist + 1 Thl. Aether, dann mit Aether. —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (im Vacuum). Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca.  $250^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Säuren sofort in  $\text{CO}_2$ , Aceton und Hydrazinisobuttersäure (s. o.).

Dimethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . B. Wie der Acethylester (THEILE, HEUSER). — Grosse Spiese und Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $33^\circ$ . Zerfällt oberhalb  $80^\circ$  in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäureester (S. 305).

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von Bromwasser in die Lösung von Hydrazoisobuttersäureester (s. o.) in Salzsäure (1:1) (THEILE, HEUSER). Bei gelindem Erwärmen von salzsaurem Azoisobuttersäureimidoäthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1489) mit Wasser (TH., H.). — Flüssig.  $D_{24}^{26}$ : 0,9884.

4.  $\alpha$ -Hydrazinoisovaleriansäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Wie bei Hydrazinopropionsäure (s. o.) (TRAUBE, LONGINESCU, B. 29, 675). Schmelzpunkt:  $215^\circ$ .

#### 5. Derivat der Malonsäure.

Oxazolmalonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2 = \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  s. S. 282.

6. Hydrazomethylenmalonsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = (\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Tetraäthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Beim Vermischen von Aethoxymethylenmalonsäureester (S. 373) mit Hydrazinhydrat (1 Mol.) bei  $0^\circ$  (RUHEMANN, ORTON, Soc. 67, 1010). — Rhombische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $82^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in  $\text{N}_2\text{H}_4$ , Malonsäure und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Aminoäthylendicarbon säureester (S. 670) und Pyrazolonecarbon säureester. Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolonecarbon säureester (Hptw. Bd. IV, S. 536). —  $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Gelbe Nadeln.

## XXXIX. \*Cyanensäuren (S. 1216—1227).

A. \*Derivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  (S. 1217—1221).

1. \*Cyanameisensäure, Cyankohlensäure  $C_2HO_3N = CN.CO_2H$  (S. 1217). B. Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von Cyaniminokohlensäureäther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) mit verdünnter Salzsäure (NEF, A. 287, 277). Der Aethylester entsteht ferner aus  $Cl.CO_2.C_2H_5$  (S. 167) und KCN, gelöst in wässrigem Alkohol, bei  $-12^{\circ}$  (N., A. 287, 308). Aus  $Cl.CO_2.C_2H_5$  und  $AgCN$  entstehen bei  $130^{\circ}$  Cyan- und Paracyan-Ameisensäureester (NEF).

2. \*Cyanessigsäuren  $C_3H_3O_2N$  (S. 1217—1219).

1) \*Säure  $CN.CH_2.CO_2H$  (S. 1217—1219). Darst. Man neutralisirt 10 Thle. Chlor-essigsäure (S. 167), gelöst in 20 Thln. Wasser, allmählich aber genau mit  $NaHCO_3$ , wirft dann langsam 7 Thle. KCN hinzu, kühlt auf  $0^{\circ}$  ab und fällt durch 1,2 Thle. Salzsäure (D. 1, 18). Man saugt das KCl ab und verdunstet das Filtrat im Vacuum (FRÜER, A. ch. [6] 29, 439). — Schmelzp.:  $69-70^{\circ}$  (F.). — Reactionen siehe unter Aethylester.

S. 1218, Z. 11 u. 12 v. o. die Worte: „Liefert mit  $NH_3O$  die Verbindung  $C_3H_7O_3N_3$ “ sind zu streichen.

S. 1218, Z. 13 v. o. statt: A. 143, 101<sup>4</sup> lies: „A. 143, 201<sup>4</sup>“.

Methylester  $C_4H_5O_2N = C_3H_2NO_2.CH_3$ . Mol. Verbrennungswärme: 471,9 Cal. bei const. Druck (GUINCHANT, Bl. [3] 13, 1029).

\*Aethylester  $C_5H_7O_2N = C_3H_2NO_2(C_2H_5)$  (S. 1218). Brechungsvermögen:  $B_{D,17}^{20}$ , Ph. Ch. 16, 214. Mol. Verbrennungswärme: 629,7 Cal. bei const. Druck (GUINCHANT). Dielektricitätsconstante: Löwe, W. 66, 398. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310. — Hydrazinhydrat erzeugt Cyanacetylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Liefert mit  $NH_3O$  die Verbindung  $C_3H_7O_3N_3$  (s. Hptw. Bd. I, S. 1219, Z. 9 v. o.). Die Einwirkung von Chloroform auf die Na-Verbindung führt zum  $\alpha\gamma$ -Dicyanoglutaconsäureäthylester (S. 687) (ERRERA, G. 27 II, 393). Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat meist mit 1 Mol.-Gew. Aldehyden:  $CH_3O.C_6H_4.CHO + CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5 + H_2O$ . Doeh mit Salicylaldehyd erfolgt eine andere Condensation (BECHERT, J. pr. [2] 50, 10):  $OH.C_6H_4.CHO + 2CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.CH[CH(CN).CO_2.C_2H_5] + H_2O$ . Beim Erhitzen mit o-Aminobenzaldehyd entsteht  $\beta$ -Cyanpseudocarbostyril (Hptw. Bd. IV, S. 360), analog ist die Reaction mit o-Aminoacetophenon. Durch Einwirkung von Ammoniak und Aldehyden auf den Ester entstehen die Ammoniumsalze von  $\gamma$ -Alkyl- $\beta\beta$ -Dicyan- $\alpha\alpha$ -Dioxypyridinen (GUARESCHI, C. 1899 II, 118). Durch Einwirkung von Aceton und Ammoniak entsteht 3-Cyan-4,6,6-Trimethyl-dihydropyridon(2) (s. Spl. zu Bd. IV, S. 89) (G., B. 26 Ref., 450). Bei der Einwirkung auf Ketone  $CH_3.CO.C_nH_{2n+1}$  in alkoholischem Ammoniak entstehen

$\beta\beta$ -alkylirte  $\alpha\alpha$ -Dicyanoglutaconimide  $(CH_3)(C_nH_{2n+1})C \begin{matrix} \text{CH(CN).CO} \\ \text{CH(CN).CO} \end{matrix} NH$  (GUARESCHI,

GRANDE, QUENDA, PASQUALI, C. 1897 I, 903, 928; GUARESCHI, GRANDE, C. 1899 II, 439). Diazobenzol erzeugt  $\alpha$ -Benzolazocyanessigsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 1454). Einwirkung der Na-Verbindung auf halogensubstituirte Indone und Chinone: LIEBERMANN, B. 32, 916.

Verbindung  $C_3H_4ON_2$ . B. Aus Cyanessigester, Ammoniak und Methylhexylketon oder Methylbutylketon (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Nicht identisch mit Cyanacetamid. Bräunt sich bei  $300^{\circ}$ , ohne zu schmelzen.

Verbindung  $C_6H_5ON_3$ . B. Aus Aceton, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Schmelzp.:  $213-214^{\circ}$ .

Verbindung  $C_8H_9ON_3$ . B. Aus Methylpropylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Blättchen. Schmelzp.:  $196-197^{\circ}$ . Sehr unbeständig gegen Ammoniak. Liefert in Berührung damit Propan, HCN und Dicyanmethylglutaconimid.

Verbindung  $C_9H_{11}ON_3$ . B. Aus Methylbutylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.:  $177^{\circ}$  bis  $178^{\circ}$ . Wird durch Erwärmen mit Ammoniak unter Entwicklung von HCN und Bildung von Dicyanmethylglutaconimid zersetzt.

Verbindung  $C_{11}H_{15}ON_3$ . B. Aus Methylhexylketon, Cyanessigester und Ammoniak (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.:  $152^{\circ}$ . Löslich in Ammoniak und zersetzt sich in dieser Lösung unter Abspaltung von HCN, Entwicklung eines Gases und Bildung von Dicyanmethylglutaconimid.

Dicyanessigsäure  $C_4H_2O_3N_2 = CH(CN).CO_2H$ . Methylester  $C_5H_4O_3N_2 = C_4HN_2O_2.CH_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Eingiessen von 7,1 g Chlorameisensäuremethyl-

ester (Hptw. Bd. I, S. 465) in ein, auf  $-15^{\circ}$  abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1478), gelöst in wenig Methylalkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm Methylalkohol (Hesse, *Am.* 18, 740). —  $\text{Na.C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Löslich in Alkohol.

\* **Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_4\text{HN}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$  (S. 1218). *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Eintragen von 8,5 g Chlorameisensäureäthylester in ein auf  $-15^{\circ}$  abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonsäurenitril, gelöst in wenig absolutem Alkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm absolutem Alkohol (Hesse). — Gelatinös. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. —  $\text{Na.C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Feine Nadelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in 8 Thln. Aethylacetat (H.). Krystallisiert unzersetzt aus heisser Salzsäure. — Ag.Ä. Niederschlag. Mikroskopische Nadeln (aus heissem Wasser).

\* **Säuren**  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2$  (S. 1218).

b) \* **Nitrosocyanessigsäure, Cyanoximidoessigsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{CN.C(N.OH).CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (S. 1218). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von überschüssiger, verdünnter Salzsäure in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalolhydroxamsaurem Ammonium und 1 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$  in Eiswasser (Hantzsch, Urbahn, *B.* 28, 761). Beim Kochen von Furaandicarbonsäure (Hptw. Bd. I, S. 538) mit Wasser (Wolff, *B.* 28, 72). — Wird am leichtesten dargestellt durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit 3 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge (Müller, *A. ch.* [7] 1, 521). Wird durch  $\text{FeCl}_3$  gelb gefärbt.

\* **Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{HN}_2\text{O}_3.\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (S. 1219). *B.* Wie der Aethylester (Müller, *A. ch.* [7] 1, 506, 524). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$  in Tafeln. Der über Schwefelsäure entwässerte Ester schmilzt bei  $119-120^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Zerlegt Carbonate. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen. —  $\text{Pb.A}_2$ . Goldgelber Niederschlag. —  $\text{Cu.A}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Grüne, mikroskopische Krystalle. — Ag.Ä. Braungelber, amorpher Niederschlag.

**Aethyläther des Methylesters**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CN.C(N.O.C}_2\text{H}_5). \text{CO}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Silbersalze des Methylesters, vertheilt in Benzol, und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (Müller, *A. ch.* [7] 1, 533). — Flüssig.  $\text{Kp}_{24}$ :  $121-124^{\circ}$ .

\* **Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_3\text{HN}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 1219). *B.* Man versetzt Cyanessigsäureester (S. 677) mit 1 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in dem doppelten Gewicht Wasser, und tröpfelt  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure von 10% hinzu (Müller, *A. ch.* [7] 1, 504). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $133^{\circ}$  (Nef, *A.* 280, 331). Verbindet sich direct mit Anilin u. s. w. Wird von verdünnter Natronlauge (3 Mol.-Gew.) verseift in  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$  und Cyanoximidoessigsäure, beim Kochen mit conc. Kalilauge erfolgt aber Spaltung in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$  und Isonitrosomalonsäure (S. 282). Auch entsteht mit absolutem Alkohol und  $\text{HCl}$ -Gas Isonitrosomalonsäureester. —  $\text{NH}_4.\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Schmelzp.:  $145^{\circ}$  bis  $146^{\circ}$  (unter Zersetzung). —  $\text{Na.C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2)_2$ . Hellgelber Niederschlag. —  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Grünes Krystallpulver. — Ag. $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Gelber Niederschlag.

**Aethyläther des Aethylesters**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CN.C(NO.C}_2\text{H}_5). \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *E.* Man versetzt Cyanoximidoessigester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und kocht  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang mit überschüssigem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (Müller, *A. ch.* [7] 1, 520). — Flüssig.  $\text{Kp}_{28}$ :  $125-127^{\circ}$ . Schmeckt süß.

**Methenylamidoximessigsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NH}_2.\text{C(N.OH).CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Cyanessigsäure (S. 677) und  $\text{NH}_3\text{O}$  bei  $40^{\circ}$  (Modeen, *B.* 27, 261). Beim Digeriren von Methenylamidoximacethydroxamsäure (s. u.) mit Salzsäure (M.). — Dicke Blätter. Schmelzpunkt:  $144^{\circ}$ . Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und Aethenylamidoxim (Hptw. Bd. I, S. 1484). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2)_2$ . — Hydrochlorid. Schmelzp.:  $143^{\circ}$ . — Sulfat. Schmelzpunkt:  $160^{\circ}$ .

\* **Methenylamidoximacethydroxamsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NH}_2.\text{C(N.OH).CH}_2.\text{CO.NH.OH}$  (S. 1219). *B.* Entsteht aus Cyanacetamid (S. 701) und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (Modeen, *B.* 27 Ref., 260). — Zersetzt sich gegen  $152^{\circ}$ . Wird aus der Lösung in Baryt durch  $\text{CO}_2$  gefällt. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in  $\text{NH}_3\text{O}$  und Methenylamidoximessigsäure. —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3.\text{HCl}$ . Schmelzp.:  $120-121^{\circ}$ . — Nitrat. Schmelzp.:  $85^{\circ}$ .

**Dioxycyanuressigsäure**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 = \text{N} \begin{matrix} \text{C(OH):N} \\ \text{C(OH).N} \end{matrix} \text{C.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 3—4-stdtg. Erhitzen auf  $130^{\circ}$  von Dioxycyanurmalonalsäurediäthylester (S. 685) mit conc. Salzsäure (Kolb, *J. pr.* [2] 49, 96). — Nadeln (aus conc. Salzsäure). Zersetzt sich bei  $180^{\circ}$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ . Das Silbersalz liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Dioxycyanurmethyl (Spl. zu Bd. IV, S. 1120). —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag.

**3. \* Säuren**  $C_4H_5O_2N$  (S. 1219—1220).

2) \* **$\alpha$ -Cyanpropionsäure**  $CH_3CH(CN).CO_2H$  (S. 1219). Darst. BONE, PERKIN (Soc. 67, 421) verwenden 100 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester (S. 173), 50 g KCN und 50 g absoluten Alkohol.

\***Aethylester**  $C_6H_9O_2N = C_4H_4NO_2.C_2H_5$  (S. 1219). B. Aus  $CN.CHNa.CO_2.C_2H_5$  [dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Cyanessigsäure-äthylester (S. 677)] und Jodmethyl (HENRY, Soc. 52, 796). — Kp: 194°. Kp: 191—193° (uncorr.) (GRANGER, B. 30, 1055). Kann durch Behandlung mit Natrium und Halogenalkyl in Methylalkylcyanessigester übergeführt werden.

4) \***Methylcyanessigsäure**  $CN.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 1220). Identisch mit  $\alpha$ -Cyanpropionsäure, s. oben Nr. 2.

$\alpha\beta$ -**Dicyanpropionsäure**  $C_4H_3O_2N_2 = CH_2(CN).CH(CN).CO_2H$  (?). **Aethylester**  $C_7H_7O_2N_2 = C_5H_5N_2O_2.C_2H_5$ . B. Entsteht neben Cyanpropionsäureester (s. u.) beim Kochen von unreinem (?)  $\alpha$ -Brompropionsäureester mit KCN und absolutem Alkohol (BONE, PERKIN, Soc. 67, 422). — Seidglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 118°.

**4. \* Cyanbuttersäuren**  $C_5H_7O_2N$  (S. 1220).

1) \***Normale  $\alpha$ -Cyanbuttersäure**, **Aethylcyanessigsäure**  $(C_2H_5)(CN)CH.CO_2H$  (S. 1220). B. Das nach HENRY dargestellte Aethylester-Rohproduct enthält 30% Diäthylcyanessigester; behandelt man es mit kalter Natronlauge, so wird nur der Monoäthylcyanessigester verseift (HESSLER, Am. 22, 173). — Flüssig. Kp<sub>24</sub>: 160—161°. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Butyronitril (Hptw. Bd. I, S. 1465). —  $C_6H_6O_2N$ .Ag. Krystallinischer, weisser Niederschlag.

\***Aethylester**  $C_7H_{11}O_2N = C_5H_9NO_2.C_2H_5$  (S. 1220). Darst. des reinen Esters aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl bei 50°: HESSLER, Am. 22, 169. — Oel. Kp: 207—209°. D<sup>20</sup>: 0,985. —  $Na.C_7H_{10}O_2N$  (KRÜCKEBERG, J. pr. [2] 49, 337).

2)  **$\beta$ -Cyanbuttersäure**  $CH_3CH(CN).CH_2.CO_2H$ . **Aethylester**  $C_7H_{11}O_2N = CH_3CH(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Bei 7-stdg. Erhitzen auf 60° von 18,5 g Aethylidenmalonsäurediäthylester (S. 327), gelöst in 300 ccm Alkohol, mit der Lösung von 6,5 g KCN in 30 ccm Wasser (BREDT, KALLEN, A. 293, 351). — Flüssig. Kp<sub>14</sub>: 105—106°. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser entsteht Brenzweinsäure (S. 290).

3)  **$\gamma$ -Cyanbuttersäure**  $CN.(CH_2)_3.CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid (DIEKMANN, B. 33, 588). — Zerfliessliche Blättchen. Schmelzp.: ca. 45°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin. Giebt mit verdünnter Natronlauge erwärmt Glutarsäure (S. 292), mit Hydroxylamin u. a. Glutarimidoxim (Hptw. Bd. I, S. 1487) und, mit Wasser auf 190° erhitzt, Glutarimid (Hptw. Bd. I, S. 1385). — Ag-Salz. Niederschlag aus Wasser, verharzt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Cu-Salz. Kryställchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4)  **$\alpha$ -Cyanisobuttersäure**  $(CH_3)_2C(CN).CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C(CN).CO_2.C_2H_5$ . B. Unter den Einwirkungsproducten eines Gemisches von Malonsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1478),  $CH_3J$  und  $CH_3ONa$  findet sich der Iminoäther  $(CH_3)_2C(CN).C(NH).OC_2H_5$ , den man durch kalte, conc. Salzsäure zerlegt (HESSE, Am. 18, 743). — Oel. Kp<sub>20</sub>: 76—78°.

**5. \* Cyanvaleriansäuren**  $C_6H_9O_2N$  (S. 1220).

1) u. 2) \***Cyanderivate der Normalvaleriansäure** (S. 1220).

$\alpha\delta$ -**Dicyanvaleriansäureäthylester**  $C_6H_{11}O_2N_2 = CN.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von Aethylenbromid (S. 41) auf Natrium-Cyanessigester (S. 677) (neben Cyantrimethylencarbonsäureester, S. 680) (CARPENTER, PERKIN, Soc. 75, 928). — Krystalle aus Alkohol und Petroleumäther. Schmelzp.: 119,5°. Unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther, löslich in siedendem Wasser, Petroleumäther und Alkohol. Giebt beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge Adipinsäure (S. 293).

4)  **$\beta$ -Cyan- $\alpha,\alpha$ -Dimethylpropionsäure**  $C_6H_9O_2N = NC.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . **Aethylester**  $C_8H_{13}O_2N = C_6H_9NO_2.C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen des  $\beta$ -Cyan- $\alpha,\alpha$ -Dimethylbernsteinsäuremonoäthylesters (S. 686) (BLAISE, C. r. 128, 677; Bl. [3] 21, 541). — Kp<sub>755</sub>: 217—218°.

**6. \* Säuren**  $C_7H_{11}O_2N$  (S. 1220).

2) **Methylpropylcyanessigsäure**, **2-Methyl-2-Cyanpentansäure**  $CH_3.CH_2.C(CH_3)(CN).CO_2H$ . **Aethylester**  $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$ . B. Bei Einwirkung

von Propyljodid auf eine alkoholische Lösung von Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester (S. 679) (GRANGER, *B.* 30, 1055). — Oel. Kp: 216—222°. Riecht thymianählich.

5-Brom-2-Methyl-2-Cyanpentansäure  $C_7H_{10}O_2NBr = CH_2Br.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CN).CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{14}O_2NBr = C_7H_9BrNO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen des Gemisches aus 22 g Natrium, gelöst in 240 ccm absolutem Alkohol, und 124 g  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester (S. 679) in 197 g 1,3-Dibrompropan (S. 43) (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 729). — Oel. Kp<sub>13</sub>: 160—163°.

3)  $\gamma$ -Cyan- $\beta\beta$ -Dimethylbuttersäure  $NC.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Destillation des  $\alpha$ -Cyan- $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäuremonoäthylesters (S. 686) (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 53). — Leichtflüchtiges Oel. Kp: 244°. Gibt mit conc. Salzsäure das Imid der Dimethylglutarsäure.

4)  $\beta$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Dimethylbuttersäure  $CN.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim 8—10-stdg. Kochen von 1 Thl. Cyantrimethylbernsteinsäureester (S. 686) mit 2 Thln. Kali und Alkohol (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 425). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Das Destillat kocht man mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und lässt mit  $CaCl_2$  stehen, wodurch cyandimethylbuttersaures Salz auskrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin. Wird von conc. Salzsäure nur bei mehrstündigem Kochen zerlegt in Ammoniak und Trimethylbernsteinsäure (S. 300). Mit Essigsäureanhydrid entsteht die  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -Acetotrimethylpropionsäure (s. S. 685). — Ag.Ä. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

5) Diäthylcyanessigsäure  $(C_2H_5)_2C(CN).CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Diäthylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) oder Diäthylcyanacetamid mit conc. Salzsäure auf 100° (HESSE, *Am.* 18, 748). — Schmelzp.: 57°. Kp<sub>18</sub>: 162—164°. Siedet unzerstört an der Luft. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° entsteht Diäthyllessigsäure (S. 156).

Aethylester  $C_9H_{15}O_2N = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus 7,8 g Diäthylcyanacetiminoäthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1491), gelöst in 65 ccm Alkohol von 33%, und 8 ccm conc. Salzsäure (HESSE, *Am.* 18, 746). — *Darst.* Das durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Cyanessigester (S. 677) erhaltene Gemisch von Mono- und Diäthyl-Cyanessigester wird mit kaltem Ammoniak 24 Stunden stehen gelassen, wobei der Monoäthylcyanessigester in Amid verwandelt wird, der Diäthylcyanessigester intact bleibt (HESSLER, *Am.* 22, 171). — Oel. Kp<sub>14</sub>: 100—101°. Kp: 215—216°. Mischbar mit organischen Flüssigkeiten. Unlöslich in Wasser.

9.  $\alpha$ -Cyanarachinsäure  $C_{21}H_{30}O_2N = C_{20}H_{30}(CN)O_2$ . *B.* Bei 5-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Bromarachinsäureäthylester (S. 178), gelöst in Alkohol, mit überschüssigem KCN, gelöst in wenig Wasser (BACZEWSKI, *M.* 17, 542). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Oktodekylmalonaminsäure und Oktodekylmalonsäure (S. 315).

10.  $\alpha$ -Cyanbehensäure  $C_{23}H_{41}O_2N = C_{21}H_{43}.CH(CN).CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brombehensäure (S. 179) und KCN in alkoholischer Lösung (FILETI, *G.* 27 II, 298). — Nadelchen aus hochsiedendem Petroleumäther. Schmelzp.: 87—89°. Zersetzt sich bei 180°.

11.  $\alpha$ -Cyancerotinsäure  $C_{26}H_{49}O_2N = C_{23}H_{47}.CH(CN).CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromcerotinsäureester (S. 179) mit KCN und Alkohol (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 237). — Schmelzp.: 88°. Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und Cerotinsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1468).

## B. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 1221).

### I. \* Säuren $C_5H_5O_2N$ (S. 1221).

4) Cyantrimethylencarbonsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 > C < \begin{matrix} CN \\ CO_2H \end{matrix} \end{matrix}$ . *B.* Der Aethylester entsteht aus Natrium-Cyanessigester (S. 677) und Aethylenbromid; durch Verseifung mittels kalter, methylalkoholischer Kalilauge entsteht die Säure (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* 75, 924). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 149°. Gibt beim Kochen mit wässriger Kalilauge Trimethylenedicarbonsäure. —  $Ba(C_2H_4O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. — Ag.Ä. Prismen.

Aethylester  $C_7H_9O_2N = C_5H_4NO_2.C_2H_5$ . Kp<sub>766</sub>: 210—211°. D<sub>4</sub>: 1,0783 (C., P.).

2. \* Säuren  $C_6H_7O_2N$  (S. 1221).

2) **2-Cyanpenten(?) - Säure (I)**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Methyläthylakrolein beim Erhitzen von Propionaldehyd und Cyanessigsäure (S. 677) auf 85° im Rohr (STRASSMANN, M. 18, 731). — Blättchen aus Aether-Ligroin. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 64—65°. Liefert beim Verseifen mit kochender Kalilauge Malonsäure. Verliert bei 100°  $CO_2$  und verwandelt sich in Pentennitril.

3)  **$\alpha$ -Cyan tetramethylencarbon säure**  $\begin{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C(CN) \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Der Aethylester entsteht aus Trimethylenbromid und Natrium-Cyanessigester (S. 677); man verseift den Ester mit kalter, methylalkoholischer Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, Soc. 75, 930). — Seide glänzende Nadeln (aus  $CS_2$  und Aether). Schmelzp.: 69—70°. Ist sublimierbar. Zerfällt aber bei 160° in  $CO_2$  und Cyan tetramethylen. —  $Ba(C_6H_5O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . — Ag.Ä.  
Aethylester  $C_8H_{11}O_2N = C_6H_8NO_2(C_2H_5)$ . Kp<sub>760</sub>: 213—214° (C., P.).

**2a. 2-Cyan-4-Methylpenten(?) - Säure**  $C_7H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen auf 100° von Cyanessigsäure (S. 677) mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (BRAUN, M. 17, 219). — Nadeln und Blättchen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroin. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und das Nitril  $C_6H_7N$ . Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Isobutyraldehyd und Ammoniak. Addirt kein Brom. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**2b. 2-Cyan-5-Methylhexen(?) - Säure (I)**  $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . Darst. Durch 5—6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von Cyanessigsäure (S. 677) und Isovaleraldehyd (STRASSMANN, M. 18, 723). — Weisse Nadeln aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 53°. Löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Isovaleraldehyd (bezw. seine Condensationsproducte) und Malonsäure zersetzt, verliert bei 100°  $CO_2$  und verwandelt sich in das Isoheptennitril. —  $(C_8H_{10}O_2N)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ .

3. \* Säuren  $C_{10}H_{15}O_2N$  (S. 1221).

2) **Cyanlauronsäure**  $CN \cdot C_9H_{11} \cdot CO_2H$ . a)  **$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Lauronsäure**. B. Beim Eintragen von  $\alpha$ -Camphersäureimidhydrochlorid in abgekühltes Ammoniak von 12% (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 14, 262). Beim Behandeln von Isonitrosocampher mit  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  oder Acetylchlorid und nachherigem Zusatz von Wasser (ODDO, LEONARDI, G. 26 I, 409). Wird am leichtesten erhalten durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 4,5 g Isonitrosocampher, gelöst in 1 g Natronlauge und wenig Wasser, mit 4,5 g Essigsäureanhydrid (O., L.). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 151—152°. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist  $[\alpha]_D$ : 67,5°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Absorbirt HCl-Gas in ätherischer Lösung unter Bildung von Camphersäureimidhydrochlorid (Spl. zu Bd. I, S. 1392). Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Camphersäure und Camphersäureimid. Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit HCl-Gas entsteht  $\alpha$ -Campheramidsäure- $\beta$ -Methylester. Wird von Natrium + Alkohol in Aninocamphersäure (S. 665) umgewandelt. — Ag.Ä. Niederschlag. Krystallisiert aus heissen Lösungen.

Methylester  $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}NO_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.: 40—42° (H., D.). Kp: 270° (O., L.).

Aethylester  $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}NO_2 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.: 24—27° (H., D.).

Anhydrid  $C_{20}H_{25}O_3N_2 = (CN \cdot C_9H_{11} \cdot CO)_2O$ . Darst. Man schüttelt die Lösung von 1 Thl. Cyanlauronsäure in 1 Mol.-Gew. Natronlauge mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und zieht sofort mit Aether aus (ODDO, LEONARDI, G. 26 I, 420). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ , sehr schwer in Aether, Benzol und Essigsäure. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Cyanlauronsäure umgewandelt.

b) **Dihydro- $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Campholytsäure**. B. Aus  $\beta$ -Camphersäureisimidhydrochlorid und wässrigem Ammoniak (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 14, 267). — Schmelzp.: 109—111°. Für die Lösung in Alkohol (c = 6) ist  $[\alpha]_D$ : 18,2°.

**4. \* Cyancampholsäure**  $C_{11}H_{17}O_2N = CN \cdot CH_2 \cdot C_9H_{14} \cdot CO_2H$  (S. 1221). Darst. Zur Darstellung der Säure erwärmt man Cyancampher 10 Minuten lang mit alkoholischem Kali

(MINGUIN, *A. ch.* [6] 30, 522; [7] 32, 393). — Ziemlich löslich in kaltem Alkohol und Aether. Für die Lösung von 1,95 g in 20 ccm Alkohol ist  $[\alpha]_D^{20}$ : +64,41°. — Na.Ä +  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Für die Lösung von 1,62 g in 10 ccm Alkohol ist  $[\alpha]_D^{20}$ : +52,47°. — Ba.Ä<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Nadeln. Für die Lösung von 0,97 g in 10 ccm Wasser ist  $[\alpha]_D^{20}$ : +67,4°. — Pb.Ä<sub>2</sub>. Pulveriger Niederschlag. — Cu.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Grüner; pulveriger Niederschlag.

Anhydrid C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NO)<sub>2</sub>O. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:CO auf Cyancampholsäure bei 100° (MINGUIN). — Krystalle.

## B α. Derivate der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>O<sub>2</sub>.

**Citronellalidencyanessigsäure** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>.CH:C(CN).CO<sub>2</sub>H. *Darst.* 5 g Citronellal (Hptw. Bd. III, S. 474) werden mit einer Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure (S. 677), 2 g Natronlauge und 20 g Wasser unter Kühlung geschüttelt (TIEMANN, *B.* 32, 824). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 137–138°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Na-Salz. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**Citralidencyanessigsäure** C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.CH:C(CN).CO<sub>2</sub>H. *Darst.* 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure (S. 677) wird in 3 Thln. Wasser und 2 Mol.-Gew. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Citral (Hptw. Bd. III, S. 506) oder citralhaltigen Oelen geschüttelt und dann nach dem Ausäthern angesäuert (STREBEL, TIEMANN, *B.* 31, 3329). — Derbe, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 122°.

## C. \* Derivate der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>3</sub> (S. 1221).

**1. \* α-Cyanmilchsäure, Isoäpfelsäurenitril** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(OH)(CN)CO<sub>2</sub>H (S. 1221). Giebt beim Verseifen mit siedender, conc. Salzsäure Isoäpfelsäure (S. 359), mit siedendem Barytwasser dagegen eine Säure vom Schmelzp.: 101–103°. — \* Kaliumsalz C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N.K + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Schmilzt unter Zersetzung bei 130–150° (POMMEREHNE, *Ar.* 237, 164).

**2. β-Cyan-β-Oxybuttersäure** C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>.C(OH)(CN).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.  
α-Chloracetessigsäureäthylester-Cyanhydrin C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl = CH<sub>3</sub>.C(OH,CN).CHCl.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Entsteht neben dem Kaliumsalz des α-Cyanacetessigesters (S. 683) beim Stehen einer Lösung von 1 Vol. α-Chloracetessigsäureäthylester (S. 238) in 10 Vol. absolutem Aether mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. KCN (EPRECHT, *A.* 278, 71). Man filtrirt nach 1 Tage und kocht das Filtrat einige Stunden mit wenig KCN und verdunstet es dann. — Unbeständiges Oel. Zerfällt leicht in α-Chloracetessigestersäure und HCN.

**3. α-Cyan-δ-Oxyvaleriansäure** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N = HO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CN).CO<sub>2</sub>H.  
α-Cyan-δ-Methoxyvaleriansäureäthylester C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = (CH<sub>3</sub>O).(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH(CN).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Beim Kochen von Methyl-3-Chlorpropyläther (S. 110) mit Cyanessigestersäure (S. 677) und Na-Alkoholat in wenig Alkohol (GRANGER, *B.* 30, 1058). — Oel. Kp: 220–230° unter starker Zersetzung.

**4. α-Cyantrimethylmilchsäure** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.C(OH)(CN).CO<sub>2</sub>H. *Aethylester, Cyanhydrin des Aethylesters der Trimethylbrenztraubensäure* C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.C(OH)(CN).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Durch Einwirkung von Salzsäure (D: 1,18) auf ein Gemenge des Trimethylbrenztraubensäureesters (S. 244) mit Cyankalium bei 0° (CARLINFANT, *G.* 29 I, 273). — Flüssig. D<sup>20</sup>: 1,0462. D<sup>15</sup>: 1,333. Kp<sub>15</sub>: 119–121°. Die Verseifung mittels 10%iger wässriger Kalilauge regeneriert die Trimethylbrenztraubensäure.

## 5. Säuren C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N.

**1) α-Isobutyl-γ-Cyan-γ-Oxyvaleriansäure** CH<sub>3</sub>.C(OH)(CN).CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O. *B.* Aus α-Isobutylävinylsäure (S. 249), Cyaukalium und Salzsäure (BENTLEY, PERIN jun., *Soc.* 73, 53). — Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt: 95–96°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Spaltet bei längerem Erhitzen mit Wasser wieder Cyanwasserstoff ab.



vielmehr nur das Ammoniumsalz (SABBATANI, *C.* 1899 I, 185). —  $\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Schmelzpunkt: 156—158° (S.). —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_2$ . Dunkelgrüne Tafeln (K.).

**Propylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3\text{C}_3\text{H}_7$ . Krystalle. Schmelzpz.: 35—36°.  $\text{Kp}_{25}$ : 133° (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034).

**Isobutylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig.  $\text{Kp}_{25}$ : 143° (G.).

**Isoamylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig.  $\text{Kp}_{46}$ : 168° (G.).

### 3. \* Säuren $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (S. 1223—1224).

1) \* **$\alpha$ -Cyanpropionessigsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$  (S. 1223). **Methylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Wie der Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). — Krystalle. Schmelzpz.: 39—40°.  $\text{Kp}_{43}$ : 130°.

3) **Cyanacetonylessigsäure**  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$ . **Methylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Man giest ein Gemisch aus 19,8 g Cyanessigsäuremethylester (S. 677) und Natriummethylat (4,3 g Natrium, 110 g  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in 20 g Chloraceton (S. 502), verdünnt mit 20 ccm Methylalkohol (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 209). — Flüssig.  $\text{Kp}_{26}$ : 159—160°.  $D^{16}$ : 1,148.

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureester und Chloraceton (KLOBB). — Flüssig.  $\text{Kp}_{24}$ : 161—171°.  $D^{16}$ : 1,10. — Phenylhydrazon. Schmelzpz.: 144°.

### 4. \* Säuren $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (S. 1224).

1) \* **$\alpha$ -Cyanbutyrylessigsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$  (S. 1224). **Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Analog dem Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). — Nadeln. Schmelzpz.: ca. 0°.  $\text{Kp}_{25}$ : 1,353°.

2) \* **$\alpha$ -Cyanisobutyrylessigsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$  (S. 1224). **Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Analog dem Aethylester (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). — Krystalle. Schmelzpz.: 36—37°.  $\text{Kp}_{46}$ : 139°.

3) \***Cyanäthylacetessigsäure**  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . \***Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 1224). *B.* Aus Natriumäthylacetessigester (S. 243) und Aethylsulfocyanat (KÖHLER, *Am.* 22, 78). —  $\text{Kp}_{35}$ : 130°.

4)  **$\gamma$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Dimethylacetessigsäure**  $\text{CNCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{H}$ . **Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha\alpha$ -Dimethylacetessigsäuremethylester (S. 244) und CNK in Aether (CONRAD, *GAST*, *B.* 32, 137; LAWRENCE, *Soc.* 75, 418). — Oel.  $\text{Kp}_{13}$ : 126—129° (L.). Siedet bei 228—235° unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von HCN (C., G.). Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Giebt bei der Einwirkung von HCl-Gas auf die alkoholische Lösung 2,2-Dimethyl-4-Chlorpentanol(3)-Disäure-Diäthylester (S. 364). Bei der Reduction mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam entsteht Dimethylmalonsäure (S. 292). Liefert beim Erwärmen mit Thioharnstoff in wässriger Lösung unter Abspaltung von HCN Aminothiazylisobuttersäuremethylester (Spl. zu Bd. IV, S. 548). Bei der Einwirkung von Piperidin oder Anilin wird das Cyan leicht ausgetauscht. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130—140° oder beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Lacton bezw. das Ba-Salz der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'\beta$ -Dioxyglutarsäure (S. 400).

### 5. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ .

1) **Cyanisovalerylessigsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$ . **Methylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{CH}_3$ . *B.* Man versetzt 41,1 g Cyanessigsäuremethylester (S. 677) mit der Lösung von 9,54 g Natrium und fügt 50 ccm Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459), verdünnt mit 200 ccm trockenem Aether, hinzu (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 157). — Glänzende Nadeln und Prismen, zuweilen auch Tafeln (aus Aether). Schmelzpz.: 41—42°.  $\text{Kp}_{100}$ : 171—172°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. Wird durch längeres Kochen mit conc. Kalilauge zerlegt in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Essigsäure und Isovaleriansäure. Bei sehr langem Kochen mit Wasser entsteht eine kleine Menge einer bei 133—134° schmelzenden Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ , die aus Alkohol in Tafeln und Nadeln krystallisiert. —  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln oder kurze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}_2\text{A}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag.

**Aethylester**  $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methyl ester (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 147). Man reinigt den Ester durch Ausfrieren des rohen, flüssigen Esters oder man fällt die Lösung desselben in Soda durch  $CuSO_4$  und zerlegt den Niederschlag, gelöst in Alkohol, durch verdünnte Schwefelsäure. — Nadeln, Prismen oder auch Tafeln. Schmelzpt.: 21°.  $Kp_{21}$ : 138—140°.  $Kp_{31}$ : 144—148°.  $Kp$ : 235° (unter Zersetzung).  $D^{24}$ : 1,030. Kräftige Säure. Die alkoholische Lösung löst Metalle. —  $Mg(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$ . —  $Fe_2O_3$ . Kleine, grüne Prismen, erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Eisenfeilspähen. Unlöslich in Wasser. —  $Cu_2O$ . Grüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: ca. 110—115° (nicht unzersetzt). Unlöslich in Wasser.

2)  $\gamma$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Methyläthylacetessigsäure  $CN \cdot CH \cdot C(OH) \cdot C(CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{35}$ : 138° (LAWRENCE, *Soc.* 75, 422).

## 6. Säuren $C_9H_{13}O_3N$ .

1)  $\gamma$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Diäthylacetessigsäure  $CN \cdot CH \cdot C(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{11}H_{17}O_3N = C_9H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{75}$ : 158° (LAWRENCE, *Soc.* 75, 423).

2)  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -Acetotrimethylpropionsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 10-stdg. Kochen von  $\beta$ -Cyan- $\alpha\alpha$ -Dimethylbuttersäure (S. 680) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 426). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpt.: 67°.  $Kp_{200}$ : 240°. Wird durch Kochen mit conc. Salzsäure rasch zerlegt in Essigsäure und Cyantrimethylpropionsäure.

## D $\alpha$ . Derivat einer Säure $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**I, I-Dimethyl-5-Cyancyclopentanon(4)-Carbonsäure(3 oder 5)**  $C_9H_{11}O_3N = CN \cdot CH \cdot CO > CH \cdot CO_2H$  oder  $(CN)(CO_2H)C \cdot CO > CH_2$ . **Aethylester**  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2\dot{C} \cdot CH_2 > CH \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2\dot{C} \cdot CH_2 > CH_2$ . *B.* Aus Natrium-Cyaneessigsäureäthylester (S. 677) und  $\gamma$ -Bromisocapronsäureäthylester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade in geringer Menge (NOYES, *B.* 32, 2289). — Nadeln. Schmelzpt.: 148,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

## E. \*Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (S. 1224—1226).

### I. \*Cyanmalonsäure $C_4H_3O_4N = CN \cdot CH(CO_2H)_2$ (S. 1224).

**Dioxycyanurmalonsäure**  $C_6H_5O_6N_3 = N \left\langle \begin{matrix} C(OH) : N \\ C(OH) : N \end{matrix} \right\rangle C \cdot CH(CO_2H)_2$ . **Diäthylester**  $C_{10}H_{13}O_6N_3 = C_8H_9N_3O_6(C_2H_5)_2$ . *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und dann mit 1 Mol.-Gew. Cyanurchlorid (KOLB, *J. pr.* [2] 49, 92). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in  $CS_2$ . Löst sich in Soda. Conc. Salzsäure spaltet bei 130° in Dioxycyanureessigsäure (S. 678),  $CO_2$  und  $C_2H_5Cl$ . —  $Ag \cdot C_{10}H_{12}O_6N_3$ . Krystallmisch. —  $Ag_3 \cdot C_{10}H_{10}O_6N_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Methyläther des Diäthylesters**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = CH_3O \cdot C_3HON_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Kochen des Silbersalzes  $Ag \cdot C_{10}H_{12}O_6N_3$  des Diäthylesters mit  $CH_3J$  und Aether (KOLB). — Nadelchen (aus Aether-Alkohol). Schmelzpt.: 168—171° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Ammoniak.

### 3. \*Cyanderivate der Säuren $C_5H_6O_4$ (S. 1225).

1)  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Cyanbernsteinsäure  $C_8H_7O_4N = CO_2H \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 1225). **Diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$  (S. 1225). *Darst.* Man versetzt 28,5 g Cyaneessigester (S. 677) mit der Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol und fügt 42 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester zu (BONE, SPRANKLINO, *Soc.* 75, 853). — Flüssig.  $Kp_{17}$ : 160—165°.  $D_4^0$ : 1,0959.  $\mu_{Na}$ : 1,4352. Giebt bei der Hydrolyse mit conc. Salzsäure Methylbernsteinsäure.

3)  $\alpha\alpha'$ -Dicyanglutar säure  $C_7H_5O_4N_2 = CH_2[CH(CN)(CO_2H)]_2$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_5H_4N_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Destillation im Vacuum des Einwirkungsproductes von Formaldehyd und Diäthylamin auf Cyaneessigester (S. 677) (ATWERS, *A.* 285, 322). —

Zähflüssiges Oel, das sich durch Aether in einen öligen und isomeren festen, amorphen Antheil trennen lässt.

#### 4. \* Säuren $C_7H_9O_4N$ (S. 1225).

3) \*  *$\alpha$ -Cyan- $\alpha$ '-Dimethylbernsteinsäure*  $CO_2H.C(CN)(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$  (S. 1225). \*Diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$  (S. 1225). Darst. 53,5 g  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ '-Cyanbernsteinsäureester (S. 685) werden zur Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol gefügt und die Flüssigkeit nach und nach mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 853). — Flüssig.  $Kp_{15-20}^{\circ}$ : 159—162°.  $D_4^0$ : 1,0791.  $n_D^0$ : 1,4368. Giebt bei der Hydrolyse symmetrische Dimethylbernsteinsäure.

4)  *$\alpha$ '-Cyan- $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure*  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CN).CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (BLAISE, C. r. 128, 677; Bl. [3] 21, 537). — Zersetzt sich gegen 128° unter Bildung von Dimethylsuccinimid. —  $Na_3C_7H_9O_4N$ .

Monoäthylester  $C_9H_{13}O_4N = C_7H_9O_2.C.C(CH_3)_2.CH(CN).CO_2H$ . B. Durch fractionirte Verseifung des Diäthylesters (BL.). — Liefert beim Erwärmen  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Dimethylpropionsäureester (S. 679).

Diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$ . Darst. Man versetzt 28,5 g Cyanessigester (S. 677) mit der Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol, setzt die berechnete Menge  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester zu und erhitzt 6 Stunden lang unter Druck auf 100° (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 854; vgl. BLAISE, Bl. [3] 21, 536). — Flüssig.  $Kp_{90}^{\circ}$ : 179° (BL.).  $Kp_{11}^{\circ}$ : 166—170°.  $D_4^0$ : 1,0742.  $n_D^0$ : 1,4363 (B., S.). Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

#### 5. \* Säuren $C_8H_{11}O_4N$ (S. 1225).

2) \* *Cyantrimethylbernsteinsäure*  $CO_2H.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CO_2H$  (S. 1225). \*Diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$  (S. 1225). Darst.  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ '-Dimethylbernsteinsäureester (s. o.) werden mit 1 Mol.-Gew. Natrium, in Alkohol gelöst, versetzt und mit der berechneten Menge Jodmethyl methylirt (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 855). — Flüssig.  $Kp_{90}^{\circ}$ : 157—158°.  $D_4^0$ : 1,0628.  $n_D^0$ : 1,4413 (B., S.).  $Kp_{17}^{\circ}$ : 150—155°.  $Kp_{98}^{\circ}$ : 195—203°.  $Kp_{23}^{\circ}$ : 203—208° (AUWERS, OSWALD, A. 285, 285). Giebt bei der Hydrolyse mit Salzsäure Trimethylbernsteinsäure (S. 301). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus dem Einwirkungsproduct von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Dimethylbuttersäure (S. 680), Trimethylbernsteinsäure und zwei Dimethylglutarsäuren (S. 299) (BONE, PERKIN, Soc. 67, 423).

5)  *$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Dimethylglutarsäure*  $CO_2H.CH(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . Monoäthylester  $C_{10}H_{15}O_4N = CO_2H.CH(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ . B. Neben dem neutralen Ester als Hauptproduct aus Cyanessigester (S. 677), Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureester (S. 194). 60—70% Ausbeute (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 52). — Dickes Oel. Spaltet bei der Destillation  $CO_2$  ab und geht in  $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -Dimethylbuttersäure (S. 680) über.

Diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Durch Condensation von Cyanessigester mit Dimethylacrylsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (P., TH.). —  $Kp_{90}^{\circ}$ : 190°.

#### 6. \* Säuren $C_9H_{13}O_4N$ (S. 1226).

2)  *$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Isopropylglutarsäure*  $CO_2H.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$ . Monoäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.CO_2C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Diäthylester bei der Einwirkung von Natrium-Cyanessigester (S. 677) auf  $\alpha$ - $\beta$ -Isobexensäureester (S. 197) (HOWLES, THORPE, P. Ch. S. Nr. 208). — Oel. Giebt bei der Destillation  $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -Isopropylbuttersäureäthylester.

Diäthylester  $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ . — Oel.  $Kp_{90}^{\circ}$ : 195° (H., TH.).

3)  *$\alpha$ -Cyan- $\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure*  $CO_2H.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Cyanessigester (S. 677) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureester (S. 194) 15 Stunden lang erhitzt und das entstandene Product mit Jodmethyl behandelt (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 64). — Dickes Oel.  $Kp_{95}^{\circ}$ : 181°.

4)  *$\beta$ -Cyan- $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure*  $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)(CN).CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{13}H_{21}O_4N = C_9H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -Chlorglutarsäureester (S. 307, sub Nr. 23) mit CNK und etwas Alkohol im Einschliessrohr auf 150—160° (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1189). — Oel.  $Kp_{90}^{\circ}$ : 170—180°. Nicht rein erhalten. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure inactive Camphoronsäure (S. 410).

**8. \*Cyanderivate der Säuren**  $C_9H_{10}O_4$  (S. 1226).

2)  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäure  $C_{10}H_{15}O_4N = CO_2H.CH(CN).CH(C_5H_{11}).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{14}H_{23}O_4N = C_{10}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromisoamylsuccinester (S. 177) und Natrium-Cyanessigester (S. 677) (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). —  $K_{p_{36}}$ : 196°. Giebt beim Verseifen Isoamylbernsteinsäure (S. 309).

**9. Cyanderivate der Säuren**  $C_{10}H_{18}O_4$ .

1)  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäure  $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.C(CH_3)(CN)_2$ .  $CH(C_5H_{11}).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht aus  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäureester (S. 686) mit Jodmethyl und Natriumäthylat (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). — Giebt bei der Hydrolyse ein Gemisch von Cis- und Trans-Methylisoamylbernsteinsäure (S. 313).

Diäthylester  $C_{15}H_{25}O_4N = C_{11}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$ .  $K_{p_{30}}$ : 185° (L.).

2)  $\alpha'$ -Cyan- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Isoamylbernsteinsäure  $C_{11}H_{17}O_4N = CO_2H.CH(CH_3).C(C_5H_{11})(CN).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Cyanbernsteinsäureester (S. 685), Isoamylbromid und Natriumäthylat (LAWRENCE, P. Ch. S. Nr. 212). — Giebt bei der Hydrolyse ein Gemisch von Cis- und Trans-Methylisoamylbernsteinsäure (S. 313).

Diäthylester  $C_{15}H_{25}O_4N = C_{11}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$ .  $K_{p_{30}}$ : 182° (L.).

3) Dicyanderivat der Trimethylpimelinsäure  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3.C(CN)(CO_2H).CH(CH_3).CH_2.C(CN,CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{16}H_{24}O_4N_2 = C_{12}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen der kalten Lösung von 11,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol in das Gemisch aus 63 g  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester (S. 679) und 54 g 1,3-Dibrombutan (S. 44) (ZELINSKY, REFORMATSKY, B. 28, 2944). Man erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Oel.  $K_{p_{20}}$ : 232—233°. Liefert beim Verseifen mit  $H_2SO_4$  Trimethylpimelinsäure (S. 313).

**F. \*Derivate der Säuren**  $C_nH_{2n-4}O_4$  und  $C_nH_{2n-6}O_4$  (S. 1226).**(Vor I.)  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Acetopropansäure**  $C_6H_5O_4N = CN.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$ .

Imid des Aethylesters,  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Cyan- $\beta$ -Iminopropionsäureäthylester  $C_8H_{10}O_3N_2 = CN.C(C_2H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Cyan in eine 20—30%ige alkoholische Acetessigesterlösung (S. 237) bei 0° in Gegenwart von etwas Natriumäthylat neben  $\beta\beta$ -Diimino- $\alpha\alpha$ -Diacetyl adipinsäureester (S. 447) (W. TRAUBE, B. 31, 2942). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Reichlich löslich in heissem Benzol und Alkohol, wenig in heissem Wasser, leicht in wässrigerem Alkali. Spaltet in alkalischer Lösung bald HCN ab und liefert Cyanacetessigester (S. 683). Vereinigt sich bei Gegenwart von Na-Aethylat mit Acetessigester zum  $\alpha\alpha$ -Diacetyl- $\beta\beta$ -Diimino adipinsäurediäthylester, mit Malonester zum  $\alpha$ -Carboxäthyl- $\alpha'$ -Acetyl- $\beta\beta$ -Diimino adipinsäurediäthylester (S. 448).

**(Vor I.)  $\alpha\gamma$ -Dicyanoglutaconsäure**  $C_7H_4O_4N_2 = CO_2H.C(CN).CH.C(CN).CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_7H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Die Natriumverbindung entsteht durch Erwärmung einer Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol mit 22,6 g Cyanessigester (S. 677) und 12 g Chloroform (RUHEMANN, BROWNING, Soc. 73, 282; ERRERA, G. 27 II, 393). — Gelbe Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 187—188° unter Zersetzung (R., B.); 178—179° (E.). Geht beim Kochen mit Weingeist in das primäre Ammoniumsalz des Dioxidindicotinsäureesters (Hptw. Bd. IV, S. 174) über (GUTHZEIT, B. 32, 779). — Salze:  $C_{11}H_{12}O_4N_2.NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Fast farblose Nadeln. Löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 162—163° unter Zersetzung. —  $Na.C_{11}H_{11}O_4N_2 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 265° unter Zersetzung. —  $Ca(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$ . —  $Cu(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$ . Rothbraune Nadeln (aus heissem Wasser). —  $Ag.C_{11}H_{11}O_4N_2$ . Gelber Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**2. \* Succinylcyanessigsäure**  $C_7H_5O_4N = C_4H_4O_2.C(CN).CO_2H$  (S. 1226). \*Aethyl-ester  $C_8H_9O_4N = C_4H_4O_2N(C_2H_5)$  (S. 1226). B. Aus trockenem Natrium-Cyanessigsäureester (S. 677), verteilt in absolutem Aether, und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Succinylchlorid (S. 284) (MÜLLER, A. ch. [7] 1, 465). — Unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin, sehr wenig löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanessigester.

**3. \* Succinylidcyanessigsäure** (S. 1226). Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. S. 689 sub H Nr. 2.

## Fa. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ und $C_nH_{2n-4}O_5$ .

**Acetylbiscyanessigsäure**  $C_6H_8O_5N_2 = CH_3.C(OH).CH(CN).CO_2H$ ]. **Dimethylester**  $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3.C(OH).[CH(CN).CO_2.CH_3]_2$ . *B.* Entsteht neben Cyanacetessigsäureester (S. 683) beim Eintragen von Natrium-Cyanessigsäuremethyl ester (S. 677) in 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid, verdünnt mit 5—6 Vol. absolutem Aether (GÜNTCHANT, *Bl.* [3] 15, 769). Man entfernt den beigemengten Cyanacetylessigsäureester durch Fällen mit Kupferacetatlösung. — Krystalle. Schmelzpt.: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in absolutem Aether. Wird durch Alkalien goldgelb gefärbt.  $FeCl_3$  erzeugt keine Färbung.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_5N_2 = CH_3.C(OH).[CH(CN).CO_2.C_2H_5]_2$ . *B.* Analog dem Dimethylester (G.). — Grosse, monokline (*Bl.* [3] 15, 771) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 83°.

### 2-Methylsäure-3-Cyanpropanalsäure (I) $C_6H_8O_5N = CN.CO.CH(CO_2H)_2$ .

Imid des Diäthylesters, Cyaniminoisobersteinsäureester  $C_9H_{12}O_4N_2 = CN.C(NH).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Cyan in alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Malonesterlösung (S. 280), neben geringen Mengen des Natriumsalzes  $[(C_2H_5.O_2C)_2.C(Na).C(NH)]_2$  (S. 450, Z. 26 v. o.) (W. TRAUBE, *B.* 31, 2946). — Nadelchen aus Benzol. Schmelzpt.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

## G. \* Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (S. 1226—1227).

### I. \* Säuren $C_7H_7O_6N$ (S. 1226).

1) \* $\alpha$ -**Cyantricarballysäure**  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CN)CO_2H$  (S. 1226). \* **Triäthylester**  $C_{13}H_{19}O_6N = C_7H_4NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Fumarsäureester (MÜLLER, *J. A. ch.* [7] 1, 539). Aus Cyanessigsäure (S. 677) und Fumarsäureester (S. 322) in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1011). — Hellgelbes Oel.  $Kp_{11}$ : 197—199°.  $D_{20}^{26}$ : 1,1257.

### 2. \* Säuren $C_8H_9O_6N$ (S. 1226).

2) \* $\alpha$ -**Cyan- $\beta$ -Methyltricarballysäure**  $CO_2H.CH(CN).C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$  (S. 1226). \* **Triäthylester**  $C_{14}H_{21}O_6N = C_8H_9NO_6(C_2H_5)_3$  (S. 1226). *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Citraconsäureester (MÜLLER, *J. A. ch.* [7] 1, 542). —  $Kp_{15}$ : 185—190°.

### 3. \* Säuren $C_9H_{11}O_6N$ (S. 1227).

1) \* $\beta$ -**Cyan- $\alpha$ -Dimethyltricarballysäure**  $CO_2H.CH(CH_3).C(CN)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$  (S. 1227). \* **Triäthylester**  $C_{15}H_{23}O_6N = C_9H_{11}NO_6(C_2H_5)_3$  (S. 1227). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 362 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester (S. 173) in die mit 113 g Cyanessigsäureester (S. 677) versetzte Lösung von 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, *B.* 29, 333). Man kocht schliesslich 5 Stunden lang. —  $Kp_{17}$ : 195—197°.  $Kp_{30}$ : 214—215° (Z., T.). Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 50% in  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5.OH$  und drei isomeren Dimethyltricarballysäuren (S. 407).

2) \* $\beta$ -**Cyan- $\alpha$ -Dimethyltricarballysäure**  $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CN)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . **Triäthylester**  $C_{15}H_{23}O_6N = C_9H_9NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Natrium-Cyanbersteinsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1224) mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (S. 175) (BARTHE, *C. r.* 125, 183). — Oelige Flüssigkeit, welche bei  $-30^\circ$  nicht krystallisiert.  $Kp_{25}$ : 233—235°.

### 4. Säuren $C_{10}H_{13}O_6N$ .

1) **2-Cyan-2-Methyl-6-Methylsäure-Heptandisäure**  $C_{10}H_{13}O_6N = CH_3.C(CN).CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . **Triäthylester**  $C_{16}H_{25}O_6N = C_{10}H_{13}NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 100° von 22 g Natrium, gelöst in 240 g Alkohol, und 95 g Malonsäureester (S. 280) mit 141 g 5-Brom-2-Methyl-2-Cyanpentensäureester (S. 680) (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 730). —  $Kp_{15}$ : oberhalb 170°. Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht  $\alpha$ -Methylpimelinsäure (S. 305).

2) **3,3-Dimethyl-4-Cyan-4-Methylsäure-Hexandisäure**  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.C(CN)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . **Triäthylester**  $C_{16}H_{25}O_6N = C_{10}H_{13}NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Die N-Verbindung des  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Dimethylglutarsäureesters (S. 686) (aus 25 g Cyanessigsäure, 5 g

Natrium und 28 g Dimethylacrylsäureester) wird mit 40 g Bromessigester (S. 172) erhitzt und das Product bei 25 mm fractionirt (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 900). — Dickes, farbloses Oel.  $K_{p_{25}}$ : 223—227°. Liefert beim Verseifen  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -Carboxyadipinsäure (S. 411).

## H. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**1. Cyancarboxylglutaconsäure**  $C_7H_5O_6N = (CO_2H)_2C:CH.CH(CN).CO_2H$ . Triäthylester  $C_{13}H_{17}O_6N = C_7H_5NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Natriumcyanessigester (S. 677) und Aethoxymethylenmalonsäureester (ERRERA, *B.* 31, 1243). — Oelige Flüssigkeit (nicht analysirt). Liefert mit Natronlauge 2,6-Dioxydinicotinsäureester.

**2. Succinylbiscyanessigsäure**  $C_{10}H_5O_6N_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \\ CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \end{matrix}$  Diäthylester  $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_{10}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Succinylcyanessigsäureester (S. 687) beim Behandeln von Natriumcyanessigester (S. 677) mit Succinylchlorid (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 468). Findet sich im ätherischen Filtrate von der Darstellung des Succinylcyanessigesters. — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 135—136°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanessigester. Ebenso entstehen beim Kochen mit Phenylhydrazin + Alkohol Cyanessigester und Succinylphenylhydrazid. —  $Na_2.C_{14}H_{14}O_6N_2 + 5H_2O$ . —  $Cu_2.C_{14}H_{14}O_6N_2$ . Grüner Niederschlag. —  $Ag_2.C_{14}H_{14}O_6N_2$ . Niederschlag.

## I. Derivat einer Säure $C_nH_{2n-6}O_8$ .

**3,7-Dicyan-3,7-Dimethylsäure-Nonandisäure**  $C_{13}H_{14}O_8N_2 = [CO_2H.CH_2.C(CN)(CO_2H).CH_3]_2$ . Tetraäthylester  $C_{27}H_{30}O_8N_2 = C_{13}H_{10}N_2O_8(C_2H_5)_4$ . *B.* Aus Natriumcyanberneinsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 1224) und Trimethylenbromid (BARTHE, *C. r.* 125, 182). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 69°.  $K_{p_{75}}$ : 215°.

## XXXX. \* Rhodansäuren (S. 1227—1229).

**1. \*Rhodanameisensäure und Senfölsäure**  $C_2HO_2NS = CNS.CO_2H$  bezw.  $CS:N.CO_2H$  (S. 1227).

Senfölsäureäthylester, Carboxyäthylthiocarbimid  $C_4H_5O_2NS = CSN.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Bleirhodanid mit einer Lösung von Chlorameisensäureester in Toluol (DORAN, *Soc.* 69, 325, 335). — Flüssig.  $K_{p_{21}}$ : 66—67°. Mischt sich mit Benzol. Wird von Wasser sehr langsam zersetzt. Verbindet sich direct mit Alkoholen zu Carboxyäthylthiocarbaminsäureestern. Verbindet sich direct mit Ammoniak und Basen zu Thioallophansäureestern. Wird durch alkalische Blei- und Silber-Lösungen leicht entschweifelt.

\* Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat = Carboxyäthylthiocarbaminsäureäthylester; andere Ester s. S. 717.

**4. \*ms-Oxymethylthiazolcarbonsäure**  $C_5H_5O_3NS = CH_3.C \begin{matrix} \swarrow N:C(OH) \\ \searrow C(CO_2H) \end{matrix} S(?)$  (S. 1229) ist wahrscheinlich Rhodanacetessigsäure  $CH_3.CO.CH(S.CN).CO_2H$  (vgl. WORMANN, *A.* 259, 298). Eine isomere Säure s. Hptw. Bd. IV, S. 87.  
*S. 1229, Z. 22 v. u. statt: „C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sup>4</sup>“ lies: „C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S<sup>4</sup>“.*

**5.  $\alpha$ -Rhodanäthyl-Acetessigsäure**  $C_7H_9O_3NS = CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.SCN$ .  $CO_2H$ . Äthylester  $C_9H_{13}O_3NS = C_7H_9NSO_3(C_2H_5)$ . *B.* Aus Natriumacetessigester und Chloräthylsulfocyanat (KÖHLER, *Am.* 22, 79). — Farblose Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 83°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroleumäther, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

## XXXII. \* Aminoaldehyde (S. 1230).

Durch Oxydation von Piperidinbasen mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Verbindungen, welche als  $\delta$ -Aminoaldehyde aufgefasst werden können, z. B.  $CH_2.CH_2.CH_2 + O \rightarrow CH_2.NH.CH_2$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$   
 $= \text{CH}_2\text{NH}_2$  (WOLFFENSTEIN, B. 25, 2777; 26, 2991). Diese Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}$  verhalten sich indessen in manchen Reactionen wie N-Oxyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NHO}$  der entsprechenden Piperidinbasen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NH}$ ; so geben sie mit  $\text{CS}_2$  die Dithiocarbamate dieser Basen (MAASS, WOLFFENSTEIN, B. 31, 2687).

**I. \*Aminoäthanal**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  und Acetale desselben s. *Hptw. Bd. I, S. 936 und Spl. I, S. 475—477.*

**3-Aethoxymorpholin**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.HC.O.CH}_2$   
 $\text{H}_2\text{C.NH.CH}_2$ . B. Durch Destillation von Oxäthylaminoacetal (KNORR, B. 32, 729). Aus Aethylenoxyd und Aminoacetal in Gegenwart von Wasser (K.). — Kp: 253—255°.

**N-Methyl-3-Aethoxymorpholin**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CH—O—CH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{).CH}_2$ . B. Durch Destilliren von N-Oxyäthylmethylaminoacetal (aus Methylaminoacetal und Aethylenoxyd bei Gegenwart von Wasser) (KNORR, B. 32, 729).

**\*Trimethylaminoäthanal, Betainaldehyd**  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{HO.N(CH}_3\text{)}_3\text{.CH}_2\text{CHO}$  (S. 1230). B. Entsteht beim Verseifen von Trimethylaminoacetal mit rauchender Salzsäure (E. FISCHER, B. 26, 469; 27, 166). —  $\text{Ag}_2\text{O}$  erzeugt Betaïn (S. 656). — Die physiologische Wirkung ist von derjenigen des natürlichen Muscarins (s. *Hptw. Bd. I, S. 1230, Z. 23 v. u.*) verschieden (SCHMIEDEBERG, B. 27, 166). —  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ONCl})_2\text{.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Morgenrothe, monokline (RINNE, B. 26, 470) Krystalle (aus Wasser (F.). S. 1230, Z. 20 v. o. statt: „ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ “ lies: „ $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl})_2\text{.PtCl}_4$ “).

**2. Aminopentanal**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  s. *Hptw. Bd. I, S. 949—950 und Spl. dazu.*

**3. Aminohexanale**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ .

**1) 5-Aminohexanal**  $\text{CH}_3\text{CH(NH}_2\text{).CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ . B. Entsteht neben geringen Mengen einer Säure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  bei 2-tägigem Stehen von 30 g  $\alpha$ -Pipicolin mit 800 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% (WOLFFENSTEIN, B. 26, 2993). Man destillirt den Aminoaldehyd im Dampfstrom über, dampft das Destillat mit Salzsäure ein, neutralisirt den erhaltenen Syrup partiell mit Natron und extrahirt mit Aether. — Kp<sub>20</sub>: 116—117°. Zerfällt bei der Destillation in Tetrahydro- $\alpha$ -Picolin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON.HCl}$ . Schmelzp.: 116°.

**2) 2-Amino-3-Methylpentanal,  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -Aminovaleraldehyd**  $\text{CH}_3\text{(NH}_2\text{).CH}_2\text{CH(CH}_3\text{).CH}_2\text{CHO}$ . B. Bei 2-tägigem Stehen von 11,3 g  $\beta$ -Pipicolin, gelöst in 300 g Wasser, mit 158 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung von 3% (WOLFFENSTEIN, B. 28, 1465). — Erstarbt im Kältegemisch. Kp<sub>10</sub>: gegen 81°, unter theilweiser Polymerisation. — Wird von Zink und Salzsäure in  $\beta$ -Pipicolin zurückverwandelt. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON.HCl}$ . Atlasglänzende Nadelchen. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**4. Aminooktanale**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ .

**1) 5-Aminooktanal(I)**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_8\text{H}_7\text{.CH(NH}_2\text{).CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ . B. Entsteht neben Essigsäure und Butyrylbuttersäure bei 8-tägigem Stehen von 30,5 g Coniin, gelöst in 405 g Wasser und 270 g Aceton, mit 305 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung von 3% und wenig Platinschwamm (WOLFFENSTEIN, B. 28, 1460). Man dampft die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ein, schüttelt mit Aether aus, neutralisirt dann nahezu mit Kalilauge und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird verdunstet und im Vacuum destillirt. — Syrup. Erstarbt im Kältegemisch. Kp<sub>10</sub>: 103—105°, unter geringer Polymerisation. D<sup>20</sup>: 0,9414.  $[\alpha]_D^{20}$ : 59,95°. Bei der Destillation mit Aetzkali oder besser mit  $\text{Ba(OH)}_2$  entsteht Coniin neben wenig Coniceïn. Wird von Zink und Salzsäure zu Coniin reducirt. Das Hydrochlorid liefert mit Natriumbisulfit Coniinsulfonsäure. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON.HCl}$ . Amorph. Zerfliesslich.

**2) 3-Methyl-6-Aminoheptan,  $\alpha$ -Aethylaminocapronaldehyd**  $\text{CH}_3\text{CH(NH}_2\text{).CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{).CHO}$ . B. Bei 10-tägigem Stehen von 11 g Copellidin, gelöst in 120 g Wasser (+ Aceton), mit 120 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung von 3% (LEVY, B. 28, 2273). — Oel. Kp<sub>10</sub>: 111—113°. D<sup>21</sup>: 0,9367. Wird bei kurzem Erwärmen mit Zink und Salzsäure in Copellidin zurückverwandelt. Beim Stehen des Hydrochlorids mit Natriumbisulfitlösung entsteht Copellidinsulfonsäure. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 128°.

## XXXXIIa. Hydrazinoaldehyde.

Hydrazinoacetaldehyd  $C_2H_4ON_2 = NH_2.NH.CH_2.CHO$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Hydrazinoacetal (s. u.) in 3 Thle. eiskalte Salzsäure (bei 0° gesättigt) (E. FISCHER, HUNZALZ, *B.* 27, 180). — Aeusserst unbeständig. —  $C_2H_4ON_2.HCl$  (über  $H_2SO_4$ ). Krystallpulver. Zersetzt sich heftig gegen 98°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in conc. Salzsäure, unlöslich in absolutem Alkohol. Phenylhydrazin erzeugt Glyoxalphenylosazon.

Hydrazinoacetal  $C_6H_{16}O_2N_2 = NH_2.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ . *B.* Man erhitzt eine Lösung von Hydrazinhydrat (dargestellt aus 200 g des käuflichen Sulfates und 200 g Kali) in 700 ccm absolutem Alkohol mit 50 g Chloracetal 6 Stunden lang auf 115° bis 120° (E. FISCHER, HUNZALZ, *B.* 27, 178). Man destillirt den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit möglichst wenig conc. Natronlauge und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung dunstet man ein und destillirt den mit Pottasche getrockneten Rückstand im Vacuum. — Oel.  $Kp_{13}$ : 90—100°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Schwer löslich in conc. Natronlauge. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Rauchende Salzsäure erzeugt Hydrazinoacetaldehyd. — Dioxalat  $C_6H_{16}O_2N_2.C_2H_2O_4$  (bei 100°). Nadeln. Schmelztp.: 136° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Methylhydrazinoacetal - Jodmethylat, Acetylalddimethylhydrazoniumjodid  $C_3H_9O_2N_2J = (C_2H_5O)_2CH.CH_2.N(NH_2)(CH_3)_2.J$ . *B.* Man kocht 1 Stunde lang 5 Thle. Hydrazinoacetal mit 9 Thln. Holzgeist und 6 Thln.  $CH_3J$ , versetzt mit 2,2 Thln. gepulvertem Kali, schüttelt durch, setzt weitere 6 Thle.  $CH_3J$  zu und kocht noch 1 Stunde (E. FISCHER, HUNZALZ, *B.* 27, 2207). — Oel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_6H_{21}O_2N_2Cl)_2.PtCl_4$ . Rothgelbe Blätter. Schmelztp.: ca. 165° (unter Zersetzung).

Verbindung  $C_4H_{11}ON_2Cl = CHO.CH_2.N(CH_3)_2Cl.NH_2(?)$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$ -Gas unter Kühlung in die wässrige Lösung von Acetylalddimethylhydrazoniumchlorid (s. o.) (E. FISCHER, HUNZALZ, *B.* 27, 2208). —  $(C_4H_{11}ON_2Cl)_2.PtCl_4$ . Hellgelber, amorpher Niederschlag.

## XXXXIII. \*Aminoketone (S. 1230—1231).

A. \*Aminoderivate der Ketone  $C_nH_{2n}O$  (S. 1230—1231).

I. \*Aminoaceton  $C_3H_7ON = CH_3.CO.CH_2NH_2$  (S. 1230). *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 20 g Acetylphthalimid (Hptw. Bd. II, S. 1814) mit 140 ccm Salzsäure von 20% (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2198). Bei allmählichem Eintragen von Isonitrosoaceton (S. 503) in ein gekühltes Gemisch aus 45 g krystallisiertem  $SnCl_2$  und 65 ccm Salzsäure (D: 1,19). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Isonitrosoaceton in 10 Thln. Wasser und 4 Thln. Eisessig mit 2 Thln. Zinkstaub (G., P.). Durch Reduction von Nitroaceton (S. 505) (LUCAS, *B.* 32, 3181). — In freiem Zustande sehr unbeständig. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Bei der Oxydation durch  $HgO$ ,  $HgCl_2$ , rothes Blutlaugensalz, Kupfersalze,  $H_2O_2$  u. s. w. entsteht Dimethylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 821) (G., D.R.P. 76 086; *B.* 27 Ref., 928). Mit CNSH entsteht Methylimidazolyl- $\mu$ -Mercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 518). Phenylhydrazin erzeugt Methylglyoxalozoson (Hptw. Bd. IV, S. 757). —  $(C_3H_7ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln oder Tafelchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 188—189° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Aminoacetonnatriumpikrat  $C_3H_7ON.C_6H_5O_7N_3 + Na.C_6H_5O_7N_3 + H_2O$ . Kurze Säulen. Schmelztp.: 171—173° (G., P., *B.* 26, 2201).

Dimethylaminoaceton  $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CO.CH_3$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Chloraceton (S. 502) in eine wässrige Lösung von Dimethylamin (S. 598) (von 30%) (STÖRMER, DZIMSKI, *B.* 28, 2223). — Flüssig.  $Kp$ : 123°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. —  $(C_5H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Krystalle. Schmelztp.: 176° (langsam erhitzt, unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_5H_{11}ON.HCl.AuCl_3$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelztp.: 145—146°.

Oxim  $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2N.CH_2.C(N.OH).CH_3$ . Nadeln (aus Benzol). Schmelztp.: 99° (STÖRMER, DZIMSKI). Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol.

Trimethylacetonylammoniumhydroxyd  $C_6H_{15}O_2N = CH_3.CO.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ . \*Chlorid (Koprinchlorid)  $C_6H_{14}ONCl = (CH_3.CO.CH_2)N(CH_3)_3Cl$  (S. 1230). *B.* Durch Zusatz von Monochloraceton (berechnete Menge) zu einer 33%igen Lösung von Trimethylamin (S. 599) in absolutem Alkohol unter Abkühlung (E. SCHMIDT, *Ar.* 236, 335, 338; FURNÉE, *Ar.* 236, 343). Bewirkt centrale, vom Gehirn abstehende Narkose; in grossen Gaben wirkt es beim Frosch curareartig (H. MEYER). — \*Platinsalz  $(C_6H_{14}ONCl)_2$ .

PtCl<sub>4</sub> Schmelzp.: 238—240°. — Bromid C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ONBr = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Br. *B.* Durch Einleiten von Trimethylamin in ätherische Bromacetonlösung (S. 502) (BRENDLER, TAFEL, *B.* 31, 2684). Nadeln (beim Verdunsten der conc., alkoholischen Lösung in einer Aether-Atmosphäre). Schmilzt bei 190° zu einer braunen Flüssigkeit, aus der bei 195° bis 200° ein gelbes Oel abdestilliert, unter Hinterlassung von Trimethylammoniumbromid. Leicht löslich in Alkohol; an der Luft zerfliesslich. — Jodid C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ONJ. Grosse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (STRÖRMER, DZIMSKI). Unlöslich in Aether.

Oxim des Trimethylacetonylammoniumchlorids (Koprinoxim) C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl = [CH<sub>3</sub>.C:(NOH).CH<sub>3</sub>].N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl (E. SCHMIDT, *Ar.* 236, 335; FURNÉE, *Ar.* 236, 345). — Farblose Säulen. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Aether. Wird mittels Natriumamalgam in alkoholischer, essigsaurer Lösung in Trimethylacetonylammoniumchlorid zurückgeführt. — Bleibt unverändert: bei Einwirkung (1 Stunde, Dampfbad) von Salzsäure von 25%<sub>0</sub>, von conc., kalter Schwefelsäure, sowie bei Einwirkung (100%) von Acetylchlorid. Bildet Trimethylacetonylammoniumchlorid zurück: mittels rauchender Salzsäure, in der Kälte wie bei 150°, ferner mittels conc. Schwefelsäure bei 100° (5 bezw. 10 Minuten) und mittels Eisessig und Essigsäureanhydrid, mit Salzsäure gesättigt, bei 100°. Giebt eine Acetylverbindung durch Einwirkung von siedendem Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid im Dampfbade. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150° unter teilweiser Verkohlung Trimethylamin. Giebt mit Benzoylchlorid im Dampfbade eine Benzoylverbindung. Liefert mit Phosphorpentachlorid ein Umlagerungsproduct, dessen Au-Salz bei 170—171°, dessen Pt-Salz bei 227° schmilzt. — C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> (gelbrothe Krystalle); Schmelzp.: 206°; wird beim Erwärmen in Lösung zersetzt. — C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl.AuCl<sub>3</sub>. Gelbe, feine Nadeln; Schmelzp.: 170—171°; wird beim Umkrystallisieren zersetzt.

Acetylverbindung des Oxims C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O(CO.CH<sub>3</sub>)Cl. *B.* Aus dem Oxim sowohl mittels siedenden Acetylchlorids, als auch mittels Essigsäureanhydrids im Dampfbad (FURNÉE, *Ar.* 236, 350). — Strahlig krystallinische Masse. — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)Cl + AuCl<sub>3</sub>. Gelber, krystallinischer Niederschlag; Schmelzp.: 120—122°.

Trimethyl-Bromacetonylammoniumbromid C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ONBr<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>Br.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Br (?). *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zur wässrigen Lösung des Trimethylacetonylammoniumbromids und Zersetzen des hierbei ausfallenden rothgelben, krystallinischen Perbromids (BRENDLER, TAFEL, *B.* 31, 2685). — Zerfliessliche Krystallmasse aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen färbt sich die wässrige Lösung intensiv gelb und dann braun, während viel Trimethylamin entweicht.

Diäthylaminoaceton C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol. Gew. Chloraceton in 2 Mol.-Gew., mit Aether verdünntes Diäthylamin (S. 602) (STRÖRMER, DZIMSKI, *B.* 23, 2226). — Flüssig. Kp: 155—156° (unter geringer Bräunung). Kp<sub>16</sub>: 64°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. — C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl. — (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Krystalle. Schmelzp.: 176° (langsam erhitzt). — Golddoppelsalz. Oelig.

Oxim C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.C:(N.OH).CH<sub>3</sub>. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49° (St., Dz.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Flüchtigt mit Wasserdämpfen.

Dipropylaminoaceton C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 21,7 g Chloraceton in 50 g Dipropylamin (S. 605), mit 1 Vol. Aether verdünnt (STRÖRMER, POGGE, *B.* 29, 867). — Kp: 188°. D<sup>14</sup>: 0,8337. Mischbar mit Alkohol und Aether. Schwer löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'SCHE Lösung schon in der Kälte. — C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.HCl. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). — (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Krystallinischer Niederschlag. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. — C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in Wasser.

Oxim C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.C:(N.OH).CH<sub>3</sub>. Oel (St., P. *B.* 29, 868).

Methylpropylaminoaceton C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. *B.* Durch Destillation der durch Entjoden von Methylidipropylacetonylammoniumjodid (r. u.) mit Ag<sub>2</sub>O und Alkohol dargestellten Base (STRÖRMER, POGGE, *B.* 29, 869). — Kp: 129°. Mischbar mit Alkohol und Aether. — (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Rothbraune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylidipropylacetonylammoniumjodid C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.CH<sub>2</sub>J. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (St., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylaminoaceton C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Chloraceton, (1/2 Vol.) Aether und Diisobutylamin (S. 609) (STRÖRMER, POGGE, *B.* 29, 869). — Kp: 206° bis 207°. D<sup>17</sup>: 0,8735. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.HCl. Nadeln. Schmelzp.: 276°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelbbraunes Krystallmehl (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. — C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub>.

Breite, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.HBr. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 279°. — C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.HJ. Glänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 281°.

Methylisobutylaminoacetone C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. B. Analog dem Methylpropylaminoacetone (S. 692) (STRÖRMER, POGGE, B. 29, 871). — Kp: 154—155°. Miscbar mit Alkohol und Aether. — (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Feine, rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 149—150°.

Methylidiisobutylacetonammoniumjodid C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON.CH<sub>3</sub>J. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 288° (Str., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylaminoacetone C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Analog dem Diisobutylaminoacetone (S. 692) (STRÖRMER, POGGE, B. 29, 871). — Kp: 219—220°. D<sup>17</sup>: 0,8911. — C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON.HCl. Blättchen (aus Salzsäure). Schmelzp.: oberhalb 290°. Schwer löslich in Wasser. — C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON.HBr. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 290°. — C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON.HJ. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 290°.

Oxim C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (STRÖRMER, POGGE, B. 29, 872). Schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroin.

Methylisoamylaminoacetone C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Analog dem Methylpropylaminoacetone (S. 692) (STRÖRMER, POGGE, B. 29, 873). — Kp: 175—176°. — (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Feine Nadeln. Schmelzp.: 139—140°.

Methylidiisoamylacetonammoniumjodid C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON.CH<sub>3</sub>J. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: oberhalb 290° (Str., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Triacetonylamintrioxim C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = N[CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. B. Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Chloracetoxims (S. 547) unter Kühlung (ΜΑΤΘΑΙΟΠΟΥΛΟΣ, B. 31, 2396). — Krystallinische Masse aus warmem Wasser oder Alkohol, die bei 184,5° unter Bräunung schmilzt und sich bei 187° unter Gasentwicklung zersetzt. Riecht beim Verbrennen nach verbrannter Wolle. Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Reducirt Ag-Lösung unter Spiegelbildung.

Jodmethylat C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>J = CH<sub>3</sub>J.N[CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. B. Durch längeres Kochen des Trioxims mit CH<sub>3</sub>J (M.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 231° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine zerfließliche, intensiv nach faulem Fleisch riechende Base.

Jodäthylat C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>J = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J.N[CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. B. Durch 3—4-stdg. Kochen des Trioxims mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (M.). — Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich bei 236°. Färbt sich nach einigen Tagen gelblich. Leicht löslich.

Diaminoacetone C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> s. *Hptw. Bd. I, S. 992 und Spl. I, S. 506*.

Aminoacetondiäthylsulfon, Aminosulfonal C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(SO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. B. Phtalimidisulfonal (Spl. zu Bd. II, S. 1814) wird mit der 5-fachen Menge starker Salzsäure 3 Stunden auf 170° erhitzt (POSNER, B. 32, 1244). — Säulenförmige Krystalle von monoklinem Habitus. Schmelzp.: 94—96° (corr.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>.HCl. Krystalle. Schmelzp.: 190—191° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Orangefelbe Säulen. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung).

Aminoacetondiamylsulfon C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C(SO<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. B. Phtalimidacetondiamylsulfon (Spl. zu Bd. II, S. 1814) wird mit der 2—3-fachen Menge starker Salzsäure 4 Stunden auf 175—180° erhitzt (P., FAHRENHORST, B. 32, 2759). — Nadeln. Schmelzp.: 104—106°. Leicht löslich in allen Solventen, ausscer Wasser. — C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>.HCl. Feine Nadeln. Schmelzp.: 85—88°. — C<sub>26</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.PtCl<sub>6</sub>. Gelbe Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 219—220°.

1a. Aminomethyläthylketone C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON = CH<sub>3</sub>.CO.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub> s. *Hptw. Bd. I, S. 996 und Spl. I, S. 507*.

2. \* Aminoketone C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON (S. 1231).

2) Aminodiäthylketone, 2-Aminopentanone (3) CH<sub>3</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. B. Durch Reduction von Isonitrosodiäthylketone (S. 509) mit SnCl<sub>2</sub> + rauchender Salzsäure (JÄNICKE, B. 32, 1095). — Zersetzt sich bei der Abscheidung aus seinen Salzen sofort unter Bildung von Dimethyldiäthylpyrazin. — Salze: C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl. Hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 128°. — (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Gelbe, längliche Krystalle. Schmelzp.: 154°. — Pikrat C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Hellgelbe Rhomboeder. Schmelzp.: 132°.

3) **3-Aminopentanon(2)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 11,5 g Pentanon(2)-Oxim(3) (S. 508) in eine Lösung von 45 g festem  $\text{SnCl}_2$  in 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2208). — Krystalle. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht zum Theil Dimethyldiäthylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 831). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit  $\text{KCNO}$  entsteht Methyläthylimidazolone  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2$  —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON.HCl}$ . Nadeln. Schmelzpz.: 150—151°. Unlöslich in Aether. — ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON.HCl}$ ).  $\text{PtCl}_4$ . Orangerothe Krystalle. Schmelzpz.: 184° (unter Schwärzung). Leicht löslich in Wasser.

4) **2-Methyl-4-Aminobutanon(3), 1-Amino-3,3-Dimethylaceton**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidon(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 49) mit Salzsäure auf 120° (CONRAD, HOCK, *B.* 32, 1201). — Oel. Verändert sich rasch. Reducirt rasch FEHLING'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Sublimat. Giebt mit Phenylhydrazin Isopropylglyoxalphenylosazon (Spl. zu Bd. IV, S. 759). —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON.HCl}$ . Schuppen aus wenig Alkohol. Schmelzpz.: 165°.

Nitrosoiminobisdimethylaceton  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NO.N}[\text{CH}_2\text{CO.CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . *B.* Durch Einwirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf die wässrige Lösung des salzsauren Iminobisdimethylacetons, welches, neben salzsaurem 1-Amino-3,3-Dimethylaceton (s. o.), entsteht, wenn man die bei der Darstellung des 4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidons(5) aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Dimethylacetessigester (S. 244) und Ammoniak abfallende Mutterlauge mit Salzsäure bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung kocht (CONRAD, HOCK, *B.* 32, 1205). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpz.: 112°. Leicht löslich in Wasser und Aether, weniger in Alkohol.

### 3. Aminoketone $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ .

1) **3-Aminohexanon(2)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{NH}_2)\text{C}_5\text{H}_9$ . *B.* Bei der Reduction von 10 g Isonitrosomethylbutylketon (S. 510) mit 40 g  $\text{SnCl}_2$  und 50 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,19) (KÜNNE, *B.* 28, 2041). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON.HCl}$ . Feine Nadeln. Schmelzpz.: 169—170°. Etwas zerfließlich. Unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur beim Erwärmen. Mit CNSK entsteht Propylmethylimidazolylmercaptan (Hptw. Bd. IV, S. 530). Beim Erwärmen mit wässriger  $\text{KCNO}$ -Lösung entsteht Propylmethylimidazolone (Hptw. Bd. IV, S. 530). Mit Kalilauge und Sublimat entsteht Dimethyldipropylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 832). — ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON.HCl}$ ).  $\text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol), Schmelzpz.: 163° unter Aufblähen. — Natriumdoppelpikrat  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 + \text{Na.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln aus Wasser. Schmelzpz.: 118—119°.

2) **6-Aminohexanon(2)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . **6-Dimethylamino-hexanon(2)**, Dimethylacetobutylamin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Bromhexanon(2) (S. 510) und wässrigerem  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  (S. 598) bei höchstens 30° (LIPP, *A.* 289, 249). — Flüssig.  $\text{Kp}_{720}$ : 194—195° (i. D.).  $D_4^{20}$ : 0,8785. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON.HCl}$ . Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Nadelchen oder Prismen. Schmelzpz.: 99—100°. Sehr wenig löslich in Aether.

Oxim  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N.C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$ . Oel. —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{HCl}$ . Blättrige, zerfließliche Masse. Schmelzpz.: 138—140° (LIPP, *A.* 289, 252).

3) **Diacetonamin, 2-Methyl-2-Aminopentanon(4)**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  siehe *Hptw.* Bd. I, S. 980 u. *Spl.* I, S. 498.

### 4. Aminoketone $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ .

1) **3-Aminooktanon(2)**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO.CH}_3$ . Chlorhydrat  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . *B.* Bei der Reduction von Isonitrosohexylmethylketon (S. 512) mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  (BEHR-BREGOWSKI, *B.* 30, 1515). — Nadelchen aus Alkohol. Schmelzpz.: 110—112°. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpz.: ca. 85°.

2) **2-Methyl-5-Aminohexanon(6)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO.CH}_3$ . Chlorhydrat  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . *B.* Bei der Reduction des Isoamylisonitrosoacetons (S. 512) mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  (BEHR-BREGOWSKI, *B.* 30, 1519). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpz.: 123° bis 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. — Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Glänzende, gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpz.: 128—129°.

5. **Triacetondiamin, 2,6-Dimethyl-2,6-Diaminoheptanon(4)**  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  s. *Hptw.* Bd. I, S. 985 u. *Spl.* I, S. 501—502.

## B. Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$ .

### I. Aminoketone $C_5H_9ON$ .

1) **2-Aminopenten(2)-on(4)**  $CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$  und *Derivate s. Hptw. Bd. I, S. 1016–1017 u. Spl. I, S. 531.*

2) **3-Aminocyclopentan(1)**  $\begin{array}{c} CH_2 \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ \dot{C}H(NH_2).CH_2 \\ | \quad \quad | \\ Cl_2C \quad CCl_2 \end{array} > CO.$  **3-Aminoheptachloreyclopentan(1)**  $C_5H_2ONCl_7 =$

$\begin{array}{c} (NH_2)CIC \quad CCl_2 \\ | \quad \quad | \\ CO. \end{array} > CO.$  *B. Aus dem Aminopentachlorketor-Penten (S. 521) beim Sättigen der Lösung in Eisessig (10 Thle.) mit Chlor und Stehenlassen (10–12 Stunden) (ZINCKE, ROHDE, A. 299, 376). — Stark glänzende Prismen von monoklinem Habitus aus Eisessig, besser aus Benzin. Schmelzp.: 72°.  $Kp_{30-33}$ : 165°. Leicht löslich; unlöslich in wässrigen Alkalien. Geruch schwach und charakteristisch. Sehr beständig. Wird durch Zinnchlorür zu Dichlordiketo-R-Penten (S. 538) reducirt.*

2) **2-Amino-3-Methylpenten(2)-on(4)**  $C_6H_{11}ON = CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO.CH_3$  *siehe Hptw. Bd. I, S. 1019 u. Spl. I, S. 533.*

## C. Derivat eines Ketons $C_nH_{2n-4}O$ .

**Aminopentachlorketo-R-Penten**  $\begin{array}{c} Cl_2C.CCl_2 \\ | \quad \quad | \\ NH_2.C:CCl \end{array} > CO$  *s. Körper  $C_5H_2Cl_5NO$  Hptw. Bd. I, S. 1011 u. Spl. I, S. 521.*

## D. Aminoderivat eines Ketons $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**Aminomethylenacetylaceton**  $C_6H_9O_2N = CH_3.CO.C:(CH.NH_2).CO.CH_3$ . *B. Aus Aethoxymethylenacetylaceton (ätherische Lösung; Eiskühlung) mittels alkoholischen Ammoniaks (CLAISEN, A. 297, 65). — Glänzende Nadeln aus heissem Wasser; Prismen und Täfelchen aus siedendem Essigäther. Schmelzp.: 144°. Sehr wenig löslich in Aether. — Kupfersalz: amethystfarbener, krystallinischer Niederschlag; Schmelzp.: 218°; kaum löslich in Wasser.*

**Acetylderivat**  $C_8H_{11}O_3N = CH_3.CO.C:(CH.NH.CO.CH_3).CO.CH_3$ . *B. Aus dem Aethoxymethylenacetylaceton mittels Acetamid bei 150–160° (Cl.). — Farblose, glänzende Nadeln aus wenig heissem Essigäther. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in heissem Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge, in letzterer Lösung rasch zersetzt.*

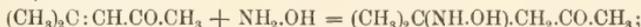
**Carbaminomethylenacetylaceton**  $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3.CO.C:(CH.NH.CO.NH_2).CO.CH_3$ . *B. Aus Aethoxymethylenacetylaceton und Harnstoff bei 100–140° (Cl.). — Weisse Nadeln und Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 187° unter Zersetzung und Gasentwicklung.*

## E. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-6}O_2$ .

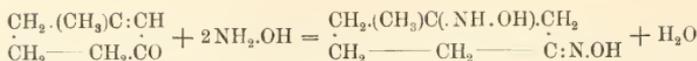
**Pentachloramino-p-Diketo-R-Hexen**  $C_6H_2O_2NCl_5 = CO < \begin{array}{c} C(NH_2):CCl \\ | \quad \quad | \\ CCl_2 \text{---} CCl_2 \end{array} > CO$  *siehe Hptw. Bd. I, S. 1024.*

## XXXXIIIa. Hydroxylaminoketone.

*B. Aus  $\alpha\beta$ -ungesättigten, aliphatischen Ketonen entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin  $\beta$ -Oxaminoketone:*



*aus  $\alpha\beta$ -ungesättigten, cyclischen Ketonen, deren Doppelbindung im Ring steht, werden durch Einwirkung von Hydroxylamin Oxaminoxime gebildet:*



(HARRIES, *B.* 32, 1817).

Hydroxylaminderivate des Aethylidenacetons  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  s. S. 514, Z. 14 u. 8 v. u.

Diacetonhydroxylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und andere Glieder dieser Gruppe sind als Hydroxylaminderivate der entsprechenden, ungesättigten Ketone auf S. 552 u. 554—556 aufgeführt.

## XXXXIV. \* Säureamide (S. 1231—1408).

B. Die Monochlorhydrate der Säureamide bilden sich, wenn man die Lösung eines Nitrils in Eisessig mit Salzsäuregas in der Kälte sättigt:  $\text{CH}_3\cdot\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{OH} + 2\text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$  (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57). — Amide mit zwei Säureradicalen erhält man durch Erhitzen von Säureanhydriden mit Senfölen (KAY, *B.* 26, 2857):  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{CSO}$ . Auch entstehen solche durch Erhitzen der Amide mit Säurechloriden auf 180° (K.):  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{HCl}$ . — Amide der Isonitrososäuren entstehen durch Auflösen von Nitrilen der Amidoxylsäuren in Vitriolöl:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1550). — Darst. der Säureamide: Man lässt das aus der Säure und Phosphortrichlorid erhaltene Chlorid unter Kühlung mit Eis und Kochsalz in 25—28%iges wässriges Ammoniak eintropfen, lässt — falls nöthig — über Nacht in der Kältemischung stehen und filtrirt das ausgeschiedene Amid ab. Wenn es sich um die Darstellung leicht löslicher Amide handelt, so lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten und zieht aus dem Rückstand (Amid + Salmiak) das Amid durch Alkohol aus (ASCHAN, *B.* 31, 2346).

Manche Säureamide, auch cyclische, appearing besonders solche, die einen Benzolkern oder eine anderweitige dichte Atomgruppierung in ihrem Molekül enthalten, lassen sich in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Alkylaminen reduciren (BAILLIE, TAFEL, *B.* 32, 68). — Die Reduction zu Alkylaminen gelingt auch durch Behandlung mit Natrium in Amylalkohol (GUERBET, *C.* 1899 II, 703).

Einwirkung von Brom und Alkali auf Amide: Zur Erklärung der \*HOFMANN'schen Reaction (*Hptw.* Bd. I, S. 1234, Z. 5 v. u.) vgl. auch: FREUNDLER, *Bl.* [3] 17, 421.

Die Säureamide bilden durch Austausch von Wasserstoff der Säureamidgruppe gegen Metallatome Metallverbindungen. Zur Constitution dieser Verbindungen vgl.: HANTZSCH, *A.* 296, 91. Ueber die elektrolytische Dissociation von Quecksilber-Amid- und Imid-Verbindungen s. KIESERITZKY, *Ph. Ch.* 28, 385.

Kryoskopische Untersuchungen über die Constitution der Säureamide und Säurethioamide: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 529.

Die Hydroxamsäuren werden durch salpetrige Säure in die entsprechende Carbon säure und Hydroxylamin oder dessen Zersetzungsproducte aufgespalten (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 83).

## B. \* Amide der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (S. 1233—1249).

### I. \* Ameisensäureamid, Formamid, Methanamid $\text{CH}_3\text{ON} = \text{HCO}\cdot\text{NH}_2$ (S. 1235—1236).

B. Aus CO und  $\text{NH}_3$  durch dunkle elektrische Entladung (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 138). Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweiss, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w. durch Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung (HALSEY, *H.* 25, 325). — Darst. Formamid wird rein erhalten, wenn man wasserfreie Ameisensäure (S. 140) mit conc. Ammoniak neutralisirt, die Masse im trockenen Ammoniakstrome allmählich von 100° bis 180° erhitzt und schliesslich in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre unter  $\frac{1}{2}$  mm Druck destillirt (FREER, SHERMAN, *Am.* 20, 223). Man destillirt ein Gemenge von ameisenurem Natrium und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Vacuum (VERLEY, *Bl.* [3] 9, 691). — Bei  $-1^\circ$  weisse Krystallmasse von Nadeln.  $\text{Kp}_{0,5}$ : 85—95°.  $\text{D}^4$ : 1,16 (F., SCH.).  $\text{D}^{14,1}$ : 1,337. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214; EYKMAN, *R.* 12, 172. Mol. Verbrennungswärme: 134,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). Bei gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich Formamid unter Bildung von  $\text{NH}_3$ , Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt es in stürmischer Reaction reine Kohlensäure ohne Beimengung von Stickstoff (DE CONINCK, *C. r.* 128, 504). Giebt bei der Reduction mit Natrium in trockener,

amylalkoholischer Lösung Methylamin (S. 596) (GUERBET, *Bl.* [3] 21, 780). { Beim Zusammen-schmelzen von Butyrylchlorid mit Formamid entstehen zwei Verbindungen  $C_6H_9O_2NCl_3$  } (TARUQ, *G.* 241, 233). Das  $\beta$ -Derivat schmilzt bei 132°, das  $\alpha$ -Derivat erstarrt langsamer, schmilzt bei 125° und ist löslicher als das  $\beta$ -Derivat. Formamid liefert beim Destillieren mit o-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 702) Methenylaminophenol (Hptw. Bd. II, S. 705), beim Erhitzen mit 3,4-Toluyldiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 611) m-Tolimidazol (Hptw. Bd. IV, S. 876) (NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 3064). Verhalten im Thierkörper: HALSEY, *H.* 25, 334. — CHO.NHNa. B. Aus Formamid und Natriumäthylat (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 580; 20, 223). Durch Verreiben von Formamid mit Natriumamid unter Benzol und Kochen der Mischung (TITHERLEY, *Soc.* 71, 466). Krystallinisch. In trockenem Zustand beständig. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen orangerothen Niederschlag. — CHO.NH.Hg.OH. Niederschlag (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* 27 Ref., 881). — (CHO.NH.HgCl)<sub>2</sub>.3HCl. — CHO.NH.HgCl.HCl. — Silberformamid ist rein weiss, schwärzt sich leicht durch Licht und Wärme (F., SH., *Am.* 20, 223).

Dimethylformamid  $C_3H_7ON = CHON(CH_3)_2$ . B. Durch Destillation von ameisen-saurem Natrium mit trockenem, salzsaurem Dimethylamin (S. 598) (VERLEY, *Bl.* [3] 9, 692). Bei der Destillation von Dimethyloxaminsäure (Hptw. Bd. I, S. 1362) (FRANCHMONT, ROUFFAER, *R.* 13, 336). — Kp: 155°. D<sup>20</sup>: 0,968 (V.). Bleibt bei -55° flüssig. Kp<sub>758</sub>: 153° (i. D.). D<sup>19</sup>: 0,9525 (TR., R.). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

\*Dimethylchlorformamid (Chlorid der Dimethylcarbaminsäure)  $C_3H_5ONCl = ClCO.N(CH_3)_2$  (S. 1235). B. Beim Eintropfen von Dimethylamin, gelöst in 20 Thln. Benzol, in mit  $COCl_2$  gesättigtes Benzol (MICHLEK, ESCHERICH, *B.* 12, 1162; FRANCHMONT, ROUFFAER, *R.* 13, 333). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei -33°. Kp<sub>754,7</sub>: 167—167,5°. D<sup>15</sup>: 1,174 (FR., R.). Liefert mit Natrium Tetramethyloxamid. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

Allylformamid  $C_4H_7ON = CH_2:CH.CH_2.NH.CO.H$ . Oel. Kp<sub>15</sub>: 109°. D<sup>0</sup>: 1,0078 (CLAYTON, *B.* 28, 1666).

\*Chloralformamid  $C_3H_4O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CHO$  (S. 1236). B. Aus Chloral (S. 473) und Formamid (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 50 586; *Frdl.* II, 324). — Krystalle. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Glycerin und Aceton; löslich in Wasser. Geruch- und geschmacklos. Wird als Schlafmittel verwendet.

Thioformamid  $CH_3NS = H.CS.NH_2$ . B. Durch Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Formamid (A. W. HOFMANN, *B.* 11, 340). — Gelbes Oel (nicht analysirt). Giebt mit conc. KCN-Lösung Chrysean (Hptw. Bd. I, S. 1288) (HELLSING, *B.* 32, 1497).

Thioformäthylamid  $C_3H_7NS = CHS.NH.C_2H_5$ . B. Aus  $C_2H_5NC$  (Hptw. Bd. I, S. 1483) und alkoholischem Schwefelwasserstoff bei 100° (NEF, *A.* 280, 297). — Oel. Kp<sub>14</sub>: 125°.

Dimethylthiocarbaminchlorid  $C_3H_8NClS = ClCS.N(CH_3)_2$ . Prismen. Schmelzp.: 42° (BILLETER, *B.* 26, 1686). Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und Aether.

Diäthylthiocarbaminchlorid  $C_5H_{10}NClS = ClCS.N(C_2H_5)_2$ . Prismen. Schmelzp.: 46,2—46,5°. Kp<sub>10</sub>: 108° (B., *B.* 26, 1686).

Dipropylthiocarbaminchlorid  $C_7H_{14}NClS = ClCS.N(C_3H_7)_2$ . Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 124,2° bis 124,3° (B., *B.* 26, 1686).

Diisomythiocarbaminchlorid  $C_{11}H_{22}NClS = ClCS.N(C_5H_{11})_2$ . Flüssig. Kp<sub>16</sub>: 165—170° (B., *B.* 26, 1686).

Formhydroxamsäure  $CH_2O_2N = HCO.NH.OH$  bezw. =  $HIC:(NOH).OH$ . B. Aus Hydroxylamin und Ameisensäureester (S. 141) in methylalkoholischer Lösung (JONES, *Am.* 20, 27; SCHRÖTER, *B.* 31, 2191). Ihre Aether  $H.CO.NH.OR$  entstehen durch Erhitzen von Ameisensäure mit  $\alpha$ -alkylylirten Hydroxylaminen (NEF, BIDDLE, *B.* 31, 2721). — Glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, die bei 81—82° (J.) schmelzen und sich dann explosionsartig in Hydroxylamin und Kohlenoxyd zersetzen; dieselbe Zersetzung findet in Lösungsmitteln, z. B. Aceton, nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (BIDDLE, *A.* 310, 14). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol.  $FeCl_3$  färbt die wässrige Lösung intensiv roth. — Natriumsalz  $2(Na.CH_2O_2N).CH_2O_2N$ . Nicht hygroskopisch; zersetzt sich allmählich unter Bildung von  $NH_3$  und  $Na_2CO_3$ . — Kupfersalz  $HC\left\langle \begin{smallmatrix} N.O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle Cu$ . Grün.

Acetylformylchloridoxim  $C_3H_4O_2NCl = CH_3.CO.ON:CHCl$ . B. Aus Formhydroxamsäureacetat (aus Formhydroxamsäure und 1/2 Mol.-Gew. Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur) und 1 Mol.-Gew.  $PCl_5$  in der Kälte (BIDDLE, *A.* 310, 17). — Sehr flüchtiges, penetrant riechendes Oel. Kp<sub>15</sub>: 60—63°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt explosionsartige Zersetzung ein. Zersetzt sich beim Aufbewahren schon nach

kurzer Zeit, hält sich dagegen in ätherischer Lösung längere Zeit. Wird durch kaltes Wasser und verdünntes Alkalicarbonat nur langsam angegriffen. Setzt sich mit conc. wässriger Lösung von 3—4 Mol.-Gew.  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte langsam zu Knallsilber (Hptw. Bd. I, S. 1458), Chlorsilber und Essigsäure um.

**2. \*Essigsäureamid, Acetamid, Aethanamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON} = \text{CH}_3\text{CO.NH}_2$  (S. 1236—1244). Darst. Durch Eintropfenlassen von Acetylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässriges Ammoniak, Eindunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol (ASCHAN, B. 31, 2347).

S. 1236, Z. 11 v. o. hinter „Volhard, Privatmitth.“ schalte ein: „J. Schulze, J. pr. [2] 27, 514“.  $D^{25}_4$ : 0,9901 (EYKMAN, R. 12, 172). Mol. Verbrennungswärme: 282,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60). Mol. Brechungsvermögen: 24,16 (E.). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 784. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in langsamer Reaction reine  $\text{CO}_2$  ohne Beimengung von Stickstoff (DE CONINCK, C. r. 128, 504). Wird von conc., alkalischer Alkalihypochloritlösung unter Bildung von Stickstoff zersetzt (DE C., C. r. 126, 907). Liefert bei der Einwirkung von Natrium in siedenden Amylalkohol Aethylamin (S. 600) (GUERBET, Bl. [3] 21, 778). Beim Einleiten von  $\text{NOCl}$  in eine auf  $-10^\circ$  abgekühlte Lösung von Acetamid in  $\text{CHCl}_3$  fällt salzsaures Acetamid aus; bleibt aber Acetamid mit flüssigem  $\text{NOCl}$  stehen, so werden Essigsäure, Salzsäure und Stickstoff gebildet (TILDEN, FORSTER, Soc. 67, 489). Beim Erhitzen mit Chloraceton (S. 502) auf  $115^\circ$  entsteht  $\alpha\gamma$ -Dimethylloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 70).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.Na}$ . B. Durch Abdampfen der Lösung von Acetamid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BLACHER, B. 28, 433). Durch Kochen von 20 g Natriumamid mit 30 g Acetamid in Benzol (TITHERLEY, Soc. 71, 467). Sternförmige Aggregate kleiner, weisser Tafeln. Schmelzp.:  $300-350^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen orangerothen Niederschlag. —  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2.\text{Hg} = \text{Hg}(\text{NH.CO.CH}_3)_2$ . Reagirt in wässriger Lösung schwach basisch. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, B. 32, 1358; vgl. HANTZSCH, A. 296, 92. Die Lösung wird durch Zusatz der meisten Salze nach einiger Zeit dickflüssig und erstarrt dann bei genügender Concentration zu einer klaren Gallerte (KIESERITZKY, Ph. Ch. 28, 422). Quecksilberacetamid liefert mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin: Acetamid, Stickstoff, Quecksilber und salpetrige Säure, mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin daneben noch Quecksilberchlorür. Quecksilberacetamid und Hydrazin liefern Acetamid, Stickstoff und Quecksilber. Bei der Einwirkung von Quecksilberacetamid auf  $\beta$ -Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) entstehen Nitrosobenzol (Hptw. Bd. II, S. 78) und Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334). Hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) giebt Azobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1347) unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Acetamid (FORSTER, Soc. 73, 783).

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.HCl})_2.\text{PtCl}_4$ . Orangegelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.:  $225^\circ$  (unter Zersetzung) (TOPIN, A. ch. [7] 5, 111). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.HBr}$ . Nadeln, erhalten durch Einleiten von  $\text{HBr}$  in eine Lösung von Acetamid in Alkohol und Aether (T.). Schmelzp.:  $139,5^\circ$ . — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Rhombische (WYROUBOW, A. ch. [7] 5, 117) Prismen (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Dioxalat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}.2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Triklone (W.) Tafeln. Schmelzp.:  $129^\circ$  (T.). Löslich in 10 Thln. Wasser. — Tartar  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.C}_4\text{H}_8\text{O}_6$ . Monokline (W., A. ch. [7] 5, 118) Tafeln. Schmelzp.:  $130,5^\circ$  (T.). Außerst löslich in Wasser. — Semitartrat  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.C}_4\text{H}_8\text{O}_6$ . Rhombische (W.) Prismen. Schmelzp.: ca.  $225^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON.C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$ . Kleine, rhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.:  $117,5^\circ$  (T.).

\* Acetbromamid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NHBr} + \text{H}_2\text{O}$  (S. 1237). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat  $\text{NaBr}$  und Methylcarbaminsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 1254) (LENGFELD, STIEGLITZ, Am. 16, 372).

Acetjodamid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONJ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NHJ}$ . B. Aus Quecksilberacetamid und Jod (gelöst in Essigäther) (SELIWANOW, E. 26, 987). — Nadeln. Wasser scheidet sofort Jod aus. Fällt aus angesäuertem Jodkaliumlösung 2 Atom-Gew. Jod.

\* Methylacetamid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.CH}_3$  (S. 1238). Verbindet sich leicht mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Sehr zerfliessliche Nadeln (LACHMANN, Am. 18, 607).

\* Dimethylacetamid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.N}(\text{CH}_3)_2$  (S. 1238). Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON.HCl}$ . Darst. Man leitet Salzsäure durch die Benzollösung des Amids (JATZUNSKY, Z. 29, 227; C. 1897 II, 409). Farblose, zerfliessliche, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{ON.HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Zerfliessliche, rothe Krystalle. Im Exsiccator verwitternd. —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON.HCl.AuCl}_3 +$

5H<sub>2</sub>O. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpz.: 64°. Zersetzt sich bei 90° unter Au-Ausscheidung.

Propylacetamid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NH.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Flüssig. Kp: 222—225° (CHANCEL, Bl. [3] II, 935).

Nitrosopropylacetamid C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.N(NO).C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Flüssig. D<sup>15</sup>: 1,035 (Ch., Bl. [3] 13, 125). Zerfällt von 100° an in Essigsäure, Propylen und Propylacetat.

Dipropylacetamid C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Flüssig. Kp: 209—210° (Ch.).

βγ-Dibrompropylacetamid C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ONBr<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>O. B. In eine Lösung von 50 g Allylacetamid (s. u.) in 150 g Tetrachlorkohlenstoff lässt man eine Lösung von 81 g Brom in 100 g CCl<sub>4</sub> einfließen (CHIARI, M. 19, 574). — Aus Essigäther farblose, silberglänzende Krystalle. Schmelzpz.: 134°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Aether, sehr leicht in Wasser und Alkohol. Durch Kochen mit Wasser entsteht γ-Amino-αβ-Propylenglykol (S. 651). Beim Kochen mit alkalischem Kali entsteht unter NH<sub>3</sub>-Entwicklung ein basisches Oel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (Kp<sub>16</sub>: 112—113°).

Nitroso-i-Amylacetamid C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N(NO).CO.CH<sub>3</sub>. B. Aus i-Amylacetamid (Kp: 238°) und salpetriger Säure (PAAL, LOWITSCH, B. 30, 879). — Gelbes Oel.

Undekylacetamid, 2-Acetaminoundekanon C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NH.CH(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpz.: 58° (PONZIO, G. 24 II, 279). Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol.

Allylacetamid C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON = CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.NH.CO.CH<sub>3</sub>. Dünnpflüssige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>17</sub>: 118—119° (CHIARI, M. 19, 573). Kp<sub>13</sub>: 109—112°. D<sup>0</sup>: 0,9724. D<sup>15</sup>: 0,9608 (CLAYTON, B. 28, 1666). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht 1,4-Dimethyl-N-Phenyldihydroxyalin (Hptw. Bd. IV, S. 490).

Camphylacetamid C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NH.C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>. Schmelzpz.: 82° (ERRERA, G. 23 II, 502). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylaminopentamethyleclopenten C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{C}.\text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{C}.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3 \end{matrix}$ . B. Aus

dem Oxim des Desoxyesityloxyds (S. 557) bei der Umlagerung mit conc. Salzsäure oder 15%iger Schwefelsäure (HARRIES, HÜBNER, A. 296, 315). — Farbloses, campherartig riechendes Oel. Kp<sub>12</sub>: 89—91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Pentamethyleclopentenol (S. 88), Essigsäure und Ammoniak gespalten. — Chloroplatinat. Dicke Prismen. — Aurochlorat. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON.HJ. Schmelzpz.: 170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Krystalle. Schmelzpz.: 179—180°. Schwer löslich in Wasser.

\*Aethenyläthylendiamin, Lysidin, Methylglyoxalidin, μ-Methylimidazolium C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{matrix} > \text{C}.\text{CH}_3$  (S. 1238). B. Bei vorsichtigem Destilliren von Aethylen-diaminhydrochlorid (S. 625) mit ca. 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (LADENBURG, B. 27, 2952; D.R.P. 78 020; B. 28 Ref., 199). Man übersättigt das Destillat mit verdünnter Salzsäure, dampft ein und entzieht dem Rückstand durch Alkohol das Lysidinsalz. — Schmelzpz.: 105°. Kp: 195—198°. Zerfließlich. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht zuerst Acetdibenzoyläthylendiamin (Spl. zu Bd. II, S. 1170) und dann Aethylendibenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1169). Das Chlorhydrat liefert bei der Destillation Ammoniak und Acetonitril (Hptw. Bd. I, S. 1454). Nachweis im Harn als Acetdibenzoyläthylendiamin: LADENBURG, B. 28, 3069. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.HCl. 3H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Niederschlag. Prismen (aus Wasser). Schmelzpz.: 162—163° (L.). — Bitartrat C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Monokline Prismen (HARTMANN, B. 27, 2955). — Harnsaurer Salz C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Triklone Prismen und Tafeln (H., B. 27, 2953). Löslich bei 18° in ca. 6 Thln. Wasser.

Methylderivat C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Krystallmasse. Schmelzpz.: 90° (LADENBURG, B. 27, 2957). — (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>.

\*Diacyldiäthylendiamin, Diacetyl Piperazin C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 1238). B. Beim Erhitzen von Piperazin (S. 628) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 140—170° (HERZ, B. 30, 1585). — Tafeln. Schmelzpz.: 134°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

\*Diacetylpropylendiamin C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (S. 1238). Kp<sub>13</sub>: 190° (BAUMANN, B. 28, 1178).

symm. Diacetyl-( $\alpha$ -)-2,4-Diaminopentan  $C_9H_{13}O_2N_2 + H_2O = CH_3.CH(NH.CO.CH_3).CH_2.CH(NH.CO.CH_3).CH_3 + H_2O$ . Prismen aus Wasser, die bei  $115^\circ$  sintern und bei  $163^\circ$  schmelzen. Schmelzp. der wasserfreien Verbindung:  $168^\circ$ . Löslich in 0,4 Thln. siedendem Wasser (HARRIES, HAGA, B. 32, 1194).

cis(?)-1,3,5-Trimethyltetrahydropyrimidin  $C_7H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.NH \\ CH_3.CH.N \\ \text{---} \end{matrix} > C.CH_3$ . B. Durch

Erhitzen einer Mischung von salzsauerm  $\alpha$ -2,4-Diaminopentan (S. 631) mit geschmolzenem Natriumacetat (HARRIES, HAGA, B. 32, 1194). — Platten, die sehr hygroskopisch sind und begierig  $CO_2$  absorbiren; sie sintern von  $61^\circ$  ab und schmelzen bei ca.  $73^\circ$ .  $Kp_{20}$ : etwas über  $100^\circ$ . —  $C_7H_{14}N_2.HNO_3$ . Prismen aus Alkohol. Schmelzp.:  $194^\circ$ . Unlöslich in Aether.

trans(?) -Trimethyl-1,3,5-Tetrahydropyrimidin  $C_7H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH_3.CH---NH \\ \text{---} \\ CH(CH_3).N \end{matrix} > C$ .

$CH_3$ . B. Durch Erhitzen von salzsauerm  $\beta$ -2,4-Diaminopentan mit Natriumacetat (HARRIES, HAGA, B. 32, 1198). — Sternförmige Nadeln oder Prismen. Schmelzp.:  $102^\circ$ . Sublimirt unter 20 mm Druck bei  $60$ – $80^\circ$ . Sehr hygroskopisch. Erstarrt an der Luft zu einem Carbaminat. —  $C_7H_{14}N_2.HNO_3$ . Dünne Prismen aus wenig Alkohol. Schmelzp.:  $250^\circ$  bis  $251^\circ$  unter Zersetzung.

Acetylsulfoacetamidinsäure  $C_4H_5O_4N_2S + H_2O = CH_3.C \begin{matrix} \ll N.SO_3H \\ \ll NH.CO.CH_3 \end{matrix} + H_2O$   
s. S. 663.

1,3-Diacetaminocyclohexan  $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_6H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$ . Feine Nadeln (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.:  $256^\circ$  (MERLING, A. 278, 38). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Essigäther.

Methenyltriacetamid  $C_7H_{13}O_3N_3 = CH(NH.CO.CH_3)_3$  (früher für Diacetylformamidin gehalten!). B. Beim Kochen von salzsauerm Formamidin (S. 633) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, B. 16, 1660; 17, 172; Imidoäther, S. 95). — Spiessige Prismen. Verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser.

Triacetylglyoxylimidin  $C_8H_{11}O_3N_3 = CH_3.CO.N:CH.C(N.CO.CH_3).NH.CO.CH_3$  (früher als Triacetylformamidil bezeichnet!). B. In geringer Menge neben viel Methenyltriacetamid (s. o.) beim Kochen von salzsauerm Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, B. 17, 172; Imidoäther, S. 95). — Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.:  $224^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Acetyl-Diacetonguanidin  $C_9H_{17}O_2N_3 = C_7H_{14}ON_3(CO.CH_3)$ . B. Durch 2-stdg. Kochen des Diacetonguanidins (S. 637) mit Essigsäureanhydrid (TRAUBE, SCHWARZ, B. 32, 3169). — Büschelförmige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.:  $157^\circ$ .

\*  $\mu$ -Methyloxazolin  $C_4H_7ON = \begin{matrix} CH_2.O \\ CH_2.N \end{matrix} > C.CH_3$  (S. 1239). Darst. Man kocht 6 g

Bromäthylaminbromhydrat (S. 601) 3 Stunden lang mit 18 ccm Essigsäureanhydrid, destillirt das Anhydrid im Vacuum bei  $60^\circ$  ab, verdünnt den syrupösen Rückstand mit Wasser, übersättigt unter Kühlung mit Alkali und scheidet aus den ersten 4 ccm des Destillates die Base mit festem Kali ab (GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 2495). — Dünnflüssiges Oel.  $Kp_{77,5}$ :  $109,5$ – $110,5^\circ$  (i. D.). Mischbar mit Wasser. —  $(C_4H_7ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene, flache Stäbchen. Zersetzt sich bei  $192^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_7ON.HAuCl_4$ . Citronengelbe, quadratische Tafelchen. Schmelzp.:  $184$ – $185^\circ$ . — Pikrat  $C_4H_7ON.C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Blätter. Schmelzp.:  $157$ – $158^\circ$ . Geht beim Kochen mit Wasser in Aminoäthylacetatpikrat (S. 645, Z. 6 v. o.) über (GABRIEL, B. 22, 2221).

$\beta\mu$ -Dimethyloxazolin  $C_5H_9ON = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix} > C.CH_3$ . Darst. Man kocht  $\beta$ -Brom-

propylaminbromhydrat (S. 604) 3 Stunden lang mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid, destillirt im Vacuum bei  $60$ – $90^\circ$  die Essigsäure ab und behandelt den Rückstand mit conc. Kalilauge (UEDINCK, B. 32, 975). — Leichtbewegliche Flüssigkeit von süßlich-pyridinartigem Geruch.  $Kp$ :  $117$ – $119^\circ$  (i. D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr flüchtig. Zieht aus der Luft Wasser an. Geht beim Eindampfen mit Salzsäure in  $\beta$ -Acetoxypropylamin (S. 649) über. — Pikrat  $C_5H_9ON.C_6H_3O_7N_3$ . Hellgelbe Tafelchen. Schmelzp.:  $114$ – $115^\circ$ . —  $(C_5H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$ . Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.:  $188$ – $190^\circ$  unter Zersetzung. —  $C_5H_9ON.HAuCl_4$ . Nadeln.

Tetraacetyl-2-Methylol-2-Aminopropandiol  $C_{12}H_{19}O_7N = (CH_3.CO_2.CH_2)_2C.NH.CO.CH_3$  s. S. 653.

Acetaminomethylenacetessigsäureäthylester  $C_9H_{13}O_4N = CH_3.CO.C(CH.NH.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$  s. S. 666.

Allyldiacetamid  $C_7H_{11}O_2N = (C_2H_5O)_2N.C_3H_5$ . B. Bei 6—8-stdg. Kochen von 1 Thl. Allylsenöl (Hptw. Bd. I, S. 1283) mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (KAV, B. 26, 2851). — Oel.  $Kp_{14}$ : 88—90°.

\* Chloracetamid  $C_2H_5ONCl = CH_2Cl.CO.NH_2$  (S. 1240). Darst. Durch 15 Minuten langes Schütteln unter Kühlung von 1 Vol. Chloressigester (S. 168) mit 2 Vol. conc. Ammoniak (SCHOLL, B. 29, 2417). Mol. Verbrennungswärme: 242,63 Cal. (RIVALS, A. ch. [7] 12, 526).

\* Dichloracetamid  $C_2H_3ONCl_2 = CHCl_2.CO.NH_2$  (S. 1240). B. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Tetrachloracetondicarbonsäureäthylester (S. 375), neben Dichlormalonsäureamid (DOORSON, Soc. 75, 171).

\* Trichloracetamid  $C_2H_2ONCl_3 = CCl_3.CO.NH_2$  (S. 1240). Mol. Verbrennungswärme: 165,9 Cal. (RIVALS, A. ch. [7] 12, 527).

Fluordichloracetamid  $C_2H_2ONCl_2Fl = CCl_2Fl.CO.NH_2$ . Fettglänzende, prismatische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126,5.  $Kp$ : 215° (SWARTS, Bl. [3] 13, 992).

\* Bromacetamid  $C_2H_4ONBr = CH_2Br.CO.NH_2$  (S. 1241). Darst. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Benzollösung von Bromätylbromid (Hptw. Bd. I, S. 478) (BISCHOFF, B. 30, 2311).

\* Dibromacetamid  $C_2H_3ONBr_2 = CHBr_2.CO.NH_2$  (S. 1241). B. Aus  $\alpha\alpha$ -Dibromacetessigester (S. 239) und conc. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1046). Aus Dibromtetrensäure (S. 290) und conc. Ammoniak (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 242). — Schmelzp.: 154—155° (W., SCHW.).

\* Tribromacetamid  $C_2H_2ONBr_3 = CBr_3.CO.NH_2$  (S. 1241). B. Durch 12-stdg. Stehen bei 0° von abgekühltem Tribromessigsäureäthylester (S. 173) mit überschichtetem, überschüssigem, wässrigem Ammoniak (BROCHE, J. pr. [2] 50, 99).

Fluordibromacetamid  $C_2H_2ONBr_2Fl = CBr_2Fl.CO.NH_2$ . B. Aus dem Äthylester der Säure (S. 173) durch conc., wässriges Ammoniak (SWARTS, C. 1998 II, 703). — Prismen. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

\* Chlorbromacetamid  $C_2H_3ONClBr = CHClBr.CO.NH_2$  (S. 1241). B. Aus  $\alpha$ -Chlorbromacetessigester (S. 239) und conc. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1045). — Krystalle. Fluorchlorbromacetamid  $C_2H_2ONClBrFl = CClBrFl.CO.NH_2$ . Sublimiert in Blättchen. Schmelzp.: 131,5° (SWARTS, Bl. [3] 15, 1135). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Methylidiglykolaminsäuremonamid  $C_5H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.N(CH_2).CH_2.CO_2H$ . B. Bei kurzem Kochen von Methylidiglykolaminsäurenitril mit  $Ba(OH)_2$  (ESCHWEILER, A. 279, 43). Man erhält es rein durch Darstellung des Kupfersalzes. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. —  $Cu(C_5H_9O_3N_2)_2 + H_2O$ . Tiefblaue Säulen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Oximinoessigsäureacetamid  $C_4H_7O_3N_3 = NH_2.CO.CH:N.O.CH_2.CO.NH_2$ . Blättchen. Schmelzp.: 214° (unter Zersetzung) (HANTZSCH, WILD, A. 289, 302). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Methylisonitraminessigsäureamid  $C_3H_7O_3N_3 = CH_3.O_2N_2.CH_2.CO.NH_2$ . B. Aus dem Methyl ester der Methylisonitraminessigsäure (S. 673) durch conc., alkoholisches Ammoniak (SIELAFF, A. 300, 180). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 142°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

\* Cyanacetamid  $C_2H_3ON_2 = CN.CH_2.CO.NH_2$  (S. 1243). Darst. Man vermischt bei 0° 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureester (S. 677) mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak von 28%, kühlt auf —15° ab und saugt das Amid ab (HESSE, Am. 18, 724). — Hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 120°. Nicht destillierbar. Löslich in 6,5 Thln. kaltem Wasser, in 55 Thln. kaltem Alkohol. Einwirkung von Chloroform: ERRERA, G. 27 II, 412. Mit Furfuroil entsteht Furfurycyanacrylsäureamid (Hptw. Bd. III, S. 711), mit Benzaldehyd  $\alpha$ -Cyanzimmtsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1417), mit Nitrosodimethylamin 4-Dimethylaminophenyl- $\mu$ -Cyanazomethincarbonsäureamid (Spl. zu Bd. IV, S. 594) (SACHS, B. 33, 964). —  $Na.C_2H_3ON_2$  (HESSE).

Dichlorcyanacetamid  $C_3H_2ON_2Cl_2 = CCl_2(CN).CO.NH_2$ . Monokline Tafeln.  $D^{25}$ : 2,116 (FELS, Z. Kr. 32, 401).

Dibromcyanacetamid  $C_3H_2ON_2Br_2 = CBr_2(CN).CO.NH_2$ . B. Aus Cyanacetamid, gelöst in kaltem Wasser, und Brom (HESSE, Am. 18, 725). — Monokline Prismen (FELS, Z. Kr. 32, 401). Schmelzp.: 120,5° (H.).  $D^{25}$ : 2,375 (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, sehr wenig in  $CS_2$  und Ligroin.

Cyannitrosoacetamid  $C_3H_3O_2N_3 + H_2O = \text{Desoxyfulminursäure?}$  *Hptw. Bd. I, S. 1460 u. Spl. dazu.*

Cyannitrosoacetamid  $C_3H_3O_3N_3 = \text{Fulminursäure?}$  *Hptw. Bd. I, S. 1459 (s. NEF, A. 280, 328).*

\* Thioacetamid  $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$  (*S. 1243*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 1533. Beim Erhitzen mit bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Bromäthylamin auf  $90^\circ$  entsteht  $\mu$ -Methylthiazolin (*S. 649*). —  $CuCl_4.C_2H_5NS$ . Prismen (KURNAKOW, *Z.* 25, 613). —  $PtCl_2.4C_2H_5NS$ . Hellgelber, glänzender, kristallinischer Niederschlag (K.). —  $PtCl_2.4C_2H_5NS.PtCl_4$ . Orangejelber, kristallinischer Niederschlag (K.).

\* Verbindungen von Acetamid mit Butyrylchlorid  $C_4H_7O_2NCl_3 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).NH.C_2H_5O$  (*S. 1244*). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Butyrylchlorid (*Hptw. Bd. I, S. 944*) mit Acetamid entstehen zwei Verbindungen  $C_6H_{10}O_2NCl_3$ , die sich durch Alkohol von 45% trennen lassen (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690; TARBOI, *G.* 24 I, 230).

a)  $\alpha$ -Derivat. Schmelzp.:  $155^\circ$ . Leicht löslich in heissem Weingeist. Das durch Destillation mit Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ) aus dieser Verbindung abgechiedene Butyrylchlorid liefert mit Acetamid nur das  $\alpha$ -Derivat  $C_6H_{10}O_2NCl_3$  (TARBOI).

b)  $\beta$ -Derivat. Schmelzp.:  $170^\circ$ . Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Das daraus durch  $H_2SO_4$  abgechiedene Butyrylchlorid liefert mit Acetamid nur das  $\beta$ -Derivat.

Acetamidverbindungen von Zuckerarten s. S. 563—566.

\* Acethydroxamsäure  $C_2H_5O_2N = CH_3.C(OH).OH$  (*S. 1244*).

Chlorid, Acethydroxamsäurechlorid  $C_2H_4ONCl = CH_3.C(OH)Cl$ . Das Chlorhydrat  $CH_3.CCl(OH).HCl$  entsteht beim Einleiten von  $HCl$ -Gas in die Lösung von Aethylnitrosäure (*S. 62*) in absolutem Aether (WERNER, BUSS, *B.* 28, 1282). — Schmelzp.:  $141^\circ$ . Zerfliesst an der Luft unter Zersetzung.

Carbäthoxyacethydroxamsäure  $C_3H_5O_4N = CH_3.C(OH).N.O.CO_2.C_2H_5 = CH_3.CO.NH.O.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Acethydroxamsäure und Chlorameisensäureester (*S. 167*) (NEF, *B.* 29, 1221; JONES, *Am.* 20, 24). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $71-72^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanisonitrosoacethydroxamsäure  $C_3H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O = CN.C(N.OH).C(OH).N.OH + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Das Ammoniumsalz fällt aus beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Chlorformaldoxim (*S. 490*) mit conc. Ammoniak, bis das Gemisch stark nach Ammoniak riecht (NEF, *A.* 280, 321). Man übergießt das abgesogene Salz mit verdünnter Salzsäure und schüttelt 35 Mal mit Aether aus. — Würfel oder Prismen (aus Aether und wenig Ligroin). Schmelzp.:  $117-118^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Die wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief blutroth gefärbt. Liefert mit überschüssigem Ammoniak Isofulminursäure, Fulminuramid (*Hptw. Bd. I, S. 1460 u. Spl. dazu*) und die Säure  $C_3H_4O_3N_4$  (s. u.). Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen der Säure mit Wasser. Wird von Salzsäure (*D.* 1,18) bei  $100^\circ$  zerlegt in  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_3O$  und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit conc. Kalilauge entsteht ein in Blättchen krystallisirendes Salz  $K.C_3HO_4N_2 + H_2O$ , das mit  $FeCl_3$  eine blutrothe Färbung giebt. —  $K_2.C_3HO_3N_3 + H_2O$ . Gelbes Krystallpulver. —  $Ag.C_3H_3O_3N_3$ . Gelbe, flache Prismen, erhalten aus der Säure und  $AgNO_3$ .

Säure  $C_3H_4O_3N_4$  (?). *B.* Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit Wasser oder beim Versetzen derselben mit überschüssigem Ammoniak (NEF, *A.* 280, 324; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 59). — Syrup. Leicht löslich in Aether. —  $NH_3.C_3H_4O_3N_4$ . Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird durch  $FeCl_3$  tief blutroth gefärbt.

\* Diacethydroxamsäure  $C_4H_7O_3N = CH_3.C(OH)(NO.CO.CH_3)$  (*S. 1244*). Giebt beim Stehen in verdünnter, wässriger Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda *s*-Dimethylharnstoff (*Hptw. Bd. I, S. 1298*) (THIELE, PICKARD, *A.* 309, 203).

3. \* Propionamid  $C_3H_7ON = CH_3.CH_2.CO.NH_2$  (*S. 1244-1246*). *B.* Durch Oxydation bei  $32^\circ$  von Propionitril (*Hptw. Bd. I, S. 1462*) mit  $H_2O_2$  in schwach alkalischer Lösung (DEINERT, *J. pr.* [2] 52, 431). — *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Propionsäure und  $PCl_3$  gewonnenem Propionylchlorid in 35%iges, stark gekühltes wässriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2347). —  $D^{20}_4$ : 0,9565. Mol. Brechungsvermögen: 31,72 (EYKMAN, *R.* 12, 172). Mol. Verbrennungswärme: 439,8 (STROHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). — Aus Natriumamid und Propionamid (TITHERLEY, *Soc.* 71, 467). Weisses Pulver. Leicht löslich in Alkohol.

Propionylhexahydroanilin  $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}.NH.CO.C_2H_5$ . *B.* Bei der Zersetzung des aus Hexahydropropionphenoxim (*S. 553*) und  $PCl_5$  entstehenden Chlorides mit Wasser (SCHARVIN, *B.* 30, 2865). — Seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.:  $88^\circ$ .

**Dipropionyläthylendiamin**  $C_8H_{16}O_2N_2 = C_3H_6N_2(C_3H_5O)_2$ . *B.* Entsteht neben Äthylglyoxalidin bei der Destillation von 10 g salzsaurem Äthylendiamin mit 18 g propionsaurem Natrium (KLINGENSTEIN, *B.* 28, 1175). — Schmelzp.: 160—162.

**Dipropionyl-1,2-Propylendiamin**  $C_9H_{18}O_3N_2 = CH_3.CH(NH.C_3H_5O).CH_2.NH.C_3H_5O$ . Schmelzp.: 165°.  $Kp_{56}$ : 190° (BAUMANN, *B.* 28, 1178).

\***Acetylpropionamid**  $C_5H_8O_2N = C_2H_5O.NH.C_2H_5O$  (von COLBY und DODGE) (*S.* 1245, *Z.* 21 *r. o.*). Entsteht auch aus Propionamidin und Essigsäureanhydrid (PINNER, Imidoäther, *S.* 118). — Schmelzp.: 81—82°.  $Kp$ : 230—240° (P.).

**$\alpha$ -Brompropionamid**  $C_3H_6ONBr = CH_3.CHBr.CO.NH_2$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von Brompropionylbromid (BISCHOFF, *B.* 30, 2312). — Blättchen aus Benzol oder platte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in heissem Aether und Chloroform.

**2,3-Dibrompropionamid**  $C_3H_5ONBr_2 = CH_2Br.CHBr.CO.NH_2$ . *B.* Aus Propionamid (*S.* 706) und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 177). — Schmelzp.: 130—133°.

**Oximinopropionamid, Isonitrosopropionsäureamid**  $C_3H_6O_2N_2 = CH_3.C(N.OH).CO.NH_2$ . *B.* Man lässt Acetaldoxim 2 Tage lang mit Blausäure stehen und behandelt das entstandene Additionsproduct mit Vitriolöl in der Kälte (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1551). Beim Einleiten unter Kühlung von Ammoniak in die Lösung von 1 Thl. Brenztraubensäureester und 2 Thln.  $NH_3O$  (HANTZSCH, URBAHN, *B.* 28, 766). Beim Auflösen von Nitrosotetrasäure in conc. Ammoniak, wie auch beim Erwärmen von  $\alpha$ -Oximinopropiolyglykolsäure mit überschüssigem, conc. Ammoniak (WOLFF, *A.* 288, 29). — Tafeln oder Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 178,5° (unter Zersetzung) (M., P.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Wird durch  $FeCl_3$  gelb gefärbt.

**Methylisonitraminpropionsäureamid**  $C_4H_8O_3N_3 = CH_3.CH(CONH_2).N_2O_2.CH_3$ . *B.* Aus dem entsprechenden Ester (*S.* 673) durch conc. Ammoniak (SIELAFF, *A.* 300, 132). — Schmelzp.: 150°.

\***Cyanpropionamid**  $C_4H_6ON_2$  (*S.* 1245).

b) \***3-Cyanpropionamid**  $CH_2(CN).CH_2.CO.NH_2$  (*S.* 1245). *B.* Aus Äthylencyanid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DROGON, *B.* 22 Ref., 297).

**$\alpha$ -Dichlorthiopropionamid**  $C_3H_5NCl_2S = CH_3.CCl_2.CS.NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Dichlorpropionitril und  $H_2S$  bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak in der Kälte (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] 60, 520). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 54° unter Zersetzung. In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Zersetzt sich bald unter Bildung gelber, öligler Producte.

#### 4. \*Buttersäureamide $C_4H_8ON$ (*S.* 1246).

1) \***Normalbutyramid, Butanamid**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$  (*S.* 1246). *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Buttersäure und  $PCl_5$  gewonnenem Butyrylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). — Mol. Verbrennungswärme: 596,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60).

**Dibutyryläthylendiamin**  $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_2H_4(NH.C_4H_7O)_2$ . *B.* Entsteht neben Propylglyoxalidin bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Äthylendiamin mit 2 Mol.-Gew. buttersaurem Natrium (KLINGENSTEIN, *B.* 28, 1176). —  $Kp_{23}$ : ca. 230°.

**$\alpha$ -Brombutyramid**  $C_4H_8ONBr = C_3H_5.CHBr.CO.NH_2$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von Brombutyrylbromid (BISCHOFF, *B.* 30, 2313). — Farblose, durchsichtige Blättchen aus Benzol. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**$\alpha$ -Isonitrosobutyramid**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_3.CH_2.C(N.OH).CO.NH_2$ . *B.* Bei 3—4 tägigem Stehen von 1 Thl.  $\alpha$ -Amidoxylbuttersäurecnitril mit 5 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1550). Man gießt in Wasser und neutralisirt mit  $BaCO_3$ . — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 133—135°. Beim Kochen mit Natronlauge von 10% entsteht Isonitrosobuttersäure.

**$\alpha\beta$ -Diisonitrosobutyramid, Methylglyoximcarbonsäureamid**  $C_4H_7O_3N_3 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CO.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylglyoximcarbonsäureester mit conc. Ammoniak (im Rohr: 100°) (ERBSTEIN, *Ar.* 236, 151). — Farblose Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Giebt mit siedender Natronlauge Oximinopropionsäure vom Schmelzp.: 177° und Methyloximinooxazolone.

**Methylisonitraminbutyramid**  $C_5H_{11}O_3N_3 = C_2H_5.CH(CONH_2).N_2O_2.CH_3$ . Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 126° (SIELAFF, *A.* 300, 132).

\* 2-Cyanbutyramid  $C_6H_9ON_2 = C_4H_5 \cdot CH(CN) \cdot CONH_2$  (S. 1246). *Darst.* Durch 24-stdg. Stehenlassen des rohen Aethylcyanessigesters (S. 679) mit starkem Ammoniak (HESSLER, *Am.* 22, 170). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 113°.  $Kp_{24}$ : 180—190°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Aether.

2) \* *Isobutyramid, Methylpropanamid*  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1246). *Darst.* Durch Eintropfenlassen von aus Isobuttersäure und  $PCl_3$  gewonnenem Isobutyrylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wässriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). — Mol. Verbrennungswärme: 596,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60).

\* 2-Bromisobutyramid  $C_4H_8ONBr = (CH_3)_2CBr \cdot CONH_2$  (S. 1246). *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung des Bromids (BISCHOFF, *B.* 30, 2314). — Durchsichtige, schieflinglige, farblose Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 148°.

2-N-Hydroxylaminoisobutyramid  $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH.OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen des entsprechenden Nitrils mit 5—6 Thln. conc. Salzsäure (v. MILLER, *Plöchl*, *B.* 26, 1552; MÜNCH, *B.* 29, 63). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 114° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether. Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure in Aceton,  $CO_2$ ,  $NH_4Cl$  und wenig Hydroxylaminoisobuttersäure (S. 672). —  $C_4H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$ . Monokline Krystalle. Schmelzp.: 210° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

Azoisobutyramid  $C_8H_{16}O_2N_4 + 2H_2O = [N \cdot (CH_3)_2C \cdot CO \cdot NH_2]_2 + 2H_2O$ . *B.* Bei 3—4-wöchentlichem Stehen unter Umschütteln von 2 g Azoisobuttersäureäthylester (S. 676), gelöst in wenig Alkohol, mit conc. Ammoniak (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 36). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (unter Zersetzung). Krystallisiert aus Holzgeist in wasserfreien Tafeln und zersetzt sich dann bei 104°, ohne zu schmelzen.

Cyanisobutyramid  $C_5H_9ON_2 = (CH_3)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und  $CH_3J$  (ERRERA, *G.* 26 I, 208). — Triklone (LA VALLE) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

##### 5. \* Valeriansäureamide $C_5H_{11}ON$ (S. 1246—1247).

1) \* *Normalvaleramid, Pentanamid*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1246).

2-Isonitrosovaleramid  $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N.OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 3-tägigem Stehen von  $\alpha$ -Amidoxylvaleriansäurenitril mit conc. Schwefelsäure (v. MILLER, *Plöchl*, *B.* 26, 1555). — Nadelchen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin.

2) \* *Isovaleramid*  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1247). *Darst.* Durch Eintropfen von Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459) in 28%iges, stark gekühltes, wässriges Ammoniak (vgl. ASCHAN, *B.* 31, 2348). — Schmelzp.: 127—129°. Vol. Verbrennungswärme: 751,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60).

$\alpha$ -Bromisovaleramid  $C_5H_{10}ONBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ . Farblose Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 133° (BISCHOFF, *B.* 31, 3236).

S. 1247, Z. 20 v. o. statt: „A. 174“ lies: „A. 173“.

##### 6. \* Capronsäureamide $C_6H_{13}ON$ (S. 1247—1248).

3) \* *Isobutylacetamid, 2-Methylpentanamid(5)*  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1247). *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids in Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348).

2-Isonitrosoisobutylacetamid  $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(N.OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Stehen von 2-Hydroxylaminocapronitril (Spl. zu Bd. I, S. 1466) mit 10 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, *Plöchl*, *B.* 26, 1556). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 146—147°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

5) \* *Diäthylacetamid, 3-Methylamidpentan*  $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1248)

Cyandiäthylacetamid  $C_7H_{12}ON_2 = (C_2H_5)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  (ERRERA, *G.* 26 I, 206). Aus Diäthylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) und wenig Natriumäthylat (HESE, *Am.* 18, 747). — Tafeln. Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

##### 7. \* Amide $C_7H_{15}ON$ (S. 1248).

1) \* *Oenanthamid, Heptanamid*  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1248). *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids (Hptw. Bd. I, S. 460) in Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). —  $D^{11}_{24}$ : 0,8489. Mol. Brechungsvermögen: 61,95 (EYKMAN, *R.* 12, 173).

2) *Methylisobutylacetamid*, *2,4-Dimethylpentanamid* (I)  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$ . Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $90^\circ$  (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* 67, 512). Außerst löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ .

### 8. \*Amide $C_9H_{17}ON$ (S. 1248).

1) \**Normalcaprylsäureamid*  $CH_3.(CH_2)_6.CO.NH_2$  (S. 1248). *Darst.* Durch Eintropfen des Chlorids (S. 164) in Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2348). — Schmelzp.:  $97-98^\circ$ .

2-*Isonitrosocaprylsäureamid*  $C_8H_{16}O_2N_2 = C_6H_{13}.C(:N.OH).CO.NH_2$ . B. Bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Thl.  $\alpha$ -Hydroxylaminocaprylsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) mit 4—5 Thln. Vitriolöl (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1558). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $138-139^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3) *Dipropylacetamid*  $(C_3H_7)_2CH.CO.NH_2$ . B. Beim Behandeln von Dipropylmalon säurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1479) mit Alkohol und Natrium (ERRERA, G. 26 II, 245). — Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $123-124^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol.

Cyandipropylacetamid  $C_9H_{16}ON_2 = (C_3H_7)_2C(CN).CO.NH_2$ . B. Beim Kochen von Cyanacetamid (S. 701) mit Natriumäthylat und Propylbromid (ERRERA, G. 26 I, 204). — Schmelzp.:  $152-153^\circ$ . Unlöslich in Ligroin.

### 10. \*Amide $C_{10}H_{21}ON$ (S. 1249).

1) \**Caprinsäureamid*  $C_{10}H_{21}ON = C_9H_{19}.CO.NH_2$  (S. 1249). B. Man lässt Caprinsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) 24 Stunden mit conc. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886, S. 23). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.:  $108^\circ$ .

S. 1249, Z. 2 r. o. statt: „Hofmann, A.“ lies: „Hofmann, B.“

2) *Diisobutylacetamid*  $(C_4H_9)_2CH.CO.NH_2$ . B. Durch Zusatz des entsprechenden Säurechlorids (S. 165) zu conc. wässrigem Ammoniak und Extraction mit Aether (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 63). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $120-121^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Petroleum.

3) *Divaleriansäureamid* (vgl. S. 158). Schmelzp.:  $112^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GUERBET, C. r. 128, 1003).

4) *Amid der Dekylsäure aus Menthonoxim* (vgl. S. 158). Atlasglänzende Blättchen (aus siedendem Wasser oder Petroleumäther). Schmelzp.:  $108-109^\circ$ . Schwach rechts drehend (WALLACH, A. 296, 128).

### II. \*Amide $C_{11}H_{23}ON$ (S. 1249).

2) *Undekansäureamid*  $C_{11}H_{23}ON = C_{10}H_{21}.CO.NH_2$ . B. Man lässt Undekannitril (Spl. zu Bd. I, S. 1467) 24 Stunden mit conc. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886). — Schmelzp.:  $103^\circ$ .

### 12. \*Amide $C_{12}H_{25}ON$ (S. 1249).

1) \**Laurinsäureamid*  $C_{11}H_{23}ON = C_{10}H_{21}.CO.NH_2$  (S. 1249). *Darst.* Man erhitzt Laurinsäureäthylester (S. 158) mit 33%igem Ammoniak 5—6 Stunden lang in Rohr auf  $220^\circ$  (EHESTÄDT, Dissert., Freiburg i. B., 1886). — Blättchen. Schmelzp.:  $110^\circ$ .  $K_{P_{12.5}}$ :  $199-200^\circ$  (EITNER, WETZ, B. 26, 2840). Mol. Verbrennungswärme: 1849,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60).

2) *Diisobutylacetamid*  $(C_4H_9)_2CH.CO.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $115^\circ$ . Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol (FOURNIER, C. r. 128, 1289).

14. \**Myristinsäureamid*  $C_{14}H_{29}ON = C_{13}H_{27}.CO.NH_2$  (S. 1249).  $K_{P_{12}}$ :  $217^\circ$  (EITNER, WETZ, B. 26, 2840).  $K_{P_0}$ :  $135-136^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324). Mol. Verbrennungswärme: 2160,6 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60).

16. \**Palmitinsäureamid*  $C_{16}H_{33}ON = C_{15}H_{31}.CO.NH_2$  (S. 1249).  $K_{P_{12}}$ :  $235-236^\circ$  (nicht unzersetzt) (EITNER, WETZ, B. 26, 2840).  $K_{P_0}$ :  $152-153^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324). Mol. Verbrennungswärme: 2472,9 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60). Gleichzeitige Einwirkung von Brom und Natriummethylat auf die Lösung des Amids in Methylalkohol führt zum Pentadekylaminocarbaminsäuremethyl ester (S. 713) (JEFFREYS, B. 30, 899).

Palmitinsäurechloramid  $C_{16}H_{33}ONCl = C_{15}H_{31}.CO.NHCl$ . B. Bei der Einwirkung von mit Chlor gesättigter  $Na_2CO_3$ -Lösung auf die alkoholische Lösung von Palmitinsäure-

amid unter Eiskühlung (JEFFREYS, *B.* 30, 899; *Am.* 22, 18). — Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von NaOCH<sub>3</sub> in Pentadecylcarbaminsäuremethylester übergeführt.

**17. \* Stearinsäureamid** C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.CO.NH<sub>2</sub> (*S.* 1249). *Darst.* Durch Eintropfen des Stearylchlorids (Hptw. Bd. I, S. 460) in Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2349). — K<sub>P12</sub>: 250—251° (nicht unzersetzt) (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). K<sub>P0</sub>: 168—169° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324).

**18. \* Arachinsäureamid** C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>ON = C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>.CO.NH<sub>2</sub> (*S.* 1241). Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 391; BACZEWSKI, *M.* 17, 545). Unlöslich in Aether und Ligroin.

**19. Behensäureamid** C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>ON = C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 392).

**20. Cerotinsäureamid** C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>ON = C<sub>25</sub>H<sub>51</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Krystallkörner. Schmelzp.: 109° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 208). Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.

**21. Melissinsäureamid** C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>ON = C<sub>29</sub>H<sub>59</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Schmelzp.: 116° (MARIE).

### C. \* Amide der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub> (*S.* 1249—1250).

**1. Acryläureamid, Propenamid** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON = CH<sub>2</sub>:CH.CO.NH<sub>2</sub>. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte Benzollösung von Acrylsäurechlorid (*S.* 188) (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 175). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>. Wandelt sich beim Erhitzen in eine polymere Modification (?) um.

**Methylamid** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O.NH.CH<sub>3</sub>. Flüssig. K<sub>P30</sub>: 126—129°. D°: 1,018. K<sub>P</sub>: 220° (an der Luft, unter theilweiser Zersetzung) (MOUREU).

**Aethylamid** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Flüssig. K<sub>P25</sub>: 127—130°. D°: 0,978 (M).

**Trichloracrylsäureamid** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>ONCl<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser (FRITSCH, *A.* 297, 318).

**2. \* Crotonsäureamid, Buten(2)-Amid** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON = CH<sub>2</sub>:CH:CH.CO.NH<sub>2</sub> (*S.* 1249).

**β-Chlorcrotonsäureamid** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ONCl. a) **β-Chlorcrotonsäureamid**  $\begin{matrix} \text{Cl.C.CH}_3 \\ | \\ \text{H.C.CO.NH}_2 \end{matrix}$

*B.* Analog dem β-Chlorisocrotonsäureamid (s. u.) (AUTENRIETH, *B.* 29, 1667). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 99—101°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>. Löslich in 22 Thln. Wasser bei 15°.

b) **β-Chlorisocrotonsäureamid**  $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{C}.\text{Cl} \\ | \\ \text{H.C.CO.NH}_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus β-Chlorisocrotonsäure-

chlorid (*S.* 191) und Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* 29, 1666). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109—110°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>. Löslich in 86 Thln. Wasser bei 15°. Beständig gegen verdünnte Säuren.

**3. \* Amide** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON (*S.* 1250).

2) **\* Allylactamid, Penten(1)-Amid** CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub> (*S.* 1250). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 94°. K<sub>P70</sub>: 230°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (HENRY, *C.* 1898 II, 663).

3) **\* Tetramethylen-carbonsäureamid** CH<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  > CH.CO.NH<sub>2</sub> (*S.* 1250). *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Hptw. Bd. I, S. 1515) und Ammoniak (PERKIN, *Soc.* 65, 958). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirbar. Schwer löslich in Aether.

**4. \* Amide** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON (*S.* 1250).

1) **\* Hexanaphthencarbonsäureamid, Amid der 1-Methylpentamethylen-**

*carbonsäure* (2)  $CH_3.CH \begin{matrix} \left\langle \begin{matrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & & | \\ & & CH(CO.NH_2).CH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$  (S. 1250). B. Aus der Säure (S. 199) und Ammoniak in ätherischer Lösung bei 230—240° (MARKOWNIKOW, A. 307, 370).

2) *2-Methyl-Hepten(2)-Amid* (6)  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . B. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 2-Methylokten(2)-on(6)-Nitril(8) (Spl. zu Bd. I, S. 1476) (LÉSER, C. r. 128, 372). — Krystalle. Schmelzp.: 85—86°.

3) *Amid der Heptylensäure aus 1-Methylcyclohexanoxim* (3) (s. S. 553)  $C_8H_{11}CO.NH_2$ . Blättchen. Schmelzp.: 68—70° (WALLACH, A. 309, 9).

5. \*Amide  $C_8H_{15}ON$  (S. 1250).

1) *Heptanaphthencarbonsäureamid* (S. 1250). Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 25 648).

2) *Suberancarbonsäureamid, Cycloheptancarbonsäureamid*  $\begin{matrix} CH_2.CH_2. \\ CH_2.CH_2. \end{matrix}$

$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH.CO.NH_2$ . B. Durch Eintragen von Suberancarbonsäurechlorid (S. 201) in Ammoniak (BUCHNER, JACOBI, B. 31, 2008). — Flache Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 194—195° (B., J.; vgl. auch B., B. 31, 2244); 195° (EINHORN, WILLSTÄTTER, A. 280, 146; W., B. 31, 2504). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

6. \*Amide  $C_9H_{17}ON$  (S. 1250).

2) *Dihydro-cis-Campholytsäureamid*. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (NOYES, *Am.* 18, 689). Mit NaOBr entsteht die Base  $C_8H_{15}.NH_2$  (Hptw. IV, 40).

7. \*Amide  $C_{10}H_{19}ON$  (S. 1250).

3) *Citronellasäureamid*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ . B. Durch 5—6-stündiges Kochen von Citronellsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (TIEMANN, B. 31, 2902). Aus der Säure (S. 204) durch Erhitzen des  $NH_4$ -Salzes (WALLACH, A. 296, 125). — Blätter. Schmelzp.: 81,5—82,5° (T.); 82—83° (W.).  $K_{P_{12}}$ : 165—167°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Lignoïn. In ätherischer Lösung rechtsdrehend.

4) *Menthonensäureamid*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ ? (Formel des Citronellasäureamids, s. o.). B. Durch Kochen von Menthonitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit einer Lösung von Natriumalkoholat oder aus der Säure (S. 205) durch Erhitzen des  $NH_4$ -Salzes (WALLACH, A. 278, 311; 296, 125). — Blätter. Schmelzp.: 104—105°.  $K_{P_{12}}$ : 165—167°. In ätherischer Lösung rechtsdrehend.

5) *Isocampholsäureamid*. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 116° (GÜRBET, *Bl.* [3] 13, 775). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. \*Amide  $C_{11}H_{21}ON$  (S. 1250).

2) *Undekylsäureamid*  $C_{10}H_{19}.CO.NH_2$ . *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids in conc., wässriges Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2349). — Schmelzp.: 84,5° bis 85,5°. Riecht unangenehm.

9. \*Oelsäureamid  $C_{18}N_{35}ON = C_{17}H_{33}.CO.NH_2$  (S. 1250). *Darst.* Durch Eintropfen des aus der Säure (S. 206) und  $PCl_3$  gewonnenen Chlorids in conc. Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2349). — Schwach glänzende Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75—76°.

S. 1250, Z. 14 v. u. statt: „J. 1856“ lies: „J. 1854“.

\*Elaïdinsäureamid  $C_{17}H_{33}.CO.NH_2$  (S. 1250). B. Aus Elaïdinsäureanhydrid (S. 207) und trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung neben elaïdinsaurem Ammoniak (ALBITZKY, EMEJANOW, *Ж.* 31, 106; C. 1899 I, 1070). — Schmelzp.: 93—94°.

## D. \*Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (S. 1250—1251).

2a. Amide  $C_3H_5ON$ .

1) *Diallylacetamid*  $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CO.NH_2$ . B. Bei 6-stdg. Erhitzen auf 230° bis 260° von diallylessigsaurem Ammoniak (dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in

die Lösung von Diallylessigsäure [S. 210] in absolutem Aether) (OBERREIT, B. 29, 2005). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82,5°. Kp: 265°.

2) *Suberencarbonsäureamid, Cyclohepten(1)-Carbonsäureamid(1)*  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Darst. Man führt Chlorsuberencarbonsäure (S. 201) durch Kochen mit wässriger Natronlauge in Suberencarbonsäure (S. 210) über, wandelt letztere durch  $\text{PCl}_5$  in der Kälte in das Chlorid um und trägt dasselbe in conc., wässriges Ammoniak ein (BUCHNER, JACOBI, B. 31, 2007). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 126° (B., B. 32, 706; BRAREN, BUCHNER, B. 33, 689; vgl. WILLSTÄTTER, B. 31, 2506; 32, 1638). Ziemlich leicht löslich in Aether.

Identisch hiermit ist das „ $\Delta^1$ -1,4-Aethylcyclopentencarbonsäureamid“ von EINBORN und WILLSTÄTTER (A. 280, 139), s. Bd. II, S. 1130, Z. 4 v. u.

**Bromcycloheptencarbonsäureamid**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ONBr} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus der Bromcycloheptencarbonsäure (S. 210) vom Schmelzp.: 150–151° durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und Umsetzung des Chlorids mit conc. Ammoniak (BUCHNER, B. 31, 2246). — Nadeln aus Aether oder Wasser. Schmelzp.: 134–135°.

3) *Suberencarbonsäureamide, Cycloheptencarbonsäureamide* siehe ferner: Bd. II, S. 1130, Z. 25–22 und Z. 18–17 v. u.

## 2b. Amide $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ .

1) **Lauronolsäureamid**. B. Aus dem Chlorid der Lauronolsäure (S. 211) und Ammoniak (ASCHAN, Acta soc. scient. fennicae, XXI, Nr. 5). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht schon an der Luft. Schmelzp.: 71–72°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

2) **Isolauronolsäureamid**. B. Aus Isolauronolsäurechlorid (S. 212) und wässrigem Ammoniak (BLANC, A. ch. [7] 18, 230). Aus dem isomeren Amid (Schmelzp.: 90°) (s. u. Nr. 3) durch Kochen mit Salzsäure (FORSTER, Soc. 75, 1148). — Triklone Krystalle. Schmelzp.: 129–130° (BL.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther. Wird von alkoholischer Kalilauge schwer versetzt.

3) **Amid**  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$  (Amid der Campholytsäure?). B. Das Nitril  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ , welches aus Campherxim über die Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONBr}$  (Spl. zu Bd. III, S. 500) erhalten wird, wird 30 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht (FORSTER, Soc. 75, 1148). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Isolauronolamid (s. o.) verwandelt. Von alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung kaum angegriffen.

4)  **$\gamma$ -Lauronolsäureamid**. Oel (NOYES, B. 28, 553; Am. 17, 433).

5) **Camphocensäureamid**. B. Durch 2-stdg. Behandlung des Camphocensäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischer Kalilauge (JÄGELKI, B. 32, 1506). — Grauwisse, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (Zersetzung).

## 3. \*Amide $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$ (S. 1251).

1) **\*Campholensäureamid** (S. 1251). a) **\* $\alpha$ -Derivat (activ)** (S. 1251). B. Bei 5-stdg. Kochen des  $\alpha$ -Campholensäurenitrils (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali von 30% (NÄGELI, B. 17, 808; BÉHAL, Bl. [3] 13, 837; TIEMANN, B. 29, 3009, 3013). — Darst. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Campholensäurem Ammoniak (S. 213) auf über 200° (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, B. 17, 2071). Durch Verdunsten einer wässrigen Lösung von Campholenamidin (Hptw. Bd. IV, S. 533) (PINNER, Imidoäther, S. 200). — Blättchen. Schmelzp.: 125° (N.); 130° (P.). Destillirt nur in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und Essigester, sehr wenig in Wasser und Ligroin. Für eine alkoholische Lösung ist  $[\alpha]_D = -4,4^\circ$ . Wird durch conc. Mineralsäuren in das  $\beta$ -Amid (s. u.) umgewandelt. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Isocaminocampfersulfat (Hptw. Bd. III, S. 496). Liefert bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit  $\alpha$ -Aminocampholen (S. 622) (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 108). Absorbirt, in Benzol vertheilt, 2 Mol.-Gew. Jodwasserstoffgas, die gebildete Verbindung wird durch Soda wieder in HJ und das Amid zerlegt; bleibt aber das Hydrojodid 3 Tage an feuchter Luft stehen, so scheidet Soda Dihydrocampholenlacton (S. 250) ab.

b)  **$\beta$ -Campholensäureamid (inactiv)**. B. Beim Behandeln des  $\alpha$ -Amids (s. o.) mit conc. Mineralsäuren (TIEMANN, B. 28, 1083, 2168; BÉHAL, Bl. [3] 13, 837). Bei 2-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Campholensäurenitril mit alkoholischer Kalilauge von 30% (T., B. 30, 245).

Bei mehrstündigem Erhitzen von  $\beta$ -campholensaurem Ammoniak im Rohr auf über  $200^\circ$  (T.). Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von neutralem, salzsaurem Isoaminocampher bis zum beginnenden Sieden (T.). Beim Kochen von Dihydrocampholeninid  $C_{10}H_{17}ON$  (s. Spl. zu Bd. I, S. 1355) mit Alkalien (T., B. 30, 329). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.:  $86^\circ$ . Inactiv. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht durch conc. Mineralsäuren schliesslich in Isoaminocampher über. Bildet bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit  $\beta$ -Aminocampholen (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 107).

2) **Fencholensäureamid.** a)  $\alpha$ -Fencholensäureamid. B. Bei 5-stdg. Kochen von Fencholensäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali (WALLACH, A. 259, 330; vgl. COCKBURN, Soc. 75, 502). Beim Erhitzen von fencholensaurem Ammoniak (S. 214) im Rohr auf  $210^\circ$  (W., A. 284, 334). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $113-114^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Addirt leicht Halogenwasserstoff (W., A. 300, 308). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht  $\beta$ -Isopenonoxim (Hpt. Bd. III, S. 506). Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entsteht Dimethylmalonsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht Fencholensäure, Fencholenamin (Hptw. Bd. IV, S. 59) und Isopenchenalkohol (Hptw. Bd. III, S. 476).

b)  $\beta$ -Fencholensäureamid. Darst. Man erhitzt das Ammoniumsalz der  $\beta$ -Fencholensäure 5 Stunden lang im Rohr auf  $180^\circ$  (COCKBURN, Soc. 75, 505). — Krystallnadeln aus Petroleumäther und Alkohol. Schmelzp.:  $86,5-87,5^\circ$  (C.);  $85-86^\circ$  (WALLACH, C. 1899 II, 1053). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

3) **Isogeraniumsäureamid.** B. Bei 10-stdg. Erhitzen auf  $170^\circ$  von Isogeraniumsäurenitril (Spl. zu Bd. I, S. 1469) mit alkoholischem Kali erhielten BARBIER und BOUVEAULT (Bl. [3] 15, 1003) zwei Amide, die man durch fractionirte Krystallisation aus Aether und Benzol trennt.

a)  $\alpha$ -Derivat. Krystalle. Schmelzp.:  $121^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $208^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

b)  $\beta$ -Derivat. Schmelzp.:  $202^\circ$ . Sublimirt sehr leicht. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

Nach TIEMANN und SCHMIDT (B. 31, 889) entsteht aus Isogeraniumsäurenitril durch tagelanges Erhitzen mit wässrigem Kali auf  $150^\circ$  zu  $30-40\%$  der Theorie ein sehr schwer weiter verseifbares Amid, welches aus Benzollösung in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp.:  $201^\circ$  krystallisirt.

4) **Putegensäureamid** (vgl. S. 216). a)  $\alpha$ -Putegensäureamid. Nadeln. Schmelzpunkt:  $121-122^\circ$  (WALLACH, A. 259, 351). Leicht löslich in Aether und Alkohol.

b)  $\beta$ -Putegensäureamid. Schmelzp.:  $152^\circ$  (W., C. 1898 I, 574).

## E. \*Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (S. 1251—1344).

### I. \*Amide der Kohlensäure (S. 1251—1341).

1. \*Carbaminsäure, Aminoameisensäure  $CH_3O_2N = NH_2.CO.OH$  (S. 1251—1263). Nachweis: NOLF, H. 23, 505.

\*  $NH_2.CH_2O_2N$ . Krystallmehl, welches an der Luft nicht zerfliesst, sondern sich zusammenballt und allmählich in Ammoniumcarbonat verwandelt (MENTE). Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen Chlorecalcium: NOLF, H. 23, 505. — \*Ca-Salz. Wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Alkohol bei langsamer Krystallisation in charakteristischen Kreuzformen abgeschieden (N.).

Nitrocarbaminsäure  $CH_2O_4N_2 = NH(NO_2).CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen unter Umrühren von 750 ccm auf  $0^\circ$  abgekühlter, methylalkoholischer Kalilauge (250 g KOH zu 1 Liter Holzgeist) in die auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von 25 g Nitrourethan-Ammonium (S. 711) in 100 ccm Wasser (THIELE, LACHMAN, A. 238, 295). Man wäscht den nach 1 Stunde ausgeschiedenen Niederschlag mit Alkohol. —  $K_2.CO_4N_2$ . Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in sehr conc. Kalilauge. Zerfällt mit Wasser sofort unter Entwicklung von  $N_2O$  und wenig  $CO_2$ . Verdünnte Säuren bewirken Bildung von  $CO_2$  und Nitramid.

Derivate der Carbohydroxamsäure  $OH.NH.CO_2H$  (Oxyurethane) s. S. 716.

\* Carbaminsäureester (Urethane, Carbamate) (S. 1252). B. Aus Säureamiden durch Einwirkung von Brom und Natriumalkoholat:  $R.CO.NH_2 + Br_2 + 2NaO.CH_3 = R.NH.CO.O.CH_3 + 2NaBr + CH_3.OH$  (JEFFREYS, Ann. 22, 19).

Die Urethane der einfachen Alkohole vom Aethylalkohol aufwärts zerfallen durch Einwirkung von salpetriger Säure derart, dass aus 2 Mol. Urethan 1 Mol. Alkohol, 1 Mol. Alkylen,  $2\text{CO}_2$  und  $2\text{N}_2$  entstehen (THEILE, DENT, A. 302, 245, 266).

S. 1253, Z. 10 v. o. statt: „B. 7, 608“ lies: „B. 7, 628“.

\* Methyl ester (Urethylan)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{NH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  (S. 1253). Darst. Trockenes Ammoniak wird in eine Lösung von Chlorkohlensäuremethyl ester (Hptw. Bd. I, S. 465) in Benzol eingeleitet (THEILE, DENT, A. 302, 249 Anm.).

Nitrosoderivat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NO.NH.CO}_2\text{CH}_3$ . B. Durch Reduction des  $\text{NH}_2$ -Salzes des entsprechenden Nitroesters (s. u.) mit Zinkstaub und Essigsäure (THEILE, DENT, A. 302, 251). — Gelbe Nadeln (aus ätherischer Lösung mit Ligroin gefällt). Schmelzp.:  $61^\circ$ , unter Zersetzung. Giebt bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure neben Methylschwefelsäure an gasförmigen Zersetzungsproducten nur CO und Stickstoff. —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbes Pulver. Schmelzp.:  $105^\circ$ , unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether. —  $\text{Ag.C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbes Pulver. Zersetzt sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, schwer in Essigsäure.

Nitroderivat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NO}_2\text{NH.CO}_2\text{CH}_3$ . B. Durch Nitriren von Methylcarbamylat mit Aethylnitrat (S. 120) und Schwefelsäure bei  $-5^\circ$  bis  $-9^\circ$  (THEILE, DENT, A. 302, 249). — Farblose Tafeln oder monokline Prismen. Schmelzp.:  $88^\circ$ . Zersetzt sich bei  $120-130^\circ$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Farblose Nadeln (aus warmem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab. —  $\text{K.C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Nadelchen (aus heissem Wasser). Sehr leicht löslich in Salzsäure, sehr wenig in Salpetersäure, fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ag.C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

\* Aethylester, Urethan  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 1253). Darst. Zu starker, alkoholischer Salzsäure giebt man langsam eine Lösung von Kaliumcyanat in der eben genügenden Menge warmen 50%igen Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, neutralisirt dann den Überschuss wässriger Salzsäure mit  $\text{BaCO}_3$ , filtrirt, verjagt den grössten Theil des Alkohols durch Destillation, den Rest im Vacuum-Exsiccator und entzieht dem Rückstand das Urethan durch Aether (FOLIN, Am. 19, 341). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, Ph. Ch. 30, 543. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 397,5 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 266). Mit Brom und Soda entsteht die Verbindung  $4(\text{NBr}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) + \text{NaBr}$  (s. u.). Giebt, mit Phosgen auf  $75^\circ$  erhitzt, Chlorformylurethan  $\text{ClCO.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , welches nicht rein erhalten wurde, daneben Allophansäureester (S. 733) und Carbonyldiurethan (S. 715). Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und von  $\text{POCl}_3$ : FOLIN, Am. 19, 341. Beim Erhitzen mit  $\text{SOCl}_2$  (und Benzol) auf  $75^\circ$  entsteht Allophansäureäthylester (SCHROETER, LEWINSKI, B. 26, 2171). Beim Erhitzen mit Aminen  $\text{NH}_2\text{R}$  entstehen die Diäthylharstoffe  $\text{CO}(\text{NH}_2\text{R})_2$ ; die Reaction erfolgt meist — ausser bei orthosubstituirten aromatischen Aminen — glatt (MANUELLI, ROSELLINI, G. 29 II, 124). Verbindet sich mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Glyoxylsäure unter Austritt von Wasser. Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Oxaläther unter Abspaltung von Alkohol.

Dibromcarbaminsäureäthylester  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2 = \text{NBr}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Die Bromnatriumverbindung entsteht bei allmählichem Versetzen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Urethan und 4 At.-Gew. Brom mit Sodalösung (HANTZSCH, B. 27, 1251). — Gelbrothes Oel. Beim Schütteln der Bromnatriumverbindung mit Natriumamalgal und Aether entsteht Bromäthylendiurethan  $\text{CH}_2\text{Br.CH}(\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 716). —  $4(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2) + \text{NaBr}$ . Sandige Krystallmasse. Schmelzp.: ca.  $136^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe. Wird durch kalten Aether,  $\text{CS}_2$  u. s. w. unter Abspaltung von NaBr zersetzt. —  $4(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2) + \text{KBr}$ .

Nitrosourethan  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}(\text{NO})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Verbindung ist nach HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER (B. 32, 1706) Anti-Diazourethan (Carbathoxyldiazohydrat)  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N:N}(\text{OH})$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 6 g Zinkstaub in die Lösung von 10 g Nitrourethan-Ammonium (s. u.) in 4 g Eisessig und 150 ccm Wasser (THEILE, LACHMAN, A. 288, 304). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $51-52^\circ$  (unter Zersetzung, Bildung von Aldehyd). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist und Aceton, schwer in Ligroin. Leitfähigkeit: H., SCHN., E., B. 32, 1706. Zerfällt mit Alkalien, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Alkohol. Zerfällt mit Säuren (vgl. auch THEILE, DENT, A. 302, 247, 255), wie auch beim Erwärmen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkohol, nebenbei entstehen wenig salpetrige Säure und Urethan. Liefert bei der Reduction Hydrazincarbonsäureester (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  (+ verdünnter Essigsäure) entsteht Nitrourethan.  $\text{NH}_3$  erzeugt Urethan. Liefert beim Stehen mit Anilin Phenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 371). Beim Verseifen mit überschüssiger, methylalkoholischer Kalilauge entsteht eine äusserst explosive Verbindung (nitrocarbaminsäures Kalium?). —  $\text{Ag.C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelber Niederschlag.

N- und O-Methyläther siehe unter Methylcarbaminsäure (S. 712).

Nitrourethan C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = N  $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (BRÜHL, Ph.

Ch. 26, 55). B. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. HNO<sub>3</sub> in eine Lösung von Urethan in Vitriolöl (LACHMAN, THIELE, B. 27, 1520). Man gießt auf Eis, neutralisirt nahezu und extrahirt mit Aether. Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Beim Eintragen unterhalb -5° von 110 g Äthylnitrat (S. 120) in die, unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 100 g gepulvertem Urethan in 500 ccm reiner, conc. Schwefelsäure (TH., L., A. 288, 287). Man läßt  $\frac{3}{4}$  Stunde bei unterhalb -5° stehen, gießt unter Umrühren auf  $\frac{1}{2}$ –2 kg Eis, schüttelt 4 Mal mit je  $\frac{1}{2}$  L. Aether aus und leitet in die auf 3–4 L. verdünnte und getrocknete Lösung NH<sub>3</sub> ein. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Aether ausgeschüttelt. — Blätter (aus Ligroin). Grosse Tafeln (aus Aether + viel Ligroin). Schmelzp.: 64°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Refraction und Dispersion in Lösungen: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373; 26, 55. Elektrische Leitfähigkeit K bei 20°: 0,0483; Aenderung bei wechselnder Temperatur: BAUER, Ph. Ch. 23, 409; A. 296, 98. Bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Hydrazincarbonensäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Löst man das Nitrourethan in conc. Schwefelsäure und sorgt durch Zugabe eines nitribaren Körpers (Acetoluid) für Bindung der freiwerdenden Salpetersäure, so erfolgt fast quantitative Spaltung in Salpetersäure und Urethan (TH., A. 296, 108 Anm.). Ueberschüssige Alkalien spalten N<sub>2</sub>O ab. Geht bei mehrtägigem Stehen mit conc. Ammoniak in Urethan über. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Phenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 371). Beim Behandeln des Silber-salzes mit CH<sub>3</sub>J und Aether entsteht Nitromethylurethan (S. 712), mit CH<sub>3</sub>J und Alkohol dagegen wird Nitrourethan zurückgebildet. Wird von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) quantitativ in Nitromethylurethan übergeführt (HEINKE, B. 31, 1395, 1397). — NH<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Grosse Prismen. Schmelzp.: 183°. — K.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Grosse Prismen. — Hg(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Niederschlag. — Ag.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (bei 80°). Mikroskopische Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

\* Propylester C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (S. 1253). a) \* Normalpropylester (S. 1253). Schmelzp.: 60°. K<sub>p</sub>711: 193° (THIELE, DENT, A. 302, 268).

b) \* Isopropylester (S. 1253). Schmelzp.: 92–93° (TH., D., A. 302, 269).

\* Isobutylester C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (S. 1253). Schmelzp.: 67° (PINNER, Imidoäther S. 44); 61° (THIELE, DENT, A. 302, 279).

\* Allylester C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (S. 1254). Giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure Allylalkohol, aber kein Allen (TH., D., A. 302, 249, 271).

Carbaminsäureester mit Resten von Oxyssäuren.

Nitrocarbamat der Glykolsäure C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>.NH.CO.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Kaliumsalz K<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Weisse Nadelchen (THIELE, DENT, A. 302, 264).

Carbamat des Glykolsäureäthylesters C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Grosse, derbe Prismen. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin (THIELE, DENT, A. 302, 263).

Nitrocarbamat des Glykolsäureäthylesters C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>.NH.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin (THIELE, DENT, A. 302, 263). — Ag.C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Kleine Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Ammoniak und Essigsäure.

Carbamat des Milchsäureäthylesters C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO.O.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Aether, Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin (THIELE, DENT, A. 302, 265).

Nitrocarbamat des Milchsäureäthylesters C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>.NH.CO<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Farblose, monosymmetrische Tafeln. Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroin (THIELE, DENT, A. 302, 266). — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Grosse Prismen. Zersetzung bei 50°. Explodirt bei raschem Erhitzen.

\* Carbaminsäurechlorid, Harnstoffchlorid CH<sub>2</sub>ONCl = NH<sub>2</sub>.CO.Cl (S. 1254).

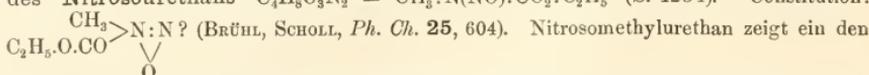
Darst. Aus Ammoniak und Chlorkohlenoxyd (S. 219) bei ca. 400° (RUPE, LABHARD, B. 33, 236 Anm.). — Einwirkung auf β-acylirte Hydrazine: R., L.

\* Methylcarbaminsäure C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.NH.CO<sub>2</sub>H (S. 1254).

\* Nitrosoderivat des Methylesters C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.N(NO).CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (S. 1254).

Darst. Beim Einleiten unter Kühlung von NO<sub>2</sub>-Dämpfen (aus HNO<sub>3</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in, mit dem gleichen Vol. Aether verdünnten Methylcarbaminsäuremethyl ester (v. PECHMANN, B. 28, 856). — Giftig.

\* Nitrosoderivat des Aethylesters, Nitrosomethylurethan, N-Methyläther des Nitrosourethans  $C_4H_8O_3N_2 = CH_3.N(NO).CO_2.C_2H_5$  (S. 1254). Constitution:



Diazokörpern, speciell dem Diazomethan ähnliches Verhalten und kann zur Einführung von  $CH_2$ -Gruppen dienen (BAMBERGER, B. 30, 372, 816 Anm.). Durch Einwirkung von Alkali entsteht Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) neben anderen Körpern, vgl.: v. PECHMANN, B. 31, 2640.

O-Methyläther des Nitrosourethans. Diazourethanmethyläther  $C_4H_8O_3N_2 = CO_2(C_2H_5).N:N.OCH_3$ . B. Antidiazourethan-Silber (S. 710) wird mit Aether überschichtet und mit Jodmethyl geschüttelt. Der Aether wird in der Kälte verdunstet (HANTZSCH, SCHÜMMANN, ENGLER, B. 32, 1708). — Gelbes Oel von scharfem Geruch. Mischbar mit organischen Flüssigkeiten, nicht mit Wasser. Wird von Wasser leicht zersetzt.  $Kp_{25}$ :  $84^\circ$  (zuweilen unter Explosion).

Nitromethylurethan  $C_4H_8O_3N_2 = NO_2.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitrourethan (S. 711) (HEINKE, B. 31, 1395, 1397). Bei 8-stdg. Stehen von, mit 4 g  $CH_3J$  und 25 cem Aether verriebenem Nitrourethan-Silber (5 g) (THEILE, LACHMAN, A. 258, 291). — Oel. Mit  $NH_3$ -Gas und Aether entsteht Methylnitramin-Ammonium (S. 597). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

Dimethylcarbaminsäurechlorid  $C_3H_6ONCl = (CH_3)_2N.CO.Cl$ . B. Aus salzsaurem Dimethylamin (S. 598) und  $COCl_2$  bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, A. 299, 85). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp$ :  $165^\circ$ . Ist gegen Wasser und Alkalien in der Kälte ziemlich beständig. Durch Hydroxylamin entsteht in wässriger Lösung Dimethyloxyharnstoff (S. 728).

Nitrosoäthylurethan  $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5.N(NO).CO_2.C_2H_5$ . B. Wie die Methylverbindung (s. o.) (v. PECHMANN, B. 31, 2643). — Lachsfarbiges Oel.  $Kp_{36}$ :  $86^\circ$ .  $Kp_{42}$ :  $90^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0735. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. Aus der spectrometrischen Untersuchung ergibt sich nach BRÜHL (B. 30, 818), dass die Verbindung nicht eine den Nitrosaminen analoge Constitution besitzen kann, sondern ihr vermuthlich eine diazoartige Structur zukommt. Liefert beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge Diazoäthan (Spl. zu Bd. I, S. 1491), neben anderen Producten. Bei der Einwirkung von Benzylamin entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzylurethan (Spl. zu Bd. II, S. 525).

Diäthylcarbaminsäurechlorid  $C_5H_{10}ONCl = (C_2H_5)_2N.CO.Cl$ . B. Aus  $COCl_2$  (S. 219) und Diäthylaminchlorhydrat (S. 602) bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, A. 299, 90). — Flüssig.  $Kp$ :  $186^\circ$ .

\* Oxäthylcarbaminsäureanhydrid  $C_5H_8O_2N = \begin{array}{c} CH_2-O \\ \diagdown \\ CH_2-NH \end{array} > CO$  (S. 1255). Darst. Man löst 14 g 2-Bromäthylaminbromhydrat (S. 601) in 150 cem Wasser, fügt 15 g  $NaHCO_3$  hinzu und erwärmt unter Umrühren auf  $40-60^\circ$  (GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 2494). — Wird von Anilin in Aethylenphenylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 378) übergeführt.

Morpholinurethan  $C_7H_{13}O_3N = O < \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2.CH_2 \end{array} > N.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Morpholin (S. 647) und Chlorameisensäureester (S. 167) in ätherischer Lösung (KNORR, A. 301, 7). — Oel.  $Kp_{46}$ :  $220-221^\circ$ .

Butylcarbaminsäure  $C_5H_{11}O_2N = C_4H_9.NH.CO_2H$ . Methyl ester  $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5.NO_2.CH_3$ . B. Aus Chlorameisensäureester (S. 167), Butylamin (S. 606) und Kalilauge bei  $0^\circ$  (v. ERP, R. 14, 18). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-18,5^\circ$  bis  $-17,5^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $92^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,974. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

Butylnitrocarbaminsäuremethyl ester  $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$ . B. Bei allmählichem Eintragen bei  $0^\circ$  von 50 g des obigen Esters in 5 Theile, höchst conc. Salpetersäure (v. ERP, R. 14, 21). Man fällt durch Eis und Sodakristalle. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-35,25^\circ$  bis  $-34,25^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,149. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Butylcarbaminsäureäthylester  $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{11}.NO_2.C_2H_5$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-22,5^\circ$  bis  $-21,5^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $100^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,951 (v. ERP). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

Butylnitrocarbaminsäureäthylester  $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$  (v. ERP, R. 14, 22).  $D^{15}$ : 1,1055. Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Sec. Butylcarbaminsäure**  $C_4H_9.CH(CH_3).NH.CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$ . Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$ .  $Kp_{16}$ :  $83^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,972 (v. ERP, R. 14, 18). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Sec. Butylnitrocarbaminsäuremethylester**  $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$ . Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,1355 (v. ERP, R. 14, 23). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Sec. Butylcarbaminsäureäthylester**  $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $-14^\circ$  bis  $-13^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $89,8^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,9495 (v. ERP, R. 14, 19). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Sec. Butylnitrocarbaminsäureäthylester**  $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,094 (v. ERP, R. 14, 24). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Isobutylcarbaminsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2.NH.CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-23,5^\circ$  bis  $-21^\circ$ .  $Kp_{18}$ :  $89^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,9695 (v. ERP, R. 14, 19). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Isobutylnitrocarbaminsäuremethylester**  $C_6H_{12}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.CH_3$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $+2^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,144 (v. ERP, R. 14, 24). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Isobutylcarbaminsäureäthylester**  $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$ . Erstarrt nicht bei  $-65^\circ$ .  $Kp_{17}$ :  $96^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,9465 (v. ERP, R. 14, 20). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Isobutylnitrocarbaminsäureäthylester**  $C_7H_{14}O_4N_2 = C_4H_9.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Erstarrt nicht bei  $-75^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,101 (v. ERP, R. 14, 25). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Tertiärbutylcarbaminsäure**  $(CH_3)_3C.NH.CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_{13}O_2N = C_5H_{10}NO_2.CH_3$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $-27,75^\circ$  bis  $-26,75^\circ$ .  $Kp_{17}$ :  $63,3^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,966 (v. ERP, R. 14, 20).

**Äthylester**  $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $20,5-22^\circ$ .  $Kp_{16}$ :  $72^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,943 (v. ERP).

**Hexylcarbaminsäure**  $C_7H_{15}O_2N = C_6H_{13}.NH.CO_2H$ . **Äthylester**  $C_9H_{19}O_2N = C_7H_{14}NO_2.C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ :  $232-234^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,915 (v. ERP, R. 14, 39). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL.

**Hexylnitrocarbaminsäureäthylester**  $C_9H_{18}O_4N_2 = C_6H_{13}N(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Erstarrt bei  $-60^\circ$  und schmilzt bei  $-50^\circ$  bis  $-40^\circ$ . Siedet auch im Vacuum nicht unzerlegt. Flüchtig mit Wasserdämpfen.  $D^{15}$ : 1,062 (v. ERP).

**Undekylcarbaminsäure**  $C_{12}H_{23}O_2N = C_{11}H_{23}.NH.CO_2H$ . **Methylester**  $C_{13}H_{27}O_2N = C_{12}H_{24}NO_2.CH_3$ . *Darst.* Durch raschen Zusatz von Natriummethylat zur methylalkoholischen Lösung von Laurinamid (S. 705) und Brom (JEFFREYS, *Am.* 22, 31). — Blättchen. Schmelzp.:  $45-47^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten.

**Pentadekylcarbaminsäure**  $C_{16}H_{33}O_2N = C_{15}H_{31}.NH.CO_2H$ . **Methylester**  $C_{17}H_{35}O_2N = C_{16}H_{32}NO_2.CH_3$ . *B.* Aus Palmitinsäurechloramid (S. 705) durch Natriummethylat. Aus Palmitinamid durch Einwirkung von Natriummethylat und Brom (JEFFREYS, *Am.* 22, 19; *B.* 30, 900). — Blättchen. Schmelzp.:  $61-62^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Aether.

**Äthylester**  $C_{18}H_{37}O_2N = C_{16}H_{32}NO_2.C_2H_5$ . *Darst.* Aus Palmitinsäureamid durch Natriumäthylat und Brom (JEFFREYS, *Am.* 22, 41). — Schmelzp.:  $54^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $225^\circ$ .

**Pentadekylcarbaminsäurechlorid**  $C_{16}H_{32}ONCl = C_{15}H_{31}.NH.COCl$ . *B.* Aus salzsaurem Pentadekylamin (S. 614) und  $COCl_2$  (S. 219) durch Erhitzen auf  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr (JEFFREYS, *Am.* 22, 26). — Spaltet Salzsäure beim Erhitzen nur langsam ab.

**Heptadekylcarbaminsäuremethylester**  $C_{19}H_{39}O_2N = C_{17}H_{35}.NH.CO_2.CH_3$ . *B.* Aus Stearinamid (S. 706) durch Einwirkung von Brom und Natriummethylat (97% Ausbeute) (JEFFREYS, *Am.* 22, 30). — Blättchen. Schmelzp.:  $63-64^\circ$ .

**Allylcarbaminsäureäthylester**  $C_6H_{11}O_2N = C_3H_5.NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Eine Lösung von 50 g Allylamin (S. 617) in 500 ccm wasserfreiem Alkohol wird allmählich mit 47 g Chlorameisensäureester (S. 167) versetzt (MANUELLI, COMANDECCI, *G.* 29 II, 146). — Flüssig.  $D^0$ : 1,004.  $Kp_{737,37}$ :  $194,5^\circ$ . Beim Erhitzen mit Aminen  $NH_2.R$  entstehen die Dialkylharnstoffe  $CO(NH.R)_2$ .

**Methylen-diurethan**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Eindampfen der ätherischen Lösung von Malonsäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 225). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure bei  $150^\circ$  in Formaldehyd,  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Alkohol.

\***Äthylendicarbaminsäure**  $C_2H_8O_4N_2 = C_2H_4(NH.CO_2H)_2$  (S. 1255). \***Dimethyl-**

ester  $C_6H_{10}O_4N_2 = C_4H_6N_2O_4(CH_2)_2$  (S. 1255). B. Aus Natriummethylat und Carbo-  
methoxy- $\beta$ -Aminopropionbromamid (S. 716, Z. 3 v. o.) (FOLIN, *Am.* 19, 335).

\* Aethylendiurethan  $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$  (S. 1255). B. Beim Kochen  
von Succinazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 222). —  
Schmelzp.: 110° (C).

Bromäthylidendiurethan  $CH_2Br.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$  s. S. 716.

Dicarboxäthylpiperazin  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.N < \begin{matrix} C_3H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} > N.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim

Schütteln von 5 g Piperazin (S. 628) und 4 g Kali, gelöst in 70 g Wasser, mit 8 g Chlor-  
ameisensäureester (S. 167) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 20). — Nadeln. Schmelzp.: 42°. Kp:  
ca. 315°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., am schwersten löslich in Ligroin.

Hexamethylendiurethan  $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_2)_6(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen  
von Korksäurealkalid  $C_6H_{12}(CO.N)_2$  mit absolutem Alkohol (CURTIUS, CLEMM, B. 29, 1167).  
— Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylendiurethan  $C_8H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} CH.NH.CO_2.C_2H_5 \\ CH.NH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Man säuert die kalte

Lösung von 1 Mol.-Gew. Fumarhydrazid und 1 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  mit Essigsäure an und  
kocht das ausgeschiedene Fumarazid mit viel absolutem Alkohol (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2]  
52, 453). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung).

Carbaminsäurederivate mit Säureradicalen.

Chlorformylurethan  $C_4H_6O_3NCl = ClCO.NH.CO_2.C_2H_5$ . B. Bei der Erwärmung  
von  $COCl_2$  (S. 219) mit Urethan (S. 710) auf 75° (FOLIN, *Am.* 19, 345). — Nicht rein er-  
halten. Giebt mit Ammoniak Allophansäureester (S. 733), mit Anilin Phenylallophan-  
säureester (Hptw. Bd. II, S. 382).

\* Acetylcarbaminsäure  $C_3H_5O_3N = C_2H_5O.NH.CO_2H$  (S. 1256). \* Aethylester,  
Acetylurethan  $C_5H_9O_3N = CH_3.CO.NH.CO.O.C_2H_5$  (S. 1256). Einwirkung von Ammi-  
niak, Aminen und Amiden auf Acetylurethan: YOUNG, CLARK, *Soc.* 73, 361.

Chloracetylcarbaminsäure  $C_3H_4O_3NCl = ClCH_2.CO.NH.CO_2H$ . Aethylester,  
Chloracetylurethan  $C_5H_9O_3NCl = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2Cl)$ . B. Aus Urethan (S. 710)  
und Chloracetylchlorid (S. 168) (FRIEDRICH, *Ar.* 237, 288). — Krystalle aus Alkohol.  
Schmelzp.: 129°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Durch  
kurze Einwirkung aromatischer Amine unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasser-  
bade entstehen aromatische Glycinderivate des Aethylurethans und durch längere Ein-  
wirkung ohne Zusatz von Alkohol, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen,  
unter Abspaltung von Alkohol aromatische Hydantoine (FRIEDRICH, BECKURTS, *Ar.* 237, 337).

Isobutylester  $C_7H_{13}O_3NCl = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2Cl)$ . B. Aus Carbaminsäure-  
Isobutylester (S. 711) und Chloracetylchlorid (FRIEDRICH, *Ar.* 237, 290). — Blättchen (aus  
verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amylester  $C_9H_{17}O_3NCl = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2Cl)$ . B. Aus Chloracetylchlorid  
und Amylcarbammat (FR., *Ar.* 237, 292). — Nadeln aus 30%igem Alkohol. Schmelzp.:  
68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Thiodiglykolyldicarbaminsäure  $C_6H_8O_6N_2S = S(CH_2.CO.NH.CO_2H)_2$ . Diäthylester  
 $C_{10}H_{16}O_6N_2S = C_2H_5O_6N_2S(C_2H_5)_2$ . B. Aus Chloracetylurethan (s. o.) und KHS (FRIEDRICH,  
*Ar.* 237, 301). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187° unter Bräunung. Schwer lös-  
lich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diisobutylester  $C_{14}H_{24}O_6N_2S = C_6H_6O_6N_2S(C_4H_9)_2$ . Blättchen aus verdünntem Alko-  
hol. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser (FR.).

Diamylester  $C_{18}H_{28}O_6N_2S = C_6H_6O_6N_2S(C_5H_{11})_2$ . Schmelzp.: 137,5° (FR.).

Rhodanacetylcarbaminsäure  $C_4H_4O_3N_2S = CO_2H.NH.CO.CH_2.SCN$ . Aethylester,  
Rhodanacetylurethan  $C_6H_8O_3N_2S = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2.SCN)$ . B. Durch längere  
Einwirkung von Chloracetylurethan (s. o.) auf KCNS in alkoholischer Lösung oder durch  
Umlagerung (einstündiges Kochen der wässrigen Lösung) des Isorhodanacetylurethans  
(s. u.) (FRIEDRICH, *Ar.* 237, 304). — Weisse, aus Nadelchen bestehende Warzen aus Alko-  
hol. Schmelzp.: 174°. Bräunt sich bei 160°. Schwer löslich in Aether und Essigäther.  
Zersetzt sich mit siedender, wässriger Natronlauge zu  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Thioglykolsäure  
(Hptw. Bd. I, S. 889).

Amylester  $C_9H_{14}O_3N_2S = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2.SCN)$ . B. Durch Umlagerung  
des Isorhodanacetylcarbaminsäureamylesters (s. u.) (FR., *Am.* 237, 312). — Blättchen aus  
verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 147°.

Isorhodanacetylcarbaminsäure  $C_4H_4O_3N_2S = CO_2H.NH.CO.CH_2.NCS$ . Aethyl-  
ester, Isorhodanacetylurethan  $C_6H_8O_3N_2S = CO(OC_2H_5)(NH.CO.CH_2.NCS)$ . B. Durch  
10 Minuten lange Einwirkung von 10 g Chloracetylurethan (s. o.) auf eine Lösung von 6 g

KCNS in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade (FRERICHS, *Ar.* 237, 304). — Weisse Nadelchen aus Ligroin mit 10% Essigäther. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, schwerer in Wasser. Geht durch 1-stdg. Kochen der wässrigen Lösung in Rhodanacetylurethan (s. o.) über. Löst sich in Aetzalkalien und Ammoniak mit dunkelrothgelber Farbe; die Lösung entwickelt beim Ansäuern viel  $H_2S$ .

**Amylester**  $C_5H_9O_2N_2S = CO(OC_2H_5)_2(NH.CO.CH_2.NCS)$ . *B.* 20 g Chloracetylcarbaminsäureamylester (s. o.) werden mit einer Lösung von 10 g KCNS in 150 ccm Alkohol 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt (FR., *Ar.* 237, 311). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

**Carbonyldiurethan**  $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von  $COCl_2$  (S. 219) auf Urethan (S. 710) (FOLLN, *Am.* 19, 350). 2 Mol.-Gew. Urethan und Pyridin werden unter starker Kühlung in eine 10%ige Lösung von 1 Mol.-Gew.  $COCl_2$  in Benzol eingetragen (DAINS, *Am. Soc.* 21, 187). — Weisse Tafeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Wasser. Sehr beständige Verbindung. Gibt in alkalischer Lösung mit Silbernitrat nur ein Silbersalz mit 1 Atom Silber:  $AgO.C(N.CO_2.C_2H_5).NH.CO_2.C_2H_5$ . Schwer löslich in Wasser. —  $Na.C_7H_{11}O_5N_2$ . Durch Einwirkung von Natriumäthylat in möglichst wenig absolutem Alkohol.

**Aethylisodicarbäthoxyharnstoff**  $C_9H_{10}O_5N_2 = C_2H_5O.CO.N:C_4(OC_2H_5).NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Carbonyldiurethans (s. o.) in trockenem Aether (DAINS, *Am. Soc.* 21, 187). — Farbloses, bewegliches Oel, von angenehmem Geruch. Leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar. Mit Salzsäure erfolgt schon in der Kälte Spaltung in Aethylchlorid und Carbonyldiurethan. Starkes, alkaloidisches Ammoniak erzeugt Dicarbäthoxyguanidin (s. u.).

**\*Guanididkohlenäureäthylester, Dicarbäthoxyguanidin**  $C_7H_{13}O_4N_3 = (C_2H_5O.CO.NH)_2C:NH$  oder  $C_2H_5O.CO.N:C(NH.CO.O.C_2H_5).NH_2$  (S. 1257). *B.* Man versetzt eine Lösung von 3,86 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol mit 20 g Guanidinharnstoff (S. 637) und fügt 20 g Kohlenäureäthylester (S. 219) hinzu (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 29). Man filtrirt nach einigen Tagen und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich allmählich Guanididkohlenäureester aus, während der Monokohlenäureester in Lösung bleibt. — Aus Aethylisodicarbäthoxyharnstoff (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (DAINS, *Am. Soc.* 21, 189). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 163°. —  $C_4H_9O_5N_6.PtCl_6$ . Harte, rothe Krystalle. Schmelzp.: über 250°. Leicht löslich in Wasser.

Carbaminsäurederivate mit Säureresten.

**Urethansigsäure**  $C_5H_9O_4N = CO_2H.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aminoessigsäureester (S. 655) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester (S. 167) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. calcinirter Soda (HANTZSCH, METCALF, *B.* 29, 1682). Man extrahirt das Product mit Aether und versetzt den erhaltenen Aethylester durch Eindampfen mit conc. Salzsäure. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 67—69°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., ausser in Benzol und Ligroin. Beständig gegen Säuren.

**Aethylester, Urethansiggester**  $C_7H_{13}O_4N = C_6H_5NO_4.C_2H_5$ . Zerfliessliche, lange Prismen (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 24,5—27°.  $Kp_{22}$ : 145—146° (HANTZSCH, METCALF). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in höchst conc. Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates, aus welchem durch Ammoniak Nitraminsiggester (S. 656) entsteht.

**Nitrosourethansiggester**  $C_7H_{12}O_5N_2 = CO_2(C_2H_5).CH_2.N(NO).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Urethansiggester mit salpetriger Säure (HANTZSCH, METCALF, *B.* 29, 1682). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**Diurethansigsäure, Glyoxylsäureurethan**  $C_5H_{14}O_6N_2 = CO_2H.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Urethan (S. 710) mit 1 Mol.-Gew. Glyoxylsäure (S. 268) (HANTZSCH, *B.* 27, 1249). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 156°.

**Urethylanpropionsäure, Carbomethoxy- $\beta$ -Aminopropionsäure**  $C_6H_9O_4N = CH_3O.CO.NH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Siehe unten den Methylster (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 511). — Schmelzp.: 77—77,5°. —  $Ba.A_2$ . Schmelzp.: 90° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.A$ . Niederschlag.

**Methylester**  $C_6H_{11}O_4N = C_5H_9NO_4.CH_3$ . *B.* Entsteht neben der Verbindung  $C_{10}H_{16}O_6N_2$  beim Behandeln von Succinbromimid (Hptw. Bd. I, S. 1380 u. Spl. dazu) mit Natriummethylat (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 215, 507). Entsteht auch aus  $\beta$ -Aminopropionsäure (S. 659) und Chlorameisensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) (L., Sr.). — Schmelzp.: 33,5°.  $Kp_{15}$ : 140°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Wasser, Alkohol u. s. w. Wird von HCl bei 120° zerlegt in  $CO_2$ ,  $CH_3.OH$  und  $\beta$ -Aminopropionsäure.

**Aethylester**  $C_7H_{13}O_4N = C_6H_5NO_4.C_2H_5$ . Schmelzp.: 15,5°.  $Kp_{14}$ : 135—137° (L., Sr.).

Amid  $C_5H_{10}O_3N_2 = C_4H_8O_2N.CO.NH_2$ . Grosse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142,5° (L., Str.).

Bromamid  $C_5H_9O_3N_2Br = C_4H_8O_2N.CO.NHBr$ . Schmelzp.: 117—118° (unter Zersetzung) (FOLIN, *Am.* 19, 335).

Urethanpropionsäure, Carboäthoxy- $\beta$ -Aminopropionsäure  $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Analog der Urethylpropionsäure (s. o.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 513). — Schmelzp.: 59°.

Methylester  $C_7H_{13}O_4N = C_6H_{10}NO_4.CH_3$ . Schmelzp.: unterhalb 0°. Kp<sub>15</sub>: 134—137° (L., Str.).

Amid  $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5O.CO.NH.C_2H_4.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 120,5° (L., Str.).

$CH_2.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$   
 $CH_2.CH_2.CH.NH.CO_2.CH_3$  siehe

Carbmethoxylierte Aminocyclohexanäthylsäure

Hptw. Bd. II, S. 1128.

\* Carbaminsäureester und Aldehyde (S. 1257—1258).

\* Chloralurethan  $C_3H_5O_3NCl_2 = CCl_2.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$  (S. 1257). { Beim Behandeln mit Benzoylchlorid + Kalilauge entsteht ein Anhydroderivat  $C_5H_6O_2NCl_2$  (Schmelzp.: 143°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803), } welches mit alkoholischem Natriumäthylat Dichloräthylenurethan (s. u.) liefert.

Dichloräthylenurethan  $C_3H_5O_2NCl_2 = CCl_2:C:N.CO_2.C_2H_5$ . B. Bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Anhydrochloralurethan (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HANTZSCH, *B.* 27, 1248). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bromäthylidendiurethan  $C_8H_{12}O_4N_2Br = CH_2Br.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Schütteln von Dibromcarbaminsäureäthylester-Bromnatrium (S. 710) mit absolutem Aether und Natriumamalgame (HANTZSCH, *B.* 27, 1253). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° bis 143°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

S. 1258, Z. 17 v. o. statt: „ $C_8H_{16}N_4O_2$ “ lies: „ $C_8H_{16}N_4O_4$ “.

Derivate der Carbohydroxamsäure  $OH.CO.NH.OH = (OH)_2C:N.OH$ . Oxyurethane.

Aethylester, Oxyurethan  $C_3H_7O_3N = NH(OH).CO.OC_2H_5 = OH.N:C(OH).OC_2H_5$ . B. Beim Schütteln einer mit Soda übersättigten, wässrigen Lösung von  $NH_3.O.HCl$  mit Chlorameisensäureäthylester (S. 167), in kleinen Portionen (HANTZSCH, *B.* 27, 1255; JONES, *Am.* 20, 39). Man säuert mit mässig starker Schwefelsäure an und schüttelt die saure Lösung wiederholt mit viel Aether aus. — Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von  $NH_2.ONa$  und Kohlensäurediäthylester (S. 219) (H.). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung erst bei anhaltendem Kochen.  $FeCl_3$  erzeugt eine dunkelviolette Färbung. Zersetzt sich durch Destillation unter Bildung von Urethan (S. 710). Oxyurethan wird durch salpetrige Säure in ein sehr zersetzliches, öliges, gelbes Nitrosoderivat übergeführt, das bei der Spaltung mit Ammoniak in  $CO_2$ ,  $N_2$ , Wasser und Acetaldehyd zerfällt (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 82). —  $Na.C_2H_5O_3N$ . Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Reducirt Silber- und Kupfer-Lösung. Explodirt bei 110° (JONES).

O-Methyläther des Aethylesters  $C_4H_9O_3N = CH_3.O.NH.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz des Oxyurethans (JONES, *Am.* 20, 41). — Farbloses Oel. Kp: 186—188°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Giebt keine Reaction mit  $FeCl_3$ . Liefert durch Erhitzen mit conc. Salzsäure  $\alpha$ -Methylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139).

O,N-Dimethyläther des Aethylesters  $C_5H_{11}O_3N = CH_3.O.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz des Oxyurethans (J.). — Farbloses Oel. Kp: 150° bis 155°. Giebt mit conc. Salzsäure Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (S. 614).

O-Aethyläther des Aethylesters  $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5.O.NH.CO_2.C_2H_5$ . Oel. Kp<sub>17</sub>: 95—97°. Kp<sub>700</sub>: 195—196°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit  $PCl_5$   $C_2H_5Cl$  und  $\alpha$ -Aethylhydroxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139) (J.).

\* Monothiocarbaminsäuren  $CH_3ONS$  (S. 1258—1261). a) \* Carbaminthiolsäure  $NH_2.CO.SH$  (S. 1258—1260). Das \* Ammoniaksalz (S. 1258) ist vielleicht ein Salz der Carbaminthionsäure (WHEELER, BARNES, *Am.* 22, 144).

\* Methylester  $C_2H_5ONS = NH_2.CO.S.CH_3$  (S. 1258). B. Durch Vermischen von Methyl- oder Aethyl-Thioncarbammat (s. u.) mit Jodmethyl (WH., *B.*, *Am.* 22, 146). — Schmelzp.: 107—108°.

Methylcarbaminthiolsaures Methylamin  $NH(CH_3).CO.SH + NH_2(CH_3)$ . B. Beim Einleiten von COS (S. 455) in die alkoholische Lösung von Methylamin (S. 596) (FREUND,

ASBRAND, A. 285, 173). Man fällt durch Aether. — Krystalle. Schmelzp.: 120—121°. Aeusserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

\*Aethylester (Thiourethan)  $C_3H_7ONS = NH_2.CO.S.C_2H_5$  (S. 125S). B. Aus Xanthogenamid (s. u.) durch Erwärmen mit Jodäthyl (WHEELER, BARNES, *Am.* 22, 148). — Schmelzp.: 107—108°.

Isopropylester  $C_6H_{13}ONS = H_2N.CO.S.C_3H_7$ . B. Durch Erwärmen von Isoamylcarbaminthionsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1260) mit Isopropyljodid (WH., B., *Am.* 22, 149). — Platten. Schmelzp.: 125°.

Isobutylester  $C_5H_{11}ONS = H_2N.CO.S.C_4H_9$ . B. Durch Erwärmen von Carbaminthionsäureisobutylester (s. u.) mit Isobutyljodid auf 120° (WH., B., *Am.* 22, 150). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 102—103°. Ziemlich leicht löslich, ausser in kaltem Wasser. Flüchtig mit Dampf.

\*Isoamylester  $C_6H_{13}ONS = NH_2.CO.S.C_5H_{11}$  (S. 1260). B. Durch mehrstündiges Erhitzen von Carbaminthionsäure-Isoamylester (Hptw. Bd. I, S. 1260) mit Isoamyljodid auf 120—130° (WH., B., *Am.* 22, 150). — Glimmerähnliche Platten aus Wasser. Schmelzp.: 112—113°.

Aethylenester  $C_4H_8O_2N_2S_2 = NH_2.CO.S.CH_2.CH_2.S.CO.NH_2$ . B. Aus Aethylthioncarbamit (s. u.) und Aethylenbromid, durch 3-stäg. Erwärmen auf dem Wasserbad (WH., B., *Am.* 22, 151). — Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich.

b) \*Carbaminthionsäureester, Thiocarbaminsäureester  $NH_2.CS.OR$  (S. 1260 bis 1261). Thioncarbaminsäureester  $NH_2.CS.OR$  werden durch Einwirkung von Halogenalkylen in Thiolcarbaminsäureester  $NH_2.C(SR):O$  (s. o.) übergeführt (WHEELER, BARNES, *Am.* 22, 141).

\*Aethylester (Xanthogenamid)  $C_3H_7ONS = NH_2.CS.O.C_2H_5$  (S. 1260). Schmelzp.: 40—41°. Liefert beim Vermischen mit Jodmethyl Carbaminthionsäuremethylester (s. o.) (WH., B., *Am.* 22, 147). Einwirkung von 1,3-Chlorbrompropan: PINKUS, B. 26, 1083. —  $PtCl_3.4C_2H_7ONS + C_2H_5.OH$ . Gelbe, monokline (KURNAKOW, *Z.* 25, 615) Pyramiden (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $PtCl_3.4C_2H_7ONS.PtCl_4$ . Orangegelber Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend (K.).

\*Isobutylester  $C_5H_{11}ONS = NH_2.CS.O.C_4H_9$  (S. 1260). B. Aus Isobutylthiolkohlensäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 883) und alkoholischem Ammoniak (WHEELER, BARNES, *Am.* 22, 149). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 51—53°.

N-Isovalerylthiocarbaminsäureäthylester  $C_8H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH.CS.O.C_2H_5$ . B. Aus rohem Isovalerylrhodanid und Alkohol (DIXON, *Soc.* 67, 1045). — Kleine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 54—56°. Aeusserst löslich in Alkohol u. s. w.

Carboxyäthylthiocarbaminsäure  $C_4H_7O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.OH$ . B. Die Ester dieser Säure entstehen aus Rhodanameisensäureester  $CSN.CO_2.C_2H_5$  (dargestellt aus  $Cl.CO_2.C_2H_5$  [S. 167] und Rhodanblei) und Alkoholen (DORAN, *Soc.* 69, 333).

Methylester  $C_3H_5O_2NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.CH_3$ . Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 65—66° (D.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

Aethylester  $C_6H_{11}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.C_2H_5 = Rhodanameisensäureäthyl-esteralkoholat$ , s. Hptw. Bd. I, S. 1227.

Propylester  $C_7H_{13}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.C_3H_7$ . Lange, dicke Prismen. Schmelzpunkt: 31—32° (D.).

Isobutylester  $C_5H_{11}O_3NS = C_2H_5O.CO.NH.CS.O.C_4H_9$ . Bleibt bei  $-8^\circ$  flüssig.

\*Dithiocarbaminsäure  $CH_3NS_2 = NH_2.CS.SH$  (S. 1261). \*  $NH_4(NH_2.CS_2)$ . B. Bei 8—10-stäg. Stehen von 50 g alkoholischem Ammoniak von 10%, verdünnt mit 50 g Alkohol von 96%, mit 12 g  $CS_2$  (FREUND, BACHRACH, A. 285, 201). — Bei der Oxydation mit  $FeCl_3$  + verdünnter Salzsäure entsteht Thiuramdisulfid (s. u.).

Methyliminodithiolkohlensäuredimethylester  $CH_3.N:(CS)_2$  s. S. 625.

Methylisobutylidithiocarbaminsäures Methylisobutylamin  $C_{11}H_{23}N_2S_2 = CH_3.N[CH_2.CH(CH_3)_2].CS.SH + NH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus Methylisobutylamin (S. 608) und  $CS_2$  (STÖRMER, LEFEL, B. 29, 2117). — Nadeln. Schmelzp.: 52°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Undekylidithiocarbaminsäures 2-Aminoundekan  $C_{23}H_{50}N_2S_2 = NH(C_{11}H_{23}).CS.SH.NH_2.C_{11}H_{23}$ . B. Aus 2-Aminoundekan (S. 614), gelöst in Aether, und  $CS_2$  (POZZIO, G. 24 II, 281). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in absolutem Aether.

Pentadekylidithiocarbaminsäures Pentadekylamin  $C_{31}H_{66}N_2S_2 = NH(C_{15}H_{31}).CS.SH.NH_2.C_{15}H_{31}$ . B. Aus Pentadekylamin (S. 614) und  $CS_2$  (JEFFREYS, *Am.* 22, 24). — Schmelzp.: 99°.

Camphelyldithiocarbaminsäures Camphelylamin (vgl. S. 621)  $C_{19}H_{38}N_2S_2 = NH$

(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>).CS.SH.NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>. Gelbe Tafeln (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 95—96° (unter Zersetzung) (ERRERA, G. 23 II, 503).

Verbindung von  $\alpha$ -Diäthyläthylendiamin mit Schwefelkohlenstoff NH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CS<sub>2</sub>. B. Beim Eintröpfeln von 1 ccm CS<sub>2</sub> in die Lösung von 1 ccm der Base (S. 627) in 20 ccm Aether (RISTENPART, B. 29, 2527). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 159° (unter Zersetzung).

\* $\mu$ -Merkaptothiazolin C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$  (S. 1262). B. Bei allmählichem

Eintragen unter Kühlung von CS<sub>2</sub>, gelöst in Aether, in die Lösung von Vinylamin (S. 617) in Aether (GABRIEL, STELZNER, B. 28, 2931). Man erwärmt das ausgeschiedene und mit Aether gewaschene Product auf 100°. — Mit salpetriger Säure + Alkohol entsteht  $\mu$ -Thiazolylsulfid (s. u.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 155° in salzsaures Aminoäthylmercaptan (S. 648), H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> (GABRIEL, LEUPOLD, B. 31, 2837).

$\mu$ -Thiazolylsulfid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ . B. Beim Einleiten unter Kühlung

von salpetriger Säure in 3,5 g Mercaptothiazol (s. o.), gelöst in 20 ccm heissem, absolutem Alkohol (G., ST., B. 28, 2922). — Gelbe Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 79—81°.

$\mu\beta$ -Mercaptomethylthiazolin  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1176 u. Spl. I, 647*.

Trimethylenedithiocarbaminsäure C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NS<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  > N.CS.SH. Trimethyleniminsalz C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N.C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>. B. Aus Trimethylenimin (S. 618) und CS<sub>2</sub> in Aether (HOWARD, MARCKWALD, B. 32, 2034). — Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether.

Trimethylenäthylendiaminthiocarbanat C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = N <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ \text{CS} & - & \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  > NH<sub>2</sub>. B.

Aus Trimethylenäthylendiamin (S. 630) und CS<sub>2</sub> in Alkohol (ESCH, MARCKWALD, B. 33, 761). — Krystalle. Schmelzp.: 233° unter Zersetzung.

Diacetondithiocarbaminsäure C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ONS<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NH.CS.SH. B. Beim Versetzen einer Lösung von Diacetaniamin (S. 498) in Benzol mit CS<sub>2</sub> (GABRIEL, POSNER, B. 27, 1044). — Krystallmasse. Schmelzp.: 119—120° (unter Zersetzung).

\*Thiuramdisulfid, Thiocarbamindisulfid C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> = NH<sub>2</sub>.CS.S.S.CS.NH<sub>2</sub> (S. 1263). B. Beim Eintröpfeln (unter Umschütteln) von sehr verdünnter FeCl<sub>3</sub>-Lösung in die mit 100 ccm Salzsäure von 10% versetzte Lösung von 30 g dithiocarbaminsaurem Ammonium (S. o.) in 1 1/2 l. Wasser (FREUND, BACHRACH, A. 285, 201). — Glänzende Blättchen (aus Aceton + CHCl<sub>3</sub>). Unlöslich in CHCl<sub>3</sub>. Zersetzt sich bei 153° (FR., B.).

$\alpha\beta$ -Dimethylthiocarbamindisulfid C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>.NH.CS.S.S.CS.NH.CH<sub>3</sub>. B. Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von Bromwasser in das mit Aether überschichtete, gekühlte Gemisch aus wässriger Methylaminlösung (S. 596) von 33%, CS<sub>2</sub> und Alkohol (FREUND, ASBRAND, A. 285, 176). — Mikroskopische Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub> + Ligroin). Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 109° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Ligroin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in H<sub>2</sub>S und Methylsenföl (S. 723). Liefert mit Brom 1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidintribromid (S. 723).

$\alpha\beta$ -Diäthylthiocarbamindisulfid C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> = NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CS.S.S.CS.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Eintragen unter Kühlung von Bromwasser in die wässrige Lösung von äthylthiocarbaminsaurem Äthylamin (Hptw. Bd. I, S. 1261) (FREUND, BACHRACH, A. 285, 191). — Nadeln und Schuppen (aus CHCl<sub>3</sub> + Ligroin). Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in H<sub>2</sub>S und Äthylsenföl (S. 724). Mit Brom + CHCl<sub>3</sub> entsteht 1-Aethyl-2-Aethylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidintribromid.

\*Teträthylthiuramdisulfid C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CS.S.S.CS.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (S. 1263). B. Durch Elektrolyse von diäthylthiocarbaminsaurem Diäthylamin (Hptw. Bd. I, S. 1261) an der Anode (SCHALL, KRASZLER, C. 1899 I, 128).

2. \* Carbonimid, Carbimid CHON (S. 1263—1290).

a) \*Cyan säure, Iso cyan säure (S. 1263—1266). B. Cyanate entstehen durch Erhitzen von Rhodaniden mit Eisenoxyd auf 400—500° (TSCHERNIAK, D.R.P. 89 694; B. 29 Ref., 1197). — Bildungswärme: BERTHELOT, A. ch. [7] 11, 145; LEMOULT, A. ch. [7] 16, 360. Thermochemisches über die Salze der Cyan säure: L., A. ch. [7] 16, 363.

\*  $NH_4CON$ . *Darst.* Eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol und eine Lösung von Cyansäure in wasserfreiem Aether werden bei  $-20^\circ$  vermischt (WALKER, WOOD, *P. Ch. S.* Nr. 193). — Spröde, weisse Massc. Schmilzt vorübergehend bei  $76-89^\circ$  unter Umwandlung in Harnstoff (S. 725). — \*  $K.CON$ . *Darst.* Man erhitzt ein inniges Gemisch von 200 Thln. trockenem Blutlaugensalz und 150 Thln.  $K_2Cr_2O_7$  in einer eisernen Schale, zerreibt das Gemisch nach dem Erstarren und kocht das noch warme Pulver 10 Minuten lang mit einem Gemisch aus 900 ccm Alkohol von  $80\%$  und 100 ccm Methylalkohol (BELL, *Chem. News* 32, 100; GATTERMANN, *B.* 23, 1224; ERDMANN, *B.* 26, 2442). Das Filtrat wird sofort durch Eis gekühlt, das gefällte  $KCNO$  abgesogen und das alkoholische Filtrat auf's Neue zum Auskochen der Schmelze benutzt. Dies wird 3—4 Mal wiederholt. Das in Alkohol gelöste  $KCNO$  verarbeitet man durch Zusatz von 70 g  $(NH_4)_2SO_4$ , gelöst in 100 ccm heissem Wasser, auf Harnstoff. — Durch Erhitzen von Phospham  $PN_2H$  mit Kaliumcarbonat auf Rothglühhitze:  $PN_2H + 2K_2CO_3 = PO_4K_2H + 2CNOK$  (VIDAL, D.R.P. 95340; *C.* 1898 I, 542). — Tetragonale (BRUGNATELLI, *B.* 27, 837) Tafeln. 1 L. Alkohol von  $80\%$  löst beim Kochen 62 g und in der Kälte 32 g (ERDMANN). Die Zersetzung in  $NH_3$  und  $K_2CO_3$  erfolgt vollständig auch bei längerem Kochen mit wasserhaltigem Alkohol.

\* Alkylcarbonimide, Isocyan säure äther (S. 1265).

\* Methylcarbonimid  $C_2H_5ON = CH_3.N:CO$  (S. 1265). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) auf Nitroharnstoff (S. 727) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 649). — Mol. Verbrennungswärme: 269,3 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 353).

Acetaminomethylcarbonimid  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3.CO.NH.CH_2.N:CO$ . *B.* Man säuert die Lösung von 1 Mol.-Gew. Aceturylhydrazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) und 1 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  in wenig Eiswasser mit Essigsäure an und trocknet den erhaltenen (zunächst aus Aceturazid bestehenden) Niederschlag (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 444). — Schwer löslich in Wasser.

\* Aethylcarbonimid  $C_4H_7ON = C_2H_5.N:CO$  (S. 1265). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan auf symmetrischen Aethylnitroharnstoff (S. 728) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 653). — Mol. Verbrennungswärme: 424,4 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 354).

Pentadekylcarbonimid  $C_{16}H_{31}ON = C_{15}H_{31}.N:CO$ . *B.* Aus Pentadekylcarbaminsäurechlorid (S. 713) durch Erhitzen mit  $CaO$  (JEFFREYS, *Am.* 22, 27). — Schmelzpt.:  $8-14^\circ$ .

\* Allylcarbonimid  $C_4H_5ON = CH_2:CH.CH_2.N:CO$  (S. 1265). *B.* Durch Einwirkung von Silbercyanat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) auf (1 Mol.-Gew.) Allyljodid (S. 56) (MENNE, *B.* 33, 660).

Acetylcarbonimid, Acetylisocyan säure  $C_3H_5O_2N = CH_3.CO.N:CO$ . *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber (Hptw. Bd. I, S. 1457) unter Ligroïn (SCHOLL, *B.* 23, 3510); daneben entsteht Isocyan säure, HCN, Monacetyl- und Diacetylharnstoff. — Flüssigkeit, welche bei etwa  $80^\circ$  siedet. Nicht rein erhalten, aber durch Umwandlung mit Alkohol in Acetylurethan (S. 714), mit Ammoniak in Monacetylharnstoff (S. 732), mit Acetamid in Diacetylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1304) charakterisirt, sowie durch die mit Wasser erfolgende Spaltung in  $CO_2$  und Acetamid.

b) \* Normale Cyansäure  $HO.CN$  (S. 1266—1267), Die als Ester derselben aufgeführten Verbindungen sind zu streichen (vgl. *Nef, A.* 287, 310). Die wirklichen Ester der normalen Cyansäure sind bislang nicht bekannt.

c) \* Cyamid, unlösliche Cyansäure  $(CHON)_x$  (S. 1267). Verbrennungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 400.

d) \* Cyanursäure, Isocyanursäure  $C_3H_3O_3N_3 + 2H_2O$  (S. 1267—1270). *B.* Beim Erhitzen von, mit Essigsäureanhydrid schwach angefeuchtetem Acetoxylloxamid auf  $105^\circ$  (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* 288, 316). — *Darst.* Man leitet trockenes Chlor in geschmolzenen Harnstoff (S. 725); das Reactionsproduct wird in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirt die Cyanursäure theilweise aus; aus der Mutterlauge fällt man mit ammoniakalischem Kupfersulfat Kupferammoniumcyanurat, aus welchem man mit heisser Salpetersäure die Cyanursäure in Freiheit setzt (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 368). Zur Reinigung stellt man das Kaliumsalz durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge dar (SCHIFF, *A.* 291, 376).

1 L. Wasser löst bei  $8^\circ$  1,7 g Cyanursäure (L.). 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich in ca. 800 Thln. Wasser (SCH., *A.* 291, 376). Mol. Verbrennungswärme: 220 Cal. (L., *B.* [3] 13, 1024; *A. ch.* [7] 16, 368). Der Vergleich der Verbrennungswärme der Cyanursäure mit der des Trimethylisocyanurats spricht dafür, dass die Cyanursäure die Formel eines symmetrischen Tricarbimids hat (L., *C. r.* 125, 871). Neutralisationswärme für das erste Mol.  $NaOH$ : 6,74 Cal., für das zweite: 4,12 Cal. und für das dritte: 1,74 Cal. (L.). Absorptionsspectrum: HARTLEY, *P. Ch. S.* Nr. 204. Während die Cyanursäure gegen Alkali selbst bei  $100^\circ$  recht beständig ist, werden ihre neutralen Ester hierbei leicht in Biuret-derivate übergeführt (E. FISCHER, *B.* 31, 3273).

\* Salze (S. 1268). Thermochemisches über die Salze der Cyanursäure: LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 368. —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (L., *A. ch.* [7] 16, 387). —  $^*\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . 100 cem der bei 15° gesättigten, wässrigen Lösung enthalten 0,63 g Salz (L., *A. ch.* [7] 16, 381). —  $^*\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$ . Hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (L.). Weniger löslich als das entsprechende Natriumsalz. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$  (L., *A. ch.* [7] 16, 392).

\* Cyanursäureester (S. 1268—1270).

Monomethylester, Methylcyanursäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erwärmen von Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Wasser neben Methylbiuret (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2615). Beim Kochen von Carbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Alkalien (F., F.). — Dünne Blättchen aus Wasser. Wird langsam über Schwefelsäure, rasch bei 100° wasserrfrei und schmilzt dann bei 296—297° (corr.). Sublimiert ziemlich leicht. In kleineren Mengen unzersetzt destillierbar. Der Dampf riecht sehr stechend. Löslich in 7—8 Thln. siedendem Wasser mit stark saurer Reaction. Gibt durch Methylierung Trimethylisocyanurat (s. u.). — Cu-Salz. Rothviolett, krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser grünblau.

\* Dimethylester, Dimethylcyanursäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{H}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3)$  (S. 1268 bis 1269). B. Entsteht neben wenig Trimethylcyanursäure beim Erhitzen von Methylharnstoff (S. 728) mit Benzaldehyd bis gegen 220° (SCHIFF, *A.* 291, 371). Beim Erhitzen von Methylharnstoff mit überschüssigem  $\text{COCl}_2$  (S. 219) auf 100° (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2614). — Nadeln (aus Wasser). Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 220,5° (corr.) (SCH.).

\* Trimethylester, Trimethylcyanursäure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3$  (S. 1269). B. Aus Cyanursäure und Methylcyanursäure durch Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100° in alkalischer Lösung (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2616). — Mol. Verbrennungswärme: 704,22 Cal. (bei const. Vol.); 703,8 Cal. (bei const. Druck) (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 357). Wird von Normalkali bei 40—45° in Trimethylbiuret (S. 734) übergeführt (E. F., *B.* 31, 3273). Wird von siedendem Acetylchlorid nicht verändert (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* 20, 68).

\* Triäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3$  (S. 1269). Mol. Verbrennungswärme: 1167,83 Cal. (bei const. Vol.); 1168,27 Cal. (bei const. Druck) (L.).

S. 1270, Z. 20 v. u. statt: „ $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ “ lies: „ $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ “.

\* Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyanursäure  $\text{CN.SH}$  (S. 1272). I. Der Speichel von Rauchern enthält 2—3 Mal mehr Rhodanwasserstoffsäure als der Speichel von Nichtraucher (KRÖGER, *Z. B.* 37, 6). — B. Beim Glühen stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen mit mehrfach Schwefelkalium entsteht Rhodankalium (AUFSCHLÄGER, *Fr.* 35, 315). Rhodanammonium entsteht aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen, neben Schwefel (GOLDBERG, SIEPERMANN, D.R.P. 83 435, 87 813; *B.* 28 Ref., 950; 29 Ref., 744). Ueber Darstellung von Rhodanverbindungen aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von Kalk oder Magnesia vgl.: HOOD, SALOMON, D.R.P. 72 644; *B.* 27 Ref., 281; BRITISH CYANIDES Co., D.R.P. 81 116; *B.* 28 Ref., 667; ALBRIGHT, HOOD, D.R.P. 85 492; *B.* 29 Ref., 314. — Leicht löslich in Aether (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* 29, 949 Anm.).

Quantitative Bestimmung der Rhodanide: Durch Fällung als  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ : Goudoïn, *Bl.* [3] 13, 303.

S. 1273, Z. 27 v. o. statt: „Gries“ lies: „Gélis“.

\* Rhodanmetalle (S. 1273—1277). Gewisse, elektrolytisch nicht dissociirende Metallrhodanate existiren in zwei isomeren Reihen, welche höchstwahrscheinlich den tautomeren Formen  $\text{H.S.C:N}$  und  $\text{H.N:C:S}$  der Rhodanwasserstoffsäure entsprechen; z. B. Dirhodanodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{X}$  und Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{X}$  (WERNER, *Z. a. Ch.* 22, 91). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ein Rhodansalz in äquivalenten Mengen (1 At.-Gew. Halogen auf 1 Mol.-Gew. Rhodan) zwischen 160—180° entsteht ein gelber, schwefelhaltiger Farbstoff (GOLDBERG, SIEPERMANN, FLEMMING, D.R.P. 101 804; *C.* 1899 I, 1170). —  $^*\text{NH}_4\text{SCN}$ . Löslich in flüssigem  $\text{SO}_2$ . Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem  $\text{SO}_2$  und in Wasser von 0°: WALDEN, *B.* 32, 2864. Geschwindigkeit der Umwandlung in Thioharnstoff (S. 737): WADDELL, *C.* 1899 I, 558. — Rhodandiammonium  $\text{N}_2\text{H}_5\text{SCN}$ . B. Beim Sättigen von Hydrazinhydrat mit  $\text{CHNS}$  (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 488). Aus Hydrazinsulfat und Rhodanbaryum (C., H.). — Aeusserst zerfliesslich. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Beim Erhitzen auf 100° entsteht Hydrazindithiocarbonylaminid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). —  $^*\text{KSCN}$ . B. Durch Umsetzung von Kaliumthiosulfat und Cyankalium (DOBEX, *Ch. N.* 77, 131). Das Handelspräparat ist meist mit Rhodanammonium verunreinigt und kann durch Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol davon befreit werden (HIRSCH, *B.* 31, 1257). Löslichkeit in Fuselöl und Pyridin: LASZCZYNSKI, *B.* 27, 2288. Löslich in flüssigem  $\text{SO}_2$ . Elektrische

Leitfähigkeit in flüssigem  $SO_2$  und in Wasser: WALDEN, *B.* 32, 2864. — \*Rhodanbaryum. Darstellung aus gebrauchter Gasreinigungsmasse durch Erhitzen mit  $BaS$ -Lösung unter Druck: HÖBLING, *Z. Ang.* 1897, 297.

$V(SCN)_3 \cdot 3NH_4SCN + 4H_2O$ . Dunkelgrüne Krystalle, gepulvert roth (Cioci, *Z. a. Ch.*, 19, 308). —  $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN + 12H_2O$ . Granatrothe Tafeln (C.). —  $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN + 4H_2O$ . Rothe Krystalle (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 20, 604; C.).

\* $Cr(SCN)_3$  (bei 105°). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther. Die Lösungen sind weinroth gefärbt. Elektrische Leitfähigkeit: SPERANSKI, *Ж.* 28, 331. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft. — \* $3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 7H_2O$ . Elektrische Leitfähigkeit und Absorptionsspectrum: MAGNANINI, *G.* 25 II, 376. —  $3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 12H_2O$  (Cioci, *Z. a. Ch.* 19, 308). — \* $3KSCN + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$ . Hält  $3H_2O$ . Elektrische Leitfähigkeit: M., *G.* 25 II, 374; Sp., *Ж.* 28, 334. — \*Chromammoniumrhodanüre (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 243). Das bei der Darstellung und darauf folgender Trennung in kaltem Wasser nicht gelöste \*Salz (*S.* 1275, *Z.* 25 v. o.) ist nach WERNER das Guanidinsalz  $CN_2H_2 \cdot N_2H_4 \cdot Cr(SCN)_4$ . Ein Salz von der Zusammensetzung  $Cr(SCN)_3 \cdot N_2H_6 \cdot 2H_2O$  entsteht durch Oxydation des Salzes \* $NH_4 \cdot N_2H_6 \cdot Cr(SCN)_4$  (*S.* 1275, *Z.* 29 r. u.) mit warmer, verdünnter Salpetersäure; es ist isomer mit dem von NORDENSKJÖLD durch Oxydation mittels  $H_2O_2$  erhaltenen Salz, schwächer und mehr gelbroth gefärbt und in Wasser leichter löslich (W.). —  $N_2H_6 \cdot Cr(SCN)_4 \cdot NO$ . B. Aus dem Salz  $NH_4 \cdot N_2H_6 \cdot Cr(SCN)_4$  durch vorsichtige Behandlung mit kalter, verdünnter Salpetersäure und mit salpetersauren Salzen in angesäuerter Lösung. Grosse, schwarze, prismatische Krystalle (W.).

$Cl_2Co(NH_3)_4 \cdot SCN$ . Grüner, krystallinischer Niederschlag (W., *Z. a. Ch.* 14, 37). —  $Co(NH_3)_4(SO_3)(SCN) \cdot 2H_2O$  (HOFMANN, REINSCH, *Z. a. Ch.* 16, 384). — Luteokobalt-rhodanid  $Co(NH_3)_6(SCN)_3$ . Orangefelbe Täfelchen (MIOLATI, *Z. a. Ch.* 23, 241). — Doppelsalze desselben:  $Co(NH_3)_6(SCN)_3 \cdot 2Hg(SCN)_2$  (M.). —  $2Co(NH_3)_6(SCN)_3 \cdot 3Pt(SCN)_4$  (M.). —  $Co(NH_3)_6(SCN)_3 \cdot 2AgSCN$  (M.).

Rhodanatonitritotetramminkobaltsalze  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]X$ : MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 111. — Chlorid  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Cl$ . B. Chloronitritotetramminkobaltchlorid wird in wässriger Lösung bei 80° mit Rhodankalium versetzt und nach einiger Zeit mit Salzsäure gefällt. Das Salz fällt in bräunlich-goldgelben Blättchen aus; beim Umkrystallisiren aus Wasser wird es in Nadeln oder Prismen erhalten. —  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Br$ . Braungelbe Nadeln aus Wasser. —  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]J$ . Gelbbraune Schuppen. — Perjodid  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]J_2$ . Violett-schimmernde, braune Nadeln. —  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]NO_3$ . Braungelbe Blättchen. — Rhodanid  $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]SCN$ . Braungelbe Nadeln.

Dirhodanatodithyldiamminkobaltsalze  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]X$ : MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 123. Das Chlorid  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]Cl$  entsteht neben Diisorhodanatodithyldiamminkobaltrhodanid (S. 722) aus Dichlorodithyldiamminkobaltchlorid (S. 626) beim Kochen mit Rhodankalium. Es scheidet sich in rothen, glänzenden Krystallen aus, während das Isomere gelöst bleibt. Nadeln oder Prismen mit schiefen Endflächen,  $1H_2O$  enthaltend. Löslich in warmem Wasser. —  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]Br + 1H_2O$ . Gelbrothe Tafeln. —  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]J + 1H_2O$ . Kleine, wahrscheinlich trikline Krystalle. —  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]NO_3$ . Rothe, vierseitige Prismen. —  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]SO_4$ . Krystallisirt mit 5 oder  $6H_2O$  in rhomboëdralen Tafeln. — Rhodanid  $[Co(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]SCN$ . Vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. — Chlororhodanatodithyldiamminkobaltsalze.  $[ClCo(C_2H_5N_2)_2(SCN)]Cl$ . Dunkelviolette Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* 22, 155). —  $[ClCo(C_2H_5N_2)_2(SCN)]SCN$ . B. Beim Kochen conc. Lösungen von Dichlorodithyldiamminkobaltchlorid und Rhodankalium (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* 22, 154). Schwarze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, mit tiefblauer Farbe. Lagert sich beim Erhitzen in wässriger Lösung in Dirhodanatodithyldiamminkobalddichlorid (s. o.) und die analoge Diisorhodanatverbindung um. — Dichlorodithyldiamminkobaltrhodanid  $[Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2]SCN$ . B. Aus Diäthylendiaminpraseokobaltchlorid und Rhodankalium (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* 22, 153). Smaragdgrüne Krystalle aus Wasser.

Diäthylendiaminnickelrhodanid  $[Ni(C_2H_5N_2)_2(SCN)_2]$ . B. Aus Diäthylendiaminnickelbromid (s. S. 626) und Rhodankalium (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 231). Man erhält zwei isomere Verbindungen — blauviolette, schwerlösliche Platten und violettrosa gefärbte, leichtlösliche Nadeln. — Propylendiaminnickelrhodanid  $[Ni(C_3H_7N_2)](SCN)_2 + 1H_2O$ . B. Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Nickelsulfat und 1 Mol.-Gew. 1,2-Propylendiamin wird mit Rhodankalium eingedampft (W., *Z. a. Ch.* 21, 239). Grünblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Dipropylendiaminnickelrhodanid  $[Ni(C_3H_7N_2)_2](SCN)_2$ . B. Aus Dipropylendiaminnickelbromid (s. S. 630) und Rhodankalium (W., *Z. a. Ch.* 21, 232). In heissem Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Tripropylen-

diaminnickelrhodanid  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2](\text{SCN})_2$ . Rothviolette Krystallnadeln aus Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 218).

$\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2$ . Weisses, krystallinisches Pulver, verliert das  $\text{NH}_3$  sehr schnell. —  $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2$ . Schwarzes Pulver, sehr unbeständig. —  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2$ . Tiefblaue Krystalle, verliert an der Luft sofort  $\text{NH}_3$  (RICHARDS, MERIGOLD, *Z. a. Ch.* 17, 245).

Metallsalze, welche sich von der Isoform  $\text{H.N:C:S}$  der Rhodanwasserstoffsäure ableiten: MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 91. Isorhodanotopentamminkobaltsalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]X_2$  entstehen beim Erwärmen von Lösungen von Aquopentamminkobaltsalzen in Gegenwart von Essigsäure mit Rhodankaliumlösung (M., KL., BR., *Z. a. Ch.* 22, 101). — Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihnen Hexamminkobaltsalze. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{Cl}_2]$ . Ziegelrothes Krystallpulver. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{Cl}_2, \text{PtCl}_2]$ . —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{Cl}_2, \text{PtCl}_4]$ . Fast unlöslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{Br}_2]$ . Fleischfarbene Krystallkörner. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{J}_2]$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})](\text{NO}_2)_2$ . Gelbrothe Krystalle aus Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})](\text{NO}_3)_2$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ . B. Aus Isorhodanotopentamminkobaltnitrat bei Zusatz von  $\text{AgNO}_3$ . Gelbbraune Kryställchen aus Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ . Gelbrothe, metallglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Rhodanid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})](\text{SCN})_2$ . Bordeauxrothe Krystalle.

Diisorhodanotodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]X$ : MÜLLER, KLEIN, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 127. B. Siehe die isomeren Dirhodanotverbindungen (S. 721). — Durch Einwirkung von Chlor gehen sie in Diäthylendiamindiaminkobaltsalze über. — Chlorid  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . Rubinrothe, trikline Krystalle. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in dunkleren Krystallen, welche  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  enthalten und schnell verwittern. Wird die heisse, wässrige Lösung des Chlorides mit  $\text{NH}_3$  versetzt, so entsteht Diisorhodanotodiäthylendiaminkobaltrhodanid (s. u.). —  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{Br} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Trikline Tafeln, welche an der Luft verwittern. —  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ . Vierkantige Prismen. —  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige, prismatische Säulen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Rubinrothe, dünne, vierkantige Säulen aus schwefelsäurehaltigem Wasser oder tiefrothe, dicke Tafeln aus reinem Wasser. — Rhodanid  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{SCN}$ . Wird unter verschiedenen Bedingungen entweder wasserfrei oder in verschiedenartigen Krystallen mit  $1\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

\* Alkyrrhodanide  $\text{CN.SR}$  (S. 1277—1280).

\* Methylrhodanid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS} = \text{CH}_3.\text{S.C:N}$  (S. 1278). Wird durch unterchlorigsaure Salze zu Methansulfosäure (S. 134), Stickstoff und  $\text{CO}_2$  oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* 126, 838).

\* Aethylrhodanid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{S.CN}$  (S. 1278). Wird durch Chlorkalk unter Stickstoffentwicklung zu Aethansulfosäure bezw. Schwefelsäure, durch Natriumhypochlorit ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung von Cyannatrium oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). Reagirt mit Kupferacetessigester unter Bildung von Kupfercyanacetessigester (S. 683), Aethyldisulfid und Kupfermercaptid (KÖHLER, *Am.* 22, 67).

\* Chloräthylrhodanid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS} = \text{ClCH}_2.\text{CH}_2.\text{SCN}$  (S. 1278). Durch Einwirkung auf Natriacetessigester entsteht  $\alpha$ -Rhodanäthylacetessigester (S. 689) (KÖHLER, *Am.* 22, 79).

Thioäthylrhodanid, 2-Rhodanäthanthiol(I)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}_2 = \text{HS}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SCN}$ . Kupfermercaptid  $\text{CuS}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SCN}$ . B. Bei der Einwirkung von Kupferacetessigester auf Aethylensulfocyanat (KÖHLER, *Am.* 22, 73). — Weiss Niederschlag.

Disulfocyanidiäthylsulfid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_4 = \text{NCS}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{S.S}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SCN}$ . B. Bei der Einwirkung von Kupferacetessigester auf Aethylensulfocyanat (KÖHLER, *Am.* 22, 73). — Farbloses Öl. Zersetzt sich bei der Destillation. Giebt beim Erwärmen mit  $\text{KOH}$

Aethylentetrasulfid  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{S.S}.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{S.S}.\text{CH}_2 \end{array}$

3-Chlorpropylrhodanid(I)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NCS} = \text{CNS}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$ . B. Aus 3-Chlor-1-Brompropan und  $\text{KSCN}$  (HENRY, *Bl.* [3] 15, 1225). —  $\text{Kp}$ : 222—223°.

Epithiocyanhydrin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONS} = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{SCN} \end{array}$ . B. Aus Epichlorhydrin oder Epibromhydrin und Rhodankalium bei 40—50° (ENGLE, *Am. Soc.* 20, 676). — Dunkelrothe Flüssigkeit von Knoblauchgeruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Nicht destillierbar. Mit Jodmethyl entsteht Epihydrindimethylsulfinjodid.

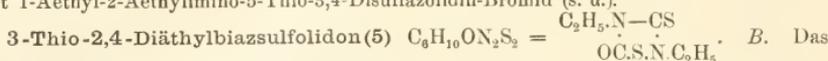
\* Methylenrhodanid  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2 = \text{CH}_2(\text{SCN})_2$  (S. 1279). Wird durch Hypochlorite zu Methandisulfosäure oxydirt (DE CONINCK, *C. r.* 126, 838).

$\alpha$ - $\beta$ -Dithiocyanhydrin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}_2\text{S}_2 = \text{CH}_2(\text{SCN}).\text{CH}(\text{SCN}).\text{CH}_2.\text{OH}$ . B. Man erhitzt



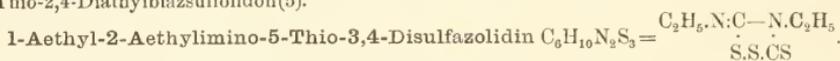
in  $\text{CHCl}_3$ , Liefert mit Brom ein Bromid vom Schmelzp.: 127—128°. Wird beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure (auch beim Kochen mit Anilin), wie auch beim Auflösen in Vitriolöl in 1-Methyl-2-Methylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin zurückverwandelt. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Schwefel und Methylthioharnstoff (S. 738). Bei der Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure + Alkohol entsteht ab-Dimethylthioharnstoff (S. 738). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Methylamin.

\* Aethylsenföl  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}:\text{CS}$  (S. 1282). Schmelzp.:  $-5,9^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 19, 158). Mit Brom (+  $\text{CHCl}_3$  und Alkohol) unter Kühlung entsteht 3-Thio-2,4-Diäthylbiazulfolidon(5)-Tribromid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{Br}_3$  (s. u.). Mit Brom + Ligroin entsteht 1-Aethyl-2-Aethylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin-Bromid (s. u.).



Tribromid entsteht beim Eintragen unter Kühlung von 30 g Brom, gelöst in 30 g  $\text{CHCl}_3$ , in 10 g Aethylsenföl, verdünnt mit 50 g  $\text{CHCl}_3$  und 5 ccm Alkohol von 96% (FREUND, BACHRACH, A. 285, 184). Das Hydrobromid entsteht beim Kochen des Tribromids mit Alkohol (Darstellung). Man fällt es durch Aether und zerlegt es durch Soda. — Nadeln oder monokline Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 45°. Siedet unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Nitrobenzol, äusserst leicht in  $\text{CHCl}_3$ . Bei der Reduction mit Zink + alkoholischer Salzsäure, beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, wie auch beim Erwärmen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entsteht ab-Diäthylthioharnstoff (S. 738). Beim Kochen mit Anilin entsteht Triphenylthioburet. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl}$ . Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot 3\text{HgCl}_2$ . Niederschlag. Nadelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 131—132°. —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{AuCl}_3$ . Goldglänzende Nadeln (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 167,5°. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{HBr}$ . Feine, seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202°. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{HJ}$ . Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Tribromid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2\cdot\text{Br}_3$ . Orangerothe Prismen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 180—181° (unter Zersetzung) (FREUND, BACHRACH). Unlöslich in Benzol, Ligroin,  $\text{CHCl}_3$  und Aether. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol entsteht bromwasserstoffsaures 3-Thio-2,4-Diäthylbiazulfolidon(5).



B. Das Hydrobromid entsteht beim Eintragen unter Kühlung von Brom, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , in die Lösung von 33 g wässriger Aethylaminlösung von 33% in 20 g  $\text{CS}_2$  und 5—6 ccm absolutem Alkohol und Zersetzen des Productes durch Wasser, Alkohol u. s. w. (FREUND, BACHRACH, A. 285, 192). Aus Aethylsenföl und Brom in Gegenwart von Ligroin und Zersetzen des entstandenen Bromids durch Alkohol u. s. w. — Lange, gelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 29,5°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Wasser. Bei der Reduction mit alkoholischer  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entsteht ab-Diäthylthioharnstoff (S. 738). Zerfällt mit conc. Bromwasserstoffsäure bei 155° in  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Aethylamin u. s. w. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\cdot\text{HCl}$ . Gelbe Nadelchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 175°. Wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\cdot\text{HBr}$ . Kanariengelbe Säulen (aus bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 207°. Beständiger als Hydrochlorid. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\cdot\text{HNO}_3$ . Gelbe Nadelchen. Schmelzp.: 70—72°. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—178°.

\* 2,3-Dibrompropylsenföl  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBr}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{NCS}$  (S. 1282). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht der Brompropylenpseudothioharnstoff (S. 739). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° entsteht  $\mu$ -Aethoxy- $\gamma$ -Brompenthiazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 49) (DIXON, Soc. 69, 32).

\* Butylsenföle  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NS} = \text{C}_4\text{H}_9\text{NCS}$  (S. 1282).

c) \* *Secundäres Butylsenföl*  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH.NCS}$  (S. 1282). Darst. Zerschnittenes, trockenes Löffelkraut (*Cochlearia off.*) ohne Blüten wird mit  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts weissen, gepulverten Senfmehls und mit Wasser zu einem Brei angerührt, eine Nacht stehen gelassen und am anderen Morgen aus einer verzinnten Blase destillirt. Das so erhaltene „Löffelkrautöl“ besteht fast ganz aus secundärem Butylsenföl und enthält vielleicht etwas Limonen (GADAMER, Ar. 237, 94). —  $[\alpha]_D$ : ca. +53°.

\* Amylsenföle  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$  (S. 1282).

c) *Normal-Amylsenföl*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCS}$ . Kp: 193,4° (corr.) (KALCKHOFF, Privatmitth.). Heptylsenföl  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NS} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{NCS}$ . Flüssig. Kp<sub>730</sub>: 238° (i. D.) (PONZIO, G. 26 I, 326).

Sec. Undekylsenföf  $C_{17}H_{33}NS = (C_9H_{19})(CH_3)CH.NCS.$  Flüssig. Kp: ca. 270° (nicht unzersetzt).  $Kp_{17}$ : 163—164° (PONZIO, *G.* 24 I, 285).

\* Allylsenföf  $C_4H_5NS = CH_2:CH.CH_2.NCS$  (*S.* 1283). Die Bildungsgleichung (*Z.* 10 v. o.) aus myrensäurem Kalium ist zu modificiren:  $C_{10}H_{16}NS_2O_9K + H_2O = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$  (GADAMER, *Ar.* 235, 51). — Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100—105° etwas Schwefelkohlenstoff (*G.*, *Ar.* 235, 53). Wird von Hypochloriten nur schwach angegriffen (DE CONINCK, *C. r.* 126, 838).  $N_2H_4$  erzeugt Hydrazindithiocarbonylamid (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

Quantitative Bestimmung: GADAMER, *Ar.* 235, 58; 237, 110, 374; FÜRSTER, *L. V. St.* 50, 418; HASELHOFF, *C.* 1898 I, 1070; GRÜTZNER, *Ar.* 237, 187.

\* Senföf silbersulfat. Sinigrinsäures Silber  $C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + H_2O = C_3H_5N: C(SAg_2)O SO_2.OAg + H_2O$  (vgl. GADAMER, *Ar.* 237, 120). Krystallinisch. Entsteht nach der Gleichung:  $C_{10}H_{16}O_9NS_2K$  (Sinigrin, s. Spl. zu Bd. III, S. 598) +  $2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$  (*G.*, *Ar.* 235, 64).

Senföf silbersulfat-Ammoniak ( $C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + 2NH_3$ ). *Darst.* Scheidet sich nach dem Auflösen von Senföf silbersulfat in Ammoniak rasch aus (*G.*). — Glänzende, weisse Nadeln.

Crotylisosulfoeyanat  $C_5H_7NS = CH_3CH:CH.CH_2.NCS$ . *B.* Aus 1-Brombuten (2) (*S.* 51) und Rhodankalium (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 262). — Rettigartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{50}$ : 83—85°.  $D^0$ : 0.9927.

Camphelylsenföf  $C_{10}H_{17}NS = C_9H_{17}:N:CS$  (vgl. *S.* 621). Schmelzp.: 24° (ERRERA, *G.* 23 II, 506). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetonsenföf  $C_7H_{11}ONS = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NCS$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Diaceton-dithiocarbaminsäure (*S.* 718) in 150 ccm siedendem Wasser mit 9 g  $H_2Cl_2$  und destillirt im Dampfstrom (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1044). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

Senföfameisensäureäthylester, Carboxäthylthiocarbimid  $C_4H_5O_2NS = SC:N.CO_2.C_2H_5$  s. *S.* 689.

*S.* 1285, *Z.* 14 v. u. statt: „[2] 39, 117“ lies: „[2] 39, 197“.

*S.* 1285, *Z.* 9 v. u. statt: „31, 197“ lies: „32, 197“.

Kanarin (gelber Farbstoff). Aus Rhodankalium durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellt (MILLER, D.R.P. 32 356, *Frdl.* I, 565; MARKOWNIKOW, *B.* 17 Ref., 279).

\* Persulfocyanensäuren  $C_2H_2N_2S_3$  (*S.* 1286—1287). a) \* *Isopersulfocyanensäure*  $CS.NH.NH.CS > S$  (*S.* 1286—1287). *Darst.* Durch Einwirkung von 100 Thln. Schwefelsäure

(*D.*: 1,44) auf 100 Thln.  $KNCS$ , in 60 Thln. Wasser gelöst, in der Kälte und Umkrystallisation des nach einigen Tagen abfiltrirten, rohen Productes aus heissem Wasser (CHATTAWAY, SREYENS, *Soc.* 71, 607). — Gibt bei der Erhitzung mit Wasser auf 200° Rhodanammonium,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , S und Wasserstoffhypersulfid. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erfolgt fast quantitativ Spaltung in Thioharnstoff (*S.* 737) und Schwefelkohlenstoff:  $C_2H_2N_2S_3 + 2H = CH_4N_2S + CS_2$  (*Ch.*, *St.* *Soc.* 71, 833). Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure entsteht Thioharnstoff, Rhodanwasserstoffsäure und Ammoniumsulfat.

b) \* *Normale Persulfocyanensäure*  $S < \begin{matrix} N=C.SH \\ C(SH):N \end{matrix}$  (*S.* 1287). Beim Erwärmen mit Methylanilin entsteht Phenylmethyldithiobiuret (Spl. zu Bd. II, S. 399).

\* Chrysean  $C_4H_5N_3S_3$  (*S.* 1288). Constitution:  $HS.CH(CN).NH.CH(CN).SH$ . *B.* Aus Thioformamid (*S.* 697) und conc.  $KCN$ -Lösung (HELLENG, *B.* 32, 1497).

\* Verbindung  $C_2H_5N_3Cl_6S$  (*S.* 1288). *Identisch mit Hexachlordiäthylidenthioharnstoff-ammoniak*, s. *Hptv.* *S.* 1330, *Z.* 23 v. u.

\* Selencyanwasserstoff  $CHNSe$  (*S.* 1288). \*  $K.CNSe$ . Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* 24 II, 400.

3. \* Carbamid, Harnstoff  $CH_4ON_2 = CO(NH_2)_2$  (*S.* 1290). *V.* In der Haifischgalle (HAMMARSTEN, *H.* 24, 323). Im normalen Säugethiermuskel (SCHÖNDORFF, *C.* 1899 I, 891). Gehalt von Gänseblut, Schweineblut, Menschenblut, Frauenmilch, Fruchtwasser an Harnstoff: SCHÖNDORFF, *C.* 1899 I, 892. Im wässrigen Extracte des Gehirns (GULEWITSCH, *H.* 27, 81). Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stunden pro Kilogramm Körpergewicht: 0,51 g (PLATT, *C.* 1897 II, 75). — *B.* Harnstoff wird in der Leber aus kohlensaurem bezw. carbaminsaurem Ammoniak (v. SCHRÖDER, *A. Pth.* 15, 364; 19, 373), sowie auch aus aliphatischen Aminosäuren (Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure)

gebildet (SALASKIN, *H.* 25, 128). Durch Erhitzen einer Lösung von CO in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung (5—6 Stunden) auf 105° (JOUVE, *C. r.* 128, 114). Bei der Bildung von Harnstoff aus Kohlendioxyd und Ammoniak kann eine bessere Ausbeute (3,2% bis 9,5%) erzielt werden, wenn die zu ca.  $\frac{2}{3}$  mit Ammoniumsqueicarbonat angefüllten Röhren ca. 6 Stunden lang auf 130° erhitzt, dann geöffnet werden, damit die entstandene CO<sub>2</sub> entweicht, und diese Operationen mehrmals wiederholt werden (BOURGOIS, *Bl.* [3] 17, 474). Geschwindigkeit u. s. w. der Umwandlung von Ammoniumcyanat (S. 719) in Harnstoff: WALKER, HAMBLY, *Soc.* 67, 751; WALKER, KAY, *Soc.* 71, 489. Bildung von Harnstoff durch Oxydation von Fettkörpern (auch stickstofffreien) mit KMnO<sub>4</sub>, in Gegenwart von Ammoniak: HOFMEISTER, *J. Th.* 1896, 744. — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. KCN mit einer verdünnten Lösung von 1,144 Thln. NaClO, erwärmt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde und dampft dann mit 2 Thln. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab (REYCHLER, *Bl.* [3] 9, 427). Man kocht die wässrige Lösung eines Guanidinsalzes 10—15 Minuten lang mit der äquivalenten Menge Baryt (FLEMING, *Ch. Z.* 24, 56).

*S. 1290, Z. 4 v. u. statt: „A. ch. [2]“ lies: „A. ch. [3]“.*

Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 709. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht etwas Ammoniumcyanat (WALKER, HAMBLY, *Soc.* 67, 751). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht hauptsächlich CO<sub>2</sub> und wenig Stickstoff (DE CONINCK, *C. r.* 128, 365). Beim Behandeln des Nitrats mit Vitriolöl entsteht Nitroharnstoff (s. u.). 1 Mol.-Gew. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erzeugt bei 100° Semicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483), mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entsteht bei 140° Hydrazodicarbonamid (Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu). Mit COCl<sub>2</sub> (+ Toluol) bei 100° entsteht erst Carbonyldiharnstoff (S. 732) und dann Cyanursäure (S. 719). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester (S. 167) entstehen Cyanursäure und NH<sub>4</sub>Cl; mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Chlorameisensäureester entstehen Allophansäureester (S. 733), Cyanursäure, NH<sub>4</sub>Cl und wenig Biuret (S. 733) (SCHIFF, *A.* 291, 372). Beim Erhitzen mit Acetylurethan (S. 714) auf 149° entsteht Acetoguanamid (Hptw. Bd. IV, S. 1120). Mit Formaldehyd und verdünnter Salzsäure entsteht eine Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Harnstoff lässt sich durch Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN'S Methode nicht benzoyliren; bei Gegenwart von Pyridin entsteht ein Product vom Schmelzp.: 185° bis 186° (Benzoylharnstoff?), welches beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Benzoylburet (Spl. zu Bd. II, S. 1172) übergeht (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] 59, 269).

\*Quantitative Bestimmung des Harnstoffes (S. 1292). 1) \*Durch Zersetzung mit Baryumchlorid (S. 1292). Die \*Methode von MÖRNER und SÄOQUIST in ihrer ursprünglichen Form giebt zu hohe Resultate; Modification derselben: SALASKIN, ZALESKI, *H.* 28, 73.

*S. 1292, Z. 21 v. o. statt: „A. 65, 875“ lies: „A. 65, 375“.*

2) \*Gasometrisch (S. 1292). Man zerlegt den Harnstoff durch eine Lösung von 10 g Quecksilber in 150 ccm Salpetersäure (D: 1,4), verdünnt mit 140 ccm Wasser, und misst das entwickelte Gas (CO<sub>2</sub> und Stickstoff). 1 g Harnstoff liefert 724 ccm Gas bei 0° und 760 mm (RIEGLER, *Fr.* 33, 49). Tabelle hierzu: VANINO, *Fr.* 34, 56. Ueber Ureometer vgl.: MOREIGNE, *C.* 1897 I, 1069, 1171; DELLA TORRE, *C.* 1897 II, 60; CHASSEVANT, *C.* 1898 I, 527; DE BÖTHLING, *C.* 1898 II, 1287.

\*Verbindungen des Harnstoffes mit Mineralsäuren (S. 1294). \*CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>. HNO<sub>3</sub>. Schmelzp.: 163° (THIELE, UHLFELDER, *A.* 303, 97). — Harnstoff wird in einer wässrigen Lösung, wenn dieselbe zwei oder mehr Procent des Harnstoffes enthält, von einer salzsauren Lösung der Phosphorwolframsäure gefällt (CHASSEVANT, *Bl.* [3] 19, 255).

\*Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren (S. 1294). Tribrombrenztraubensäurer Harnstoff CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Krystalle. Schmelzp.: 125° (BÖTTINGER, *B.* 27 Ref., 882). — \*Oxalsaurer Harnstoff 2CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 100 Thle. Aether lösen bei Zimmertemperatur 0,002 Thl. (GOTTLIEB, *A. Pth.* 42, 242). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 712. — Glycinharnstoff CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>. + NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Grosse Krystalle (MATIGNON, *Bl.* [3] 11, 575). — Pikrat CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (unter Zersetzung) (SMOLKA, *M.* 6, 920). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 54 Thln. Wasser und bei 18° in 16,385 Thln. Alkohol (von 95%<sub>0</sub>).

*S. 1294, Z. 7 v. u. statt: „J. pr. 35, 5“ lies: „J. pr. 35, 51“.*

\*Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen (S. 1294—1295). Die Verbindungen des Harnstoffes mit Quecksilberoxyd und dessen Salzen können als Derivate eines Mercurioharnstoff genannter zweiwerthigen Radicals (CO<math>\begin{matrix} \text{NH}\_2\text{H} \\ \text{NH}\_2\text{H} \end{matrix}>) aufgefasst werden (RUSPAGIARI, *G.* 27 I, 1). — \*2HgO.CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub> = CO (NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>. B. Entsteht auch aus Harnstoff und HgO (R., *G.* 27 I, 3). Besitzt alkalische Reaction. Mit KJ entstehen Harnstoff, Aetzkali und HgJ<sub>2</sub>. — \*HgCl<sub>2</sub>.CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>. Constitution nach RUSPAGIARI: CO(NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> + CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl. B. Aus Harnstoff und HgCl<sub>2</sub>

in conc., siedender Lösung bei Ueberschuss von Harnstoff (R., G. 27 I, 6). Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. KJ scheidet  $HgJ_2$  aus. Wird durch  $NaHCO_3$  in Mercurioharnstoffchlorid verwandelt. — Mercurioharnstoffchlorid  $CO(NH.HgCl)_2$ , Mikroskopische Warzen, erhalten durch Eintröpfeln einer Sublimatlösung von 4% in eine mit  $NaHCO_3$  versetzte Harnstofflösung (R., G. 27 I, 5). Unlöslich in Wasser. Mit KJ entsteht ein Niederschlag von  $HgJ_2$ . —  $CO(NH.HgNO_3)_2$ . Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Harnstoff in Methylalkohol mit einer, mit wenig Salpetersäure versetzten Lösung von  $Hg(NO_3)_2$  in Methylalkohol (R.). — \*  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4ON_2)_2 \cdot HgO$ . Entspricht der Formel  $CO(NH.HgNO_3)_2 + CH_4ON_2$  (R., G. 27 I, 10). — Die LIEBIG'sche Verbindung \*  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4ON_2)_2 \cdot 2HgO$  konnte RUSPAGGIARI nicht erhalten (G. 27 I, 11). — \*  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4ON_2)_2 \cdot 3HgO = OH.Hg.NH.CO.NH.Hg(NO_3) + H_2O$ . —  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH.Hg \\ NH.Hg \end{array} \right\rangle SO_4$ . Flockiger Niederschlag, der sich bald in Warzen umwandelt, erhalten aus wässriger Harnstofflösung mit  $HgSO_4$  (R., G. 27 I, 11). — Acetat  $CO(NH.Hg.C_2H_3O_2)_2$ . Mikroskopische Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., G. 27 I, 12). — \* Harnstoffchromoxyd {SELL, J. 1882, 381; 1889, 1947}. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2Cl_6 \cdot 6HgCl_2$ . Hellgrüner, schuppiger Niederschlag. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2Br_6 + 6H_2O$ . —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2Br_6 \cdot 6Br_2$ . Grosse, bronzegefärbte Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2J_6$ . Glänzende, grüne Prismen. Unlöslich in Wasser. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2J_6 \cdot 6J_2$ . Rothbraune, sechsseitige Tafel oder rhomboëdrische, schwarze Prismen. — \*  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(NO_3)_6$ . Monokline (J. 1889, 1949) Krystalle. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(CO_2)_3 \cdot J_6$ . B. Aus dem Jodid und Ammoniumsaccharat (SELL, J. 1889, 1948). Seideglänzende, gelbliche oder braune Nadeln. Unlöslich in Wasser. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot Br_6$ . Grüne Nadeln. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot J_6$ . Gelblichbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Verbindungen mit Chromoxalat.  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Glänzende, schwarze, rhombisch-hemiëdrische Krystalle. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 + 29H_2O$ . Dunkelgrüne Krystalle. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2 \cdot 3Fe(CN)_6 + 17H_2O$ . Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2 \cdot 2Fe(CN)_6 + 8H_2O$ . Lange, prismatische Krystalle. — Pikrat  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2 \cdot 6C_6H_2O_7N_3 + 8H_2O$ . Grünelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol. —  $(CH_4ON_2)_6 \cdot CrCl_2 \cdot 2CrO_2Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Entsteht aus Harnstoff und  $CrO_2Cl_2$  und kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in bräunlichgelben Krusten. Wasser scheidet daraus das Salz  $(CH_4ON_2)_6 \cdot CrCl_2 \cdot CrO_7 + H_2O$  (dunkelgrüne Krystalle aus verdünnter Salzsäure) ab. Mit Ammoniumcarbonat entsteht aus letzterem das Salz  $(CH_4ON_2)_{12} \cdot Cr_2 \cdot 3CrO_4 + 4H_2O$  (lange, dunkelgrüne Nadeln).

**Nitroharnstoff**  $CH_5O_2N_3 = NO_2.NH.CO.NH_2$ . B. Beim Eintragen unter Umrühren während  $1\frac{1}{2}$  Stunde, unterhalb  $0^\circ$ , von 200 g Harnstoffnitrat in 700 ccm stark abgekühlte, reine Schwefelsäure (THEILE, LACHMAN, A. 288, 281; vgl. B. 27, 1520). Man lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $2-3^\circ$  stehen, gießt auf Eis und zieht den Niederschlag wiederholt mit 1 L. Wasser bei  $55^\circ$  aus. — Krystallpulver. Scheidet sich aus Alkohol oder Aether amorph ab. Schmilzt unter Zersetzung. Recht schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heisser, conc. Salpetersäure, unlöslich in  $CHCl_3$ . Elektrische Leitfähigkeit: K bei  $20^\circ$ : 0,00700; Aenderung mit der Temperatur: BAUER, Ph. Ch. 23, 409; A. 296, 98. Vitriolöl spaltet  $N_2O$  und wenig  $HNO_3$  ab. Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge wird  $HNO_3$  abgespalten. Beständig gegen Oxydationsmittel. Bei der Reduction entsteht wenig Semicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483). Beim Behandeln des Silbersalzes mit  $CH_3J$  und Alkohol wird Nitroharnstoff zurückgebildet. Starke Säure. Wird von Diazomethan in Isoeyansäure und Nitramid bezw. deren Methylirungsprodukte zerlegt.  $NO_2.NH.CO.NH_2 = CO:NH + NH_2.NO_2$ ; daneben entsteht in geringer Menge symm. Methylnitroharnstoff (s. u.) (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 648). —  $K_2CH_2O_3N_3$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $H_2(CH_2O_3N_3)_2$ . Niederschlag. Ausserst schwer löslich in  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$ , sehr leicht in HCl. —  $Ag_2CH_2O_3N_3$  (bei  $80^\circ$ ). Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend.

**Aminoharnstoff, Semicarbazid**  $NH_2.CO.NH.NH_2$  s. Spl. zu Bd. I, S. 1483. Dasselbst sind auch die zahlreichen aliphatischen Semicarbazid-Derivate aufgeführt, mit Ausnahme der im Hptw. Bd. I, S. 1295—1296 aufgeführten Methyl- und Aethyl-Derivate.

\* **Hydroxyharnstoff, Oxyharnstoff**  $CH_4O_2N_2 = NH_2.CO.NH.OH$  (S. 1296). B. Aus KOCN (1 Mol.-Gew.) und  $NH_4OCl$  in kalter, alkoholischer Lösung; man filtrirt vom KCl und dunstet bei ca.  $50^\circ$  ein (HANTZSCH, A. 299, 99). — Durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten von  $N_2O$  entsteht reichlich untersalpेत्रige Säure (intermediäre Bildung von Nitrosoxyharnstoff  $CO(NH_2)_2.N(NO)OH$ ?).

**Iminokohlensäuredioxyd (Dihydroxybiuret)**  $C_3H_4O_4N_3 = HN[C(OH):NOH]_2$ . B. Aus Quecksilberdimethyl und Stickstoffperoxyd in Aether bei  $-15^\circ$  (BAMBERGER, MÜLLER,

B. 32, 3546). — Seideglänzende, verfilzte, ganz geruchlose, weisse Nadeln. Aeusserst zersetzlich, meist kaum  $\frac{1}{2}$  Stunde haltbar. Zersetzt sich, in ein auf  $60^\circ$  vorgewärmtes Bad gebracht, unter lebhaftem Aufschäumen. In kaltem Wasser mit stark saurer Reaction löslich. Löst sich in Alkalien mit stark orangefarber, bald verblässernder Farbe, unter Bildung einer pseudonitrolartigen Säure und Auftreten eines betäubenden Geruches. Durch Mineralsäuren entstehen Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{NH}_3$  und Stickstoff(?).

\* **Substituirte Harnstoffe** (S. 1296—1316). Nomenclatur der Harnstoffderivate: MAQUENNE, *Bil.* [3] 9, 907. 1) \*Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen (S. 1296—1301).

Symmetrische, dialkylirte Harnstoffe entstehen durch Kochen von Kohlensäureestern der Phenole mit primären Aminen (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* 124, 1102).

Während Methylharnstoff beim Nitriren den asymmetrischen Alkylharnstoff giebt, liefert Aethylharnstoff das symmetrische Nitroproduct (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 653).

\* **Methylharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$  (S. 1297). Wird beim Erhitzen mit überschüssigem Kohlenoxychlorid auf  $100^\circ$  in Dimethylcyanursäure (S. 720) übergeführt, während er mit der berechneten Menge  $\text{COCl}_2$  Carbonyldimethylharnstoff (S. 732) liefert (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2614). — \*Oxalat. Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 715.

**O-Methylisoharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$ . *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf in wasserfreiem, eisgekühltem Methylalkohol suspendirtes Cyanamidsilber (HPTV. Bd. I, S. 1436) oder durch 7—14 Tage langes Stehenlassen einer Lösung von Cyanamid mit methylalkoholischer Salzsäure (STIEGLITZ, *Mc KEE*, *B.* 33, 810). —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$ . Prismen. Schmelzp.:  $130^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von trockenem Chlorwasserstoff bei  $130^\circ$  in Harnstoff und Chlormethyl zerlegt. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ . Bloss orangefarbene Nadeln. Schmelzp.:  $178^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Symm. **ab-Methylnitroharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{CH}_3 \cdot \text{NH}) \cdot \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NO}_2)$ . *B.* Entsteht in geringer Menge, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 651). — Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.:  $105\text{—}106^\circ$ . Giebt mit  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Nitraminreaction. Beim Erwärmen mit KOH wird Methylamin abgespalten. — Kaliumsalz  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{K}$ . Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.:  $145^\circ$  unter Zersetzung.

Unsymm. **aa-Methylnitroharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Beim Nitriren von Methylharnstoff, neben Methylnitramin (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 652). — Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.:  $156\text{—}157^\circ$  unter Zersetzung. Giebt beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf  $100^\circ$  Methylnitramin. — Kaliumsalz  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{K}$ . Nadelchen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.:  $160^\circ$  unter Zersetzung.

\* **Dimethylharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2$  (S. 1298). a) \***ab-Dimethylharnstoff**  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$  (S. 1298). Schmelzp.:  $100^\circ$  (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 651).

b) \***aa-Dimethylharnstoff**  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (S. 1298). Pikrat  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Kleine, gelbe Tafeln. Schmelzp.:  $130^\circ$  (unter Zersetzung) (ZANDE, *R.* 8, 224).

**aa-Dimethyl-b-Oxyharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 = \text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Nur in wässriger Lösung aus Dimethylcarbaminsäurechlorid (S. 712) und  $\text{NH}_3\text{OH}$  gewonnen. Die Lösung ist sehr zersetzlich; sie giebt mit  $\text{FeCl}_3$  eine violette Färbung, mit Kupferacetat einen grünen, schleimigen Niederschlag, ist gegen Säuren sehr unbeständig, reducirt Silberlösung sofort (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 86).

**aa-Dimethyl-b-Nitroso-b-Oxyharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 = \text{OH} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus der wässrigen Lösung des Oxyharnstoffs (s. o.) durch  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $0^\circ$  (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 88). — Gelbliches Oel. Mischbar mit Wasser, geht aber leicht in Aether über. Ist in der Kälte gegen Säuren sehr beständig. Wird durch Alkalien und  $\text{NH}_3$  bei  $0^\circ$  gespalten in Dimethylamin,  $\text{CO}_2$  und untersalpzigere Säure.

S. 1298, Z. 19 v. o. statt: „*R.* 12, 1164“ lies: „*B.* 12, 1164“.

\* **Aethylharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 1298). *B.* Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylsenföl (S. 724) ohne Verdünnungsmittel (KJELLIN, KULENSJERNA, *A.* 298, 119). Beim Erhitzen von Aethyloxythioharnstoff (S. 738) in wässriger oder alkoholischer Lösung (K., K.). — Schmelzp.:  $91^\circ$ . Unlöslich in  $\text{CS}_2$ .

Symm. **ab-Aethylnitroharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Eintragen unterhalb  $-5^\circ$  von 5 g Aethylnitrat in die unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 5 g Aethylharnstoff in 50 cem reiner, conc. Schwefelsäure (THEELE, LACHMAN, *A.* 288, 285). Man lässt  $\frac{3}{4}$  Stunden lang bei unterhalb  $-5^\circ$  stehen, gießt auf Eis und extrahirt 3 Mal mit Aether. Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Lange, hygroskopische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: ca.  $130\text{—}131^\circ$ . Schwer löslich in kaltem

Wasser, leicht in Aether. Liefert mit Kalilauge Aethylamin. Wird von Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) in Aethylcarbonimid (S. 719) und Methyl- bzw. Dimethyl-Nitramin (S. 597, 599) zerlegt (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 653). —  $Ag_2C_3H_5O_3N_3$ . Blätter. Leicht löslich in Wasser.

S. 1298, Z. 17 v. u. statt: „A. 179, 102<sup>4</sup> lies: „A. 179, 192<sup>4</sup>“.

\* Diäthylharnstoff  $C_6H_{15}ON_2$  (S. 1295). b) \**aa*-Diäthylharnstoff  $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$  (S. 1298—1299). — Pikrat  $C_5H_{12}ON_2.C_6H_8O_7N_3$ . Niederschlag. Schmelzpt.: 135° (unter Zersetzung) (ZANDE, *R.* 8, 224).

Morpholyharnstoff  $C_5H_{10}O_2N_2 = O(CH_2.CH_2)_2N.CO.NH_2$ . B. Aus Morpholinchlorhydrat (S. 647) und Kaliumcyanat in wässriger Lösung (KNORR, *A.* 301, 8). — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpt.: 110—113°.

\* 2,3-Dibrompropylharnstoff  $C_4H_8ON_2Br_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$  (S. 1299). Wird beim Kochen mit Wasser in Brompropylenpseudoharnstoff-Hydrobromid  $C_4H_8ON_2Br.HBr$  (S. 730) verwandelt (RUNDQVIST, *Ar.* 236, 456).

\* *aa*-Dipropylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$  (S. 1299). — Pikrat  $C_7H_{16}ON_2.C_6H_8O_7N_3$ . Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 135° (ZANDE, *R.* 8, 224).

Tetrapropylharnstoff  $C_{13}H_{28}ON_2 = CO[N(C_3H_7)]_2$ . Syrup. Kp.: 258°. D<sup>0</sup>: 0,905 (CHANCEL, *Bt.* [3] 11, 936).

*a*-Methyl-*a*-Propylharnstoff  $C_5H_{12}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).C_3H_7$ . B. Aus salzsaurem Methylpropylamin (S. 605) und  $KCN$ O (STÖRMER, LEPEL, *B.* 29, 2114). — Schuppen (aus siedendem Benzol). Schmelzpt.: 95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und  $CHCl_3$ , schwer löslich in Aether und Ligroin.

*a*-Isopropyl-*a*-Oxyharnstoff  $C_5H_{10}O_2N_2 = NH_2.CO.N(OH).CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Isopropylhydroxylamin (S. 616) und conc.  $KCN$ O-Lösung in stark gekühlter, methylalkoholischer Lösung (JELLIN, *B.* 30, 1892). — Breite Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpt.: 104—106° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit  $FeCl_3$  eine schön rothstichig-blaue Färbung.

\* *aa*-Diisopropylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$  (S. 1299). — Pikrat  $C_7H_{16}ON_2.C_6H_8O_7N_3$ . Hellgelbe Nadeln. Schmelzpt.: 134° (ZANDE, *R.* 8, 224).

Sekundärbutylharnstoff  $C_6H_{13}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).C_2H_5$ . Grosse, glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzpt.: 169—170° (DIXON, *Soe.* 67, 560).

*a*-*b*-Di-Sekundärbutylharnstoff  $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.CH(CH_3).C_2H_5]_2$ . Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 137—138° (DIXON, *Soe.* 67, 561).

Isobutylharnstoff  $C_5H_{12}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Aceton). Schmelzpt.: 140,5°—141,5° (DIXON, *Soe.* 67, 559). Schwer löslich in Aceton und Benzol.

*a*-*b*-Diisobutylharnstoff  $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . B. Durch Versetzen einer heissen, alkoholischen Lösung des entsprechenden Thioharnstoffes (Hptw. Bd. I, S. 1321) mit einer Lösung von  $AgNO_3$  in wässrigem Alkohol (DIXON, *Soe.* 67, 560). — Nadeln. Schmelzpt.: 135—136°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

*a*-Methyl-*a*-Isobutylharnstoff  $C_6H_{14}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Analog dem Methylpropylharnstoff (s. o.) (STÖRMER, LEPEL, *B.* 29, 2117). — Schuppen (aus Benzol). Schmelzpt.: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether und Ligroin.

\* *a*-*b*-Dipseudobutylharnstoff  $C_9H_{20}ON_2 = CO[NH.C(CH_3)_2]_2$  (S. 1299). Pulver. Sublimirt bei 250°, ohne zu schmelzen (v. ERR, *R.* 14, 16). Unlöslich in Wasser.

\* Isoamylharnstoff  $C_8H_{17}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_4H_9$  (S. 1299). Schmelzpt. 92—93,5° (DIXON, *Soe.* 67, 564).

*a*-Methyl-*a*-Isoamylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Feine, flimmernde Schuppen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 122° (STÖRMER, LEPEL, *B.* 29, 2119). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether und Ligroin.

$\beta$ -Isohexylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$ . Atlasglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 139,5—140° (KERR, *A.* 290, 151).

*a*-*b*-Di-*n*-Heptylharnstoff  $C_{15}H_{33}ON_2 = CO(NH.C_7H_{15})_2$ . B. Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g *n*-Heptylamin (S. 612) mit 4 g Urethan (S. 710) am Rückflusskühler (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* 29 II, 135). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt.: 91°.

Sec. Undekylharnstoff  $C_{12}H_{26}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).C_9H_{19}$ . Glänzende Tafelchen (aus Aether). Schmelzpt.: 127° (PONZIO, *G.* 24 II, 287). Sehr wenig löslich in Ligroin.

*a*-*b*-Di-sec. Undekylharnstoff  $C_{23}H_{48}ON_2 = CO[NH.CH(CH_3).C_9H_{19}]_2$ . Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 94—95° (PONZIO, *G.* 24 II, 283). Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

Pentadekylharnstoff  $C_{10}H_{34}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_{15}H_{31}$ . B. Aus salzsaurem Pentadekylamin (S. 614) und Kaliumcyanat (JEFFREYS, B. 30, 901; *Am.* 22, 22). — Schmelzpunkt: 109°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

a b-Dipentadekylharnstoff  $C_{31}H_{84}ON_2 = CO(NH.C_{15}H_{31})_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in heissem Alkohol (JEFFREYS, *Am.* 22, 25).

\* Allylharnstoff  $C_4H_8ON_2 = NH_2.CO.NH.C_3H_5$  (S. 1300). B. Durch Reduction des Brompropylenpseudoharnstoffes (s. u.) mittels Natriumamalgam bezw. des Jodpropylenpseudoharnstoffes mittels Zinkstaub und starker Essigsäure (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 466). — *Darst.* Aus Allylaminsulfat (S. 617) und  $KCN O$  (R., *Ar.* 236, 453). — Reagirt nicht mit Cyan.

S. 1300, Z. 19 v. u. statt:  $\begin{array}{c} CH_3.CH-O \\ | \\ CH_2.NH \end{array} > C:NH$  lies:  $\begin{array}{c} CH_3.CH-O \\ | \\ CH_2.NH \end{array} > C:NH$ .

Halogenderivate des Propylenpseudoharnstoffes s. *Hptw.* Bd. I, S. 1302 und *Spl. daru.*

\* a b-Diallylharnstoff, Sinapolin  $C_7H_{12}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_3H_5$  (S. 1300). B. Durch Einwirkung von gelbem  $HgO$  auf die kalte, alkoholische Lösung von Diallylthioharnstoff (S. 740) (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 473). — Einwirkung von Brom und Jod: R

Carbamid des 2-Methyl-6-Aminoheptens(2) (vgl. S. 620)  $C_9H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C:CH.(CH_2)_3.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 118° (WALLACH, A. 309, 27).

Carbamid des 2-Methyl-3-Methylen-6-Aminoheptans (vgl. S. 621)  $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH.C:(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 104–105° (WALLACH, A. 309, 23).

Dihydroisophorylharnstoff  $C_{10}H_{20}ON_2 = C_6H_{17}.NH.CO.NH_2$ . B. Aus dem Chlorhydrat der entsprechenden Base (s. S. 621) mit  $KOCN$  (KEPP, MÜLLER, A. 299, 223). — Schöne Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 125–125,5°.

Dihydroisolaurenaminharnstoff  $C_{10}H_{20}ON_2 = C_8H_{15}.CH_2.NH.CO.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 102° (BLANC, C. r. 130, 39).

Carbamid  $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}.NH.CO.NH_2$ . B. Aus der bei der Reduction von Camphocensäurenitril entstehenden Base  $C_9H_{17}N$  (S. 623) und  $KNCO$  (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 888). — Blättchen. Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol.

Carbamid  $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$ . B. Aus der Base  $C_{10}H_{17}.NH_2$  (dargestellt durch Reduction des Pinolonoxims, *Spl.* zu Bd. III, S. 509) (WALLACH, STIEHL, B. 28, 2711). — Schmelzp. 186°.

\* Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradicalen (S. 1301–1302).

\* a b-Aethylenharnstoff  $C_3H_6ON_2 = \begin{array}{c} CH_2.NH \\ | \\ CH_2.NH \end{array} > CO$  (S. 1301). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 710.

Morpholylharnstoff  $O < \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{array} > N.CO.NH_2$  s. S. 729.

Dicarbaminpiperazin  $C_6H_{12}O_2N_4 = NH_2.CO.N < \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{array} > N.CO.NH_2$ . B. Beim Vermischen der conc. Lösung von salzsaurem Piperazin (S. 628) und  $KCN O$  (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 20). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Kurze Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether und Benzol.

Tris-Carbonylpiperazin  $(C_5H_8ON_2)_3 = \left[ N < \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{array} > N \right]_3$ . B. Beim Einleiten von  $COCl_2$  (S. 219) in eine alkalische Lösung von Piperazin (S. 628) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 21). — Amorph. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

\* Derivate  $C_4H_8ON_2$  (S. 1301).

c) *Asymm. Trimethylenharnstoff*  $CH_2 < \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > N.CO.NH_2$ . B. Aus Trimethylenimin (S. 618) und Kaliumcyanat + Salzsäure in wässriger Lösung (HOWARD, MARCKWALD, B. 32, 2034). — Tafeln. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

\* Brompropylenharnstoff  $C_4H_7ON_2Br$  von ANDREASCH, M. 5, 40 (S. 1302), ist als Brompropylenpseudoharnstoff  $\begin{array}{c} CH_2.Br.CH-O \\ | \\ CH_2.NH \end{array} > C:NH$  aufzufassen (SCHMIDT, *Ar.* 236, 443).

B. Durch Einwirkung von  $KCN O$  auf Dibrompropylamin-Bromhydrat (*Hptw.* Bd. I, S. 1129) in kochender, wässriger Lösung (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 469). — Schmelzp.: 118°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Allylharnstoff (s. o.). — Salze (R.,

*Ar.* 236, 457):  $C_4H_7ON_2Br.HCl.AuCl_3$ . Glänzende, dunkel orangeroth Krystalle. Schmelzpunkt:  $120,5^\circ$ . — Pikrat  $C_4H_7ON_2Br.C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln aus warmem Wasser. Schmelz.:  $175^\circ$ .

Jodmethyladditionsproduct  $C_4H_7ON_2Br.CH_3J$ . *B.* In methylalkoholischer Lösung mittels  $CH_3J$  (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 465). — Glänzende Krystalle. Giebt, in das Chlorid mittels  $AgCl$  übergeführt, das Platinsalz  $(C_4H_7ON_2Br.CH_3Cl)_2.PtCl_4$  (orangefarbige Krystalle).

Jodpropylenpseudoharnstoff  $C_4H_7ON_2J = \begin{matrix} CH_2J.CH \\ | \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ . *B.* Das Hydro-

jodid entsteht aus Allylharnstoff (S. 730) durch Einwirkung von Jodjodkalium in alkoholischer Lösung und Einengen auf dem Wasserbade. Durch die berechnete Menge Kalilauge entsteht daraus die freie Base (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 459). — Glänzende Tafeln. Schmelz.:  $104-106^\circ$  unter Jodabscheidung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heissem Wasser (mit stark alkalischer Reaction), Alkohol und Chloroform. Giebt mit Silbernitrat beim Kochen Oxypropylenpseudoharnstoff (s. u.), bei der Reduction mit Zink und Essigsäure Allylharnstoff. —  $C_4H_7ON_2J.HCl$ . Dünne, ausserordentlich leicht lösliche Nadeln. —  $(C_4H_7ON_2J.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. —  $C_4H_7ON_2J.HCl.AuCl_3$ . Gelbrothe Krystalle. Schmelz.:  $140^\circ$ . —  $C_4H_7ON_2J.HBr$ . Schmelz.:  $115^\circ$ . —  $C_4H_7ON_2J.HJ$ . Harte, schwach gelbliche, durchsichtige Krystalle. Schmelz.:  $105-108^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Aether. — Pikrat  $C_4H_7ON_2J.C_6H_5O_7N_3$  Gelbgrüne, durchsichtige Nadeln aus warmem Wasser. Schmelz.:  $159^\circ$ .

Jodmethyladditionsproduct  $C_4H_7ON_2J.CH_3J$ . Durchsichtige, schwach gelbliche Krystalle aus Methylalkohol. Schmelz.:  $119^\circ$ . Giebt, in das Chlorid mittels  $AgCl$  übergeführt, das Platinsalz  $(C_4H_7ON_2J.CH_3Cl)_2.PtCl_4$  (gelbrothe, glänzende Krystalle) (*R.*, *Ar.* 236, 465).

Oxypropylenpseudoharnstoff  $C_4H_9O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2(OH).CH \\ | \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ . *B.* Aus dem

Jodpropylenpseudoharnstoff (s. o.) (1 Mol.-Gew.) durch Kochen mit Silbernitrat (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 463). —  $(C_4H_9O_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Krystalle. —  $C_4H_9O_2N_2.HCl.AuCl_3$ . Zunächst ölige, rothbraune Flüssigkeit. Durch Einimpfen zu gelblicher Krystallmasse von Nadelchen erstarrend.

Trimethylenäthylendiamindiharnstoff  $C_7H_{14}O_2N_4 = NH_2.CO.N < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > N$ .  $CO.NH_2$ . *B.* Durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Trimethylenäthylendiamin (S. 630) mit Kaliumcyanat (ESCH, MARCKWALD, *B.* 33, 761). — Tafeln aus Wasser. Schmelz.:  $251^\circ$ .

Hexamethylenidiharnstoff  $C_6H_{12}O_2N_4 = C_6H_{12}(NH.CO.NH_2)_2$ . *B.* Durch Erwärmen des Hexamethylenidiamin-Chlorhydrats (S. 632) mit  $KCN$  auf dem Wasserbade (SOLONINA, *X.* 29, 414; *C.* 1897 II, 849). — Dicke, lange Nadeln. Schmelz.:  $196^\circ$ . Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Nonomethylenidiharnstoff  $C_{11}H_{24}O_2N_4 = C_9H_{18}(NH.CO.NH_2)_2$ . *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SOLONINA). — Weisse Nadeln. Schmelz.:  $189-190^\circ$ .

Methyläthylimidazolone (?)  $C_6H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.C.NH \\ | \\ C_2H_5.C.NH \end{matrix} > CO(?)$ . *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von 5 Thln. salzsaurem 3-Aminopentanon (2) (S. 694) und 3 Thln.  $KCNO$  (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1038). — Blättchen (aus Wasser). Schmelz.:  $270^\circ$  (unter Zersetzung).

Anhydrodiacetonharnstoff  $C_7H_{12}ON_2 = \begin{matrix} NH.CO.NH \\ | \\ (CH_3)_2C-CH-C.CH_3 \end{matrix}$  s. S. 736.

Harnstoffderivate von Sulfonen.

$\beta$ -Diäthylsulfonpropylharnstoff  $C_8H_{18}O_5N_2S_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$ . *B.* Aus Aminosulfonal Chlorhydrat (S. 693) und Kaliumcyanat (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2752). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelz.:  $224-225^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

$\beta$ -Diamylsulfonpropylharnstoff  $C_{14}H_{30}O_5N_2S_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2.CH_3$ . Mikroskopische Nadeln aus salzsäurehaltigem Alkohol. Schmelz.:  $215-216^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2760).

\* Harnstoffderivate mit Säureradicalen (S. 1302-1305).

\* Formylharnstoff, Formylureid  $C_2H_4O_2N_2 = HCO.NH.CO.NH_2$  (S. 1302). Schmelz.:  $168-169^\circ$  (GORSKI, *B.* 29, 2046). Zerfällt schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in Ameisensäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig entsteht Formylmalonsäure (S. 765). Analog verhalten sich Oxalsäure, Bernstein-

säure u. s. w. —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Flockiger Niederschlag, erhalten aus 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff,  $\text{HgCl}_2$  und 1 Mol.-Gew. Kalilauge (MARTIGNON, *Bl.* [3] 11, 573).

\* Acetylharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_3$  (S. 1302). *B.* Bei der Einwirkung von Acetylurethan (S. 714) auf Harnstoff neben Acetylbiuret (S. 734) und Methylendioxytriazin (HPTW. Bd. IV, S. 1120) (OSTROGOVICH, *C.* 1897 II, 897). Beim Erhitzen von Acetylurethan mit wässrigem Ammoniak oder mit Acetamid (YOUNG, CLARK, *Soc.* 73, 364, 367). — Schmelzp.: 218—219°. —  $\text{H}_2\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$ . Niederschlag (MARTIGNON).

\* Chloracetylharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_2\text{Cl}$  (S. 1303). Liefert bei der Einwirkung von KCNS in alkoholischer Lösung Thiodydantoïn (S. 743), Allophan-säureäthylester (S. 733) und Rhodanacetylharnstoff (s. u.). Bei der Einwirkung von KCNS in wässriger Lösung entsteht gleichfalls Thiodydantoïn (FRERICHS, *Ar.* 237, 313). Durch Einwirkung aromatischer Amine bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur entstehen aromatische Glycinderivate des Harnstoffes und bei höherer Temperatur, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen, unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  aromatische  $\beta$ -Hydantoïne (FRERICHS, BECKERTS, *Ar.* 237, 333).

Rhodanacetylharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_2\text{SCN}$ . *B.* Bei der Einwirkung von KCNS auf Chloracetylharnstoff (s. o.) in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* 237, 313). — Mikroskopisch verfilzte Nadelchen aus heissem Wasser. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Fast oder ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln. Gibt bei der Verseifung mit siedender, wässriger Natronlauge Thioglykolsäure (HPTW. Bd. I, S. 889).

\* ab-Methylacetylcarbamid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{NH.CO.NH.CO.CH}_3$  (S. 1303). *B.* Bei Einwirkung von Acetylurethan (S. 714) auf Methylamin (S. 596) in wässriger und alkoholischer Lösung (YOUNG, CLARK, *Soc.* 73, 364). — Prismen. Schmelzp.: 179—180°.

Methylchloracetylharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\text{NH.CO.NH.CO.CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Methylharnstoff (S. 728) und Chloracetylchlorid (S. 168) (FRERICHS, *Ar.* 237, 295). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 205° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

n-Rhodanacetylmethylharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{NH.CO.NH.CO.CH}_2\text{SCN}$ . *B.* Durch Einwirkung von KCNS in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Methylchloracetylharnstoff (s. o.) (FRERICHS, *Ar.* 237, 323). — Feine, verfilzte Nadeln aus heissem Wasser. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Wird von Natronlauge zu Thioglykolsäure (HPTW. Bd. I, S. 889) verseift.

Dekylundekanoylharnstoff  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH.CO.NH.CO.C}_{10}\text{H}_{21}$ . *B.* Durch Behandeln von Undekansäureamid (S. 705) mit Brom und Alkali (EHERSTÄDT, *Diss.*, Freiburg i. B., 1886).

Undekyllaurinsäureharnstoff  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH.CO.NH.CO.C}_{11}\text{H}_{23}$ . *B.* Aus Laurinsäureamid (S. 705) durch Brom und wässriges Alkali (EHERSTÄDT, *Diss.*, Freiburg i. B., 1886) oder durch Brom und Natriummethylat in Methylalkohol (JEFFREYS, *Am.* 22, 33). — Krystallinische Schuppen. Schmelzp.: 105° (E.); 105° (J.). Schwer löslich, ausser in heissem Wasser.

Trichloracrylylharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_2\text{CCl.CO.NH.CO.NH}_2$ . *B.* 2 g Trichloracrylsäurechlorid (S. 502) werden mit 3 g Harnstoff auf 120° erhitzt (FRITSCH, *A.* 297, 318). — Sternförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Carbonyldiurethan  $\text{CO(NH.CO.C}_2\text{H}_5)_2$  und Aethylisodicarbäthoxyharnstoff  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.N:C(O.C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.CO.C}_2\text{H}_5$  s. S. 715.

\* Carbonyldiharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CO(NH.CO.NH}_2)_2$  (S. 1305). *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen auf 100° von Harnstoff mit  $\text{COCl}_2$  (S. 219) in 20%iger Toluollösung (SCHIFF, *A.* 291, 374). — Glimmerglänzende Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 231—232°. —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ . Recht beständiger Niederschlag (DAINS, *Ann. Soc.* 21, 192).

Carbonyldimethylharnstoff  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CH}_3\text{NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CH}_3$ . *B.* Durch Einwirkung von bei —10° gesättigter Salzsäure auf Theobromursäureester (Spl. zu Bd. III, S. 956) (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2613). Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew.  $\text{COCl}_2$  (S. 219) auf 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff (S. 728) (F., F.). — Kröniges Krystallpulver aus heissem Wasser. Schmelzp.: (corr.) 199—200°. Löslich in ca. 20 Thln. Wasser von 100° bzw. in ca. 80 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, schwerer löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , sehr wenig in Aether und Benzol, unverändert löslich in kaltem, verdünntem Alkali. Beim Kochen mit Alkali entsteht Methylcyanursäure (S. 720). Wird von  $\text{H}_2(\text{NO}_3)_2$  nicht gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung scheidet Kupfersulfat  $\text{Cu(OH)}_2$  ab (Unterschiede von Carbonyldiharnstoff).

Nitrosocarbonyldimethylharnstoff  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4(\text{NO})$ . *B.* Beim Hinzu-fügen conc. wässriger  $\text{NaNO}_2$ -Lösung zu der 10—15° warmen, wässrigen Lösung von

Carbonyldimethylharnstoff (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2615). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: gegen  $120^\circ$  unter lebhafter Zersetzung. Verändert sich jedoch schon bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Liefert beim Erwärmen mit Wasser Methylcyanursäure (S. 720) und Methylbiuret (S. 734).

Thiodiglykolydiharnstoff  $C_6H_{10}O_4N_4S = (NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2S$ . *B.* Aus Chloracetylharnstoff (S. 732) und KSH (FRERICHS, *Ar.* 237, 303). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Thiodiglykolyddimethylharnstoff  $C_8H_{14}O_4N_4S = (CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2)_2S$ . Amorphes Pulver (F., *Ar.* 237, 304).

\* Harnstoffderivate mit Säureresten (S. 1305—1313).

Chlorbrom- $\beta$ -Methyltaurocarbaminsäure  $C_4H_8O_4N_2ClBrS$ . *B.* Beim Behandeln von Brompropylenpseudothioharnstoff (S. 739) mit  $KClO_3$  und  $HCl$  (GADAMER, *Ar.* 234, 43). — Kristalle. Schmelzp.: ca.  $210^\circ$  (unter Zersetzung). Wird von Zink und verdünnter Schwefelsäure in  $\beta$ -Methyltaurocarbaminsäure (Hptw. Bd. I, S. 1305) übergeführt.

\* Allophansäure  $C_8H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.NH.CO_2H$  (S. 1305—1306).

\* Aethyl ester  $C_4H_8O_3N_2 = C_2H_5N_2O_3.C_2H_5$  (S. 1306). *B.* Entsteht neben Stickstoffwasserstoffsäure beim Kochen von Allophansäureazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483) mit Alkohol (THEILE, UHLFELDER, *A.* 303, 106). Bei der Behandlung von Chlorformylurethan (S. 714) mit  $NH_3$  (FOLIN, *Ann.* 19, 341). Bei der Einwirkung von KCNS auf Chloracetylharnstoff (S. 732) in alkoholischer Lösung (neben anderen Producten) (FRERICHS, *Ar.* 237, 313). Bei 3—4-stdg. Kochen von 30 g Urethan (S. 710) mit 20 g  $SOCl_2$  und 150 g Benzol (SCHRÖTER, LEWINSKI, *B.* 26, 2171). — Schmelzp.:  $192^\circ$  (F.). Beim Erhitzen mit  $SOCl_2$  und Xylol entsteht Cyanursäure (S. 719) (SCHR., L.).

\* Acetallophansäureäthylester  $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3.CO.NH.CO.NH.CO_2.C_2H_5$  (S. 1307). Mit conc. alkoholischem Ammoniak entstehen bei  $100^\circ$  Biuret (s. u.) und Acetamid, und bei  $45^\circ$  Allophansäureester und Acetamid.

\* Allophansäureamid, Biuret  $C_2H_4O_2N_2 = NH_2.CO.NH.CO.NH_2$  (S. 1307). *Darst.* Man erhitzt 50 g Harnstoff (S. 725) auf  $140^\circ$  und leitet dann bei  $140$ — $150^\circ$  Chlor ein, bis die Schmelze ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, löst dann in heissem Wasser, fällt die Cyanursäure mit Bleiessig aus, entleitet mit  $H_2S$  und dampft ein (THEILE, UHLFELDER, *A.* 303, 95 Anm.). Vgl.: HUFFERT, DOOEL, *Z.* 1867, 693. — Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitrobiuret (s. u.) (TH., U.). Beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat auf  $150^\circ$  entsteht Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) neben wenig Hydrazodicarbonamid (Hptw. Bd. I, S. 1495) und Cyanursäure (S. 719) (DACCOMO, *G.* 24 I, 506). — Ueber das Eintreten der sogenannten „Biuret-Reaction“ bei anderen Verbindungen vgl.: SCHIFF, *A.* 299, 253.

Salze: SCH., *B.* 29, 299; *A.* 299, 236. —  $NaOH.C_2H_4O_2N_2$ . —  $KOH.C_2H_4O_2N_2$ . Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. —  $HgO.C_2H_4O_2N_2$ . —  $Hg(C_2H_4O_2N_2)_2.2HgO$ . —  $Ni(OH)_2.2KOH.2C_2H_4O_2N_2$ . Hellgelbe bis orangefarbene Blättchen. —  $NiCl_2.2C_2H_4O_2N_2$ . —  $NiSO_4.2C_2H_4O_2N_2$ . —  $CuO + 2KOH + 2C_2H_4O_2N_2 (+ H_2O?)$ . Tiefrosenrote Blätter oder carmoisinrote Nadeln, erhalten aus Biuretkali, Kupferacetat und weingeistigem Kali („Biuretreaction“). Außerst löslich in Wasser. Zieht  $CO_2$  an. —  $CuCl_2 + 2C_2H_4O_2N_2$ . —  $Cu(NO_3)_2 + 2C_2H_4O_2N_2$ . —  $CuSO_4 + 2C_2H_4O_2N_2$ .

Nitrobiuret  $C_2H_4O_4N_4 = NO_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Biuret (100 g) wird in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Salpetersäure (66 cem D: 1,4) und conc. Schwefelsäure (250 cem) unter fortwährendem Rühren eingetragen; nach beendeter Reaction (2 Std.) wird auf Eis gegossen und das Nitrobiuret mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das in der Mutterlauge bleibende Nitroproduct wird durch Füllen mit Mercurinitrat erhalten (THEILE, UHLFELDER, *A.* 303, 95). — Weisses, krystallinisches Pulver (aus warmem Wasser). Schmelzp.:  $165^\circ$  (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser, mit stark saurer Reaction, leichter löslich in warmem Wasser, Aethyl- oder Methylalkohol. Kochendes Wasser zerlegt in  $CO_2$ ,  $N_2O$  und Harnstoff:  $NO_2.NH.CO.NH.CO.NH_2 = N_2O + CO_2 + H_2N.CO.NH_2$ . Geht beim Behandeln mit sehr conc. Salpetersäure in Dinitrobiuret (s. u.), durch Reduktionsmittel in Aminobiuret (Spl. zu Bd. I, S. 1483) über. Alkalien entwickeln beim Erwärmen Stickoxydul. Giebt nicht die Biuretreaction mit  $CuSO_4$  und Alkali, dagegen Nitraminreaction mit Eisensulfat und Schwefelsäure. —  $K.C_2H_4O_4N_4$ . Aus methylalkoholischer Lösung von Nitrobiuret und alkoholischer Kalilauge. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. —  $Ag.C_2H_4O_4N_4$ . Weisse Nadeln (aus Wasser und Alkohol). Verpufft beim Erhitzen.

Dinitrobiuret  $C_2H_4O_6N_6 = NO_2.NH.CO.NH.CO.NH.NO_2$ . *B.* Mononitrobiuret wird in kleinen Portionen in gut gekühlte, 100%ige Salpetersäure eingetragen und die Lösung im Dunkeln über Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum eingedunstet (THEILE, UHLFELDER, *A.* 303, 97). — Weisse Nadeln. Verpufft bei  $124^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, mit stark saurer Reaction, leicht in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und

Aether, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser völlig in  $N_2O$ ,  $CO_2$  und  $NH_3$ . Giebt mit Ferrosulfat und Schwefelsäure die Nitraminreaction; wird durch Mercurinitrat gefällt. —  $K_2C_2HO_6N_5$ . Aus der methylalkoholischen Lösung des Dinitrobiurets und methylalkoholischer Kalilauge. Farblose, rhombische Tafeln (aus lauwarmem Wasser). Unlöslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen.

Hydroxybiuret und Dihydroxybiuret s. *Hptw. Bd. I, S. 1296 bezw. Spl. dazu.*

Methylbiuret  $C_3H_7O_2N_3 = CH_3.NH.CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Beim Kochen von Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (S. 732) mit Wasser, neben Methylcyanursäure (S. 720) (E. FISCHER, FRANK, *B. 30*, 2617). — Glänzende Krystalle aus Wasser (bzw. zu kugeligem Aggregaten vereinigte Spiesse oder Plättchen aus Alkohol). Schmelzp. (corr.): 165—166°. Löslich in 8 Thln. siedendem Wasser, ziemlich schwer in Essigester. Die wässrige, alkalische Lösung giebt mit Kupferoxydsalzen eine stark blaue Färbung, die bei Anwendung von nur wenig Kupfersalz ins Röthlichviolette spielt. — Die Nitrosoverbindung bildet mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spiesse, die gegen 135° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Trimethylbiuret  $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3.NH.CO.N(CH_3).CO.NH.CH_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Normalkali auf Trimethylcyanursäure (S. 720) bei 40—43° (E. FISCHER, *B. 31*, 3273). — Nadeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 126°. Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Bildung eines krystallinischen Destillats. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, noch schwerer in Aether und Ligroin.

Acetylbiuret  $C_4H_7O_2N_3 = NH_2.CO.NH.CO.NH.C_2H_5O$ . *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 4g wasserfreiem Biuret mit 5 cm Acetylchlorid auf 100° (OSTROGOVICH, *A. 291*, 377). Neben Methylendioxytriazin (*Hptw. Bd. IV, S. 1120*) und Acetylharnstoff (S. 732) aus Acetylurethan (S. 714) und Harnstoff bei 155—160° oder neben Methylendioxytriazin und Cyanursäure (S. 719) aus Acetylharnstoff und Urethan (O., *G. 27 II*, 416). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193—193,5°. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht in Wasser. Wird durch Acetylchlorid in Dimethyloxytriazin (*Hptw. Bd. IV, S. 1120*) verwandelt. — Alkalische Verbindungen:  $C_4H_7O_3N_3.KOH$  und  $C_4H_7O_3N_3.NaOH$  aus Acetylbiuret und alkoholischem Alkali;  $C_4H_7O_3N_3.NaOC_2H_5$  aus Acetylbiuret und Natriumäthylat.

\* Carbonyldibiuret  $C_5H_8O_5N_6 = (C_2H_4O_2N_3)_2CO$  (S. 1307). *B.* Entsteht in geringer Menge bei 2-tägigem Erhitzen von Biuret mit  $COCl_2$  (S. 219) in 20%iger Toluollösung (SCHIFF, *A. 291*, 375). — Zersetzt sich bei 235° unter beginnender Schmelzung (SCH.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Allophansäureimid (Teturet?)  $C_4H_7O_4N_5 = (NH_2.CO.NH.CO)_2NH$ . *B.* Aus Allophansäureazid (*Spl.* zu *Bd. I, S. 1483*) und wässrigem Ammoniak bei gelindem Erwärmen  $2NH_2.CO.NH.CO.NH.CO.N_3 + NH_3 = (NH_2.CO.NH.CO)_2NH + 2N_2H$  (THEBLE, UHLFELDER, *A. 303*, 106). — Farblose, rhombische Prismen. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit  $CuSO_4$  und Alkali eine tiefviolette Lösung mit Stich ins Bläuliche.

Allophansäureamidin, Biuretamidin *siehe* Dicyandiamidin  $NH_2.CO.NH.C(NH)NH_2$  *Hptw. Bd. I, S. 1441.*

Carbonyldiurethan  $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH.CO_2.C_2H_5)_2$  s. *S. 715.*

Isothioallophansäure  $NH_2.CS.NH.CO_2H$  s. *Bd. I, S. 1326 u. Spl. dazu.*

\* Hydantoinsäure, Ureinäthansäure, Ureidoessigsäure  $C_3H_6O_3N_2 = NH_2.CO.NH.CO_2H$  (S. 1309). *B.* Beim Erwärmen des aus Malonamid (S. 763) und Brom erhaltenen Productes mit Kalilauge (WEIDEL, ROITHNER, *M. 17*, 188). — Schmelzp.: 153° bis 156° (unter Zersetzung) (W., R.).

\* Glykolylharnstoff, Hydantoin  $C_3H_4O_2N_2 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$  (S. 1309). *V.* In kleiner Menge im Runkelrübensafte. (LIPPMAN, *B. 29*, 2652). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch. 16*, 710.

*S. 1309, Z. 17 v. u. statt: „B. 130“ lies: „A. 130“.*

\* Nitrohydantoin  $C_3H_5O_4N_3 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  (S. 1309). Beim Behandeln mit Aetzbarytlösung in der Kälte wird salpetrige Säure abgespalten (FRANCHIMONT, v. ERR, *R. 15*, 168).

\* N-Methylhydantoin  $C_4H_6O_2N_2$ . a) \* *a-Derivat*  $CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix}$  (S. 1310). *B.* Durch Erwärmen von  $\beta$ -Methylallantoin (S. 758) mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (E. FISCHER, ACH, *B. 32*, 2746). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 184—185° (corr.).

b) \*  $\beta$ -Derivat  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$  (S. 1310). B. Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Methylallantoïn (S. 758) mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (E. F., A., B. 32, 2748). — Schmelzp.: 155—157°.

N-Aethyl-C-Methylhydantoïn, Aethylacetylarnstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ . B. Bei 12-stgd. Erhitzen auf 125° von 2 Thln.  $\alpha$ -Aethylaminopropionsäure (Hptw. Bd. I, S. 1195) mit 1 Thl. Harnstoff (Duvillier, Bl. [3] 13, 487). — Sehr zerfliessliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Wird durch Aufkochen mit Baryt nicht verändert.

$\beta$ -Ureïdopropionsäure C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Aus  $\beta$ -Aminopropionsäure (S. 659) und KNO (Lengfeld, Stieglitz, Am. 15, 516). Beim Schütteln von Succinyl- $\beta$ -Ureïdopropionsäuredimethylester (Spl. zu Bd. I, S. 1383) mit Kalkmilch (L., Str.). — Schmilzt bei 170—171°, dabei in  $\beta$ -Lactylharnstoff übergehend. — K.Ä. Schmelzp.: 100°.

Methylester C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 66,5° (L., Str.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und CHCl<sub>3</sub>, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn.

Anhydrid ( $\beta$ -Lactylharnstoff) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH.CO} \\ \text{CH}_2\text{CO.NH} \end{matrix}$ . B. Beim Abdampfen von  $\beta$ -Ureïdopropionsäure (s. o.) mit verdünnter Salzsäure (Lengfeld, Stieglitz, Am. 15, 221, 517). Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) einer gekühlten Lösung von 34,4 g Brom in 5 L. Wasser + 35 g Kalilauge in ein Gemisch aus 25 g Succinamid (Hptw. Bd. I, S. 1381) und 50 cem Eiswasser (Weidel, Roithner, M. 17, 174; Dam, R. 15, 103). Man erwärmt nach 2—3 Tagen auf 60°, neutralisirt mit Salzsäure, dampft ein und extrahirt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Aminopropionsäure (S. 659) und 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 215° (W., R., M. 17, 182). — Glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 275°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in siedendem Aether u. s. w. — Ag. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (im Vacuum). Glitzernde Körnchen. Kaum löslich in siedendem Wasser.

Acetylderivat des Anhydrids C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Glänzende, monokline (Heberday, M. 17, 177) Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 180° (Weidel, Roithner). Leicht löslich in warmem Alkohol und Essigäther, äusserst schwer in Aether. Sublimirbar.

\* { Acetylarnstoff, } CC-Dimethylhydantoïn, Anhydrid des  $\alpha$ -Oxyisobutyrylarnstoffes C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{NH} \\ \text{CO.NH} \end{matrix} > \text{CO}$  (S. 1312). B. Beim Erwärmen von Cyanisobutyramid (S. 704) mit einer Lösung von Brom in Kalilauge von 25% (Errera, G. 26 I, 210). Beim Behandeln von Pinakolythiobarnstoff C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (S. 742) mit KMnO<sub>4</sub>-Lösung (Heilpern, M. 17, 237). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure (S. 660) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 170° (H., M. 17, 243). — Glänzende, trikline (Lang, M. 17, 238) Körner (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in Aether. — 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + HCl.AuCl<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O (bei 100°). Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

S. 1312, Z. 22 v. u. statt: „Acetonylarbaninat“ lies: „Acetonylcarbaninat“.

S. 1312, Z. 7 v. u. statt: „C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“.

CC-Diäthylhydantoïn C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von 2 g Diäthylcyanacetamid (S. 704) mit der Lösung von 4,6 g Brom in 30 g Kalilauge von 25% bis zum Eintritt einer Trübung (Errera, G. 26 I, 207). — Dicke, trimetrische (La Valle, G. 26 I, 208) Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 165°.

CC-Dipropylhydantoïn C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ . B. Beim Versetzen von 4 g Dipropylcyanacetamid (S. 705) mit der Lösung von 8 g Brom in 50 g Kalilauge von 25% (Errera, G. 26 I, 205). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

Methyluramidoacrylsäure C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.N(CH<sub>3</sub>).CH:CH.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Behandeln der absolut-alkoholischen Lösung von Methyluracilcarbonsäureäthylester (Spl. zu Bd. I, S. 1396) mit 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Zersetzen des gebildeten, gelatinösen Niederschlages durch verdünnte Salzsäure (Müller, J. pr. [2] 56, 498).  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{Na}) \text{---} \text{CO} \end{matrix} > \text{CNa} + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} +$

$H_2O + C_6H_5OH + 2NaCl$ . — Perlmutterglänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei  $300^\circ$ .

Uramidocrotonsäure  $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1349*.

Methylenuramidocrotonsäureäthylester  $C_8H_{12}O_3N_2 = CO < \begin{matrix} NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \\ NH \text{---} CH_2 \end{matrix}$

B. Durch Erhitzen eines Gemisches aus Methylenharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1313), Acetessigsäureester (S. 237) und absolutem Alkohol auf  $120^\circ$  (BIGNELLI, *G.* 23 I, 391). — Nadelchen. Schmelzp.:  $260-261^\circ$ .

Aethylidenuramidocrotonsäureäthylester  $C_9H_{14}O_3N_2 =$

$CO < \begin{matrix} NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \\ NH \text{---} CH.CH_3 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von Acetylessigsäureester mit Acetaldehyd, Harnstoff und absolutem Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  (BIGNELLI, *G.* 23 I, 392). — Triklone (RIVA) Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $195-196^\circ$ .

Carbaminomethylenacetessigsäureäthylester  $C_8H_{12}O_4N_2 = NH_2.CO.NH.CH:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$  s. S. 667.

Acetylendiuramidocrotonsäure  $C_{12}H_{14}O_6N_4 =$

$CO < \begin{matrix} NH.C(CH_3):C.CO_2H \\ NH \text{---} CH.CH < \begin{matrix} C(CO_2H) \\ NH.CO.NH \end{matrix} > C.CH_3 \end{matrix}$  Diäthylester  $C_{16}H_{22}O_6N_4 = C_{12}H_{12}N_4O_6$

$(C_2H_5)_2$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von 13 g Acetessigsäureester (S. 237) mit 3 g Glyoxal (S. 485), 6 g Harnstoff und 10 g absolutem Alkohol (BIGNELLI, *G.* 23 I, 394). — Monokline (RIVA) Tafeln. Schmelzp.:  $139^\circ$ . Sehr leicht löslich.

Dioxalessigester-carbamid  $C_{17}H_{24}O_8N_2 = OC[N:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$ . B. Man erhitzt 2 g Harnstoff, 2 ccm Eisessig und 12 g Oxalessigester (S. 372) zum Siedepunkt und krystallisiert die nach 3 Tagen erstarrende Masse aus absolutem Alkohol um (MÜLLER, *J. pr.* [2] 55, 506; 56, 480). — Farblose Prismen. Schmelzp.:  $104^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, löslich in kalten Alkalien. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, ist gegen verdünnte, kalte Salzsäure beständig, giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung Harnstoffnitrat und mit rauchender Salpetersäure monokline Krystalle vom Schmelzp.:  $131^\circ$ . Harnstoffderivate der Dioxobernsteinsäure s. *Spl. zu Bd. I, S. 1407*.

\* Harnstoff und Aldehyde (S. 1313—1315).

Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff. Vgl.: GOLDSCHMIDT, *B.* 29, 2438; *C.* 1897 II, 736; *Ch. Z.* 21, 460; D.R.P. 97 164; *C.* 1898 II, 523; THOMS, *C.* 1897 II, 144, 145, 737.

\* Harnstoff und Ketone (S. 1315—1316).

Anhydrodiacetonharnstoff  $C_7H_{12}ON_2 = \begin{matrix} NH.CO.NH \\ (CH_3)_2.C.CH : C.CH_3 \end{matrix}$  (vgl. W. TRAUBE,

LORENZ, *B.* 32, 3160). B. Beim Kochen der wässrigen Lösung gleicher Mol.-Gew. von neutralem Diacetonaminoxalat (S. 498) und KCNO (Tr., *B.* 27, 278). — Glänzende Rhomboeder (aus Wasser). Schmelzp.:  $194^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

Trinitro-Anhydrodiacetonharnstoff  $C_7H_9O_7N_5 = C_7H_9ON_2(NO_2)_3$ . B. Durch Eintragen von 9 g Anhydrodiacetonharnstoff in ein Gemisch von 20 ccm conc. Schwefelsäure und 15 ccm rauchender Salpetersäure (Tr., *L.*, *B.* 32, 3161). — Nadeln aus Methylalkohol, die beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle abbrennen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkoholen, in Alkalien und Ammoniak mit dunkelgelber Farbe löslich. Geht beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung in eine Verbindung  $C_6H_9O_4N_3$  über. —  $C_7H_9O_7N_5Ba + 3H_2O$ . Gelblich rothe Nadeln aus Wasser, die beim Erhitzen verpuffen. — Ag-Salz. Braune Krystalle. Noch explosiver als das Ba-Salz.

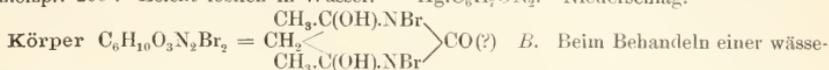
Verbindung  $C_6H_9O_4N_3$ . B. Durch längeres Kochen des Trinitroanhydrodiacetonharnstoffs mit wenig Wasser (Tr., *L.*, *B.* 32, 3162). — Schief abgeschnittene Prismen aus Wasser. Schmelzp.:  $214^\circ$ . —  $(C_6H_9O_4N_3)_2Ba + 2H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Camphylidiacetonaminharnstoff  $C_{16}H_{30}O_2N_2 = C_9H_{17}.NH.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$ . Glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $115^\circ$  (ERRERA, *G.* 23 II, 518).

Acetylacetonharnstoff  $C_6H_9ON_2 = CH_2 < \begin{matrix} C(CH_3):N \\ C(CH_3):N \end{matrix} > CO$ . B. Man versetzt eine

kalt gesättigte Lösung von 2 g Harnstoff in absolutem Alkohol mit 2 g Acetylaceton (S. 530) und 120 Tropfen Vitriolöl und lässt 8—10 Tage lang stehen (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 493). Man zersetzt das ausgeschiedene Sulfat durch  $BaCO_3$ . — Entsteht auch beim Kochen einer wässrigen Lösung von Acetylaceton-diharnstoff (s. u.) mit  $Ag_2O$  (E.). — Prismen (aus Wasser).

Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Bromwasser erzeugt einen Körper C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (s. u.). Diazobenzolchlorid erzeugt einen dunkelrothen Körper (C: 64,83%, H: 5,58%, N: 19,48%). — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>.HCl. Rechtwinklige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Wasser. — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Niederschlag.



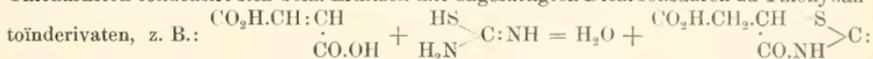
rigen Lösung von Acetylacetonharnstoff mit Bromwasser (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 499). — Krystalle. Schwärzt sich bei 143—145°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

\* Acetylacetonharnstoff C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.N:C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):N.CO.NH<sub>2</sub> (S. 1316). B. Das Hydrochlorid entsteht bei 4-tägigem Stehen einer mit 20 Tropfen conc. Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von 2 g Acetylaceton und 2 g Harnstoff in Alkohol (E., *J. pr.* [2] 48, 501). — Krystalle. Beim Erwärmen mit Natron wird Ammoniak abgespalten. — \*C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.HCl. Nadeln. Schmilzt unvollkommen bei 180°. Leicht löslich in Wasser. Ag<sub>2</sub>O zerlegt in Harnstoff und Acetylacetonharnstoff (s. o.). — C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei 3-tägigem Stehen einer mit 15 Tropfen Vitriolöl versetzten alkoholischen Lösung von 1 g Acetylaceton und 1,2 g Harnstoff (E.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 142°. Schwer löslich in Alkohol.

Carbaminomethylenacetylaceton C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.C:(CH.NH.CO.NH<sub>2</sub>).CO.CH<sub>3</sub>, s. S. 695.

\* Schwefelderivate des Harnstoffes (S. 1316—1331). Zur Nomenclatur der Thioharnstoff-Derivate vgl.: DIXON, *Soc.* 67, 565.

\* Thioharnstoff CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S = CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (S. 1316—1317). B. Beim Erhitzen von Isopersulfocycansäure (S. 725) mit conc. Schwefelsäure (CRATTAWAY, STEVENS, *Soc.* 71, 612). Durch Reduction von Isopersulfocycansäure mit Zinn und Salzsäure (CH., *St.*, *Soc.* 71, 833). — Schmelzp.: 180°. Die nach dem raschen Erhitzen und sofortigen Abkühlen eintretende Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 149° {PRÄTORIUS} ist durch die grösstentheils erfolgte Zurückverwandlung in Rhodanammonium bedingt (HANTZSCH, A. 296, 93). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 709. — Geschwindigkeit und Gleichgewicht bei der wechselseitigen Umwandlung von Thioharnstoff und Rhodanammonium durch Erhitzen: WADDELL, C. 1899 I, 558. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 785. Oxydation mit Chromsäuregemisch: DE CONINCK, *C. r.* 128, 365. Giebt mit alkalischer Alkalihypochloritlösung Stickstoff und SO<sub>2</sub> (DE C., *C. r.* 126, 907). Thioharnstoff condensirt sich beim Erhitzen mit ungesättigten Dicarbonsäuren zu Thioldantoinderivaten, z. B.:



NH; mit ungesättigten Monocarbonsäuren gelingt die Reaction nicht (ANDREASCH, M. 18, 56). Mit Brommaleinsäureäthylester entsteht Thiodyantoincarbonsäureäthylester (S. 745), mit  $\beta$ -Bromlävulinsäureester  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -Aminothiazol- $\beta$ -Essigsäureäthylester (S. 745), mit  $\beta\beta$ -Dibromlävulinsäure entsteht die Säure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CONRAD, SCHMIDT, A. 285, 203).

S. 1317, Z. 2 v. o. statt: „K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SO“ lies: „K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SO“.

S. 1317, Z. 5 v. o. statt: „Brombrenzweinsäure werden Sulfurinsäure“ lies: „Dibrombrenzweinsäure werden 2-Aminothiazolcarbonsäure(5)“.

Bestimmung von Thioharnstoff und substituirten Thioharnstoffen neben Rhodanaten durch Fällen mit AgNO<sub>3</sub> und Wägen des Ag<sub>2</sub>S: SALKOWSKI, B. 26, 2498.

\* Verbindungen mit Säuren (S. 1317). Das \*Chlorhydrat ist entgegen den Angaben von REYNOLDS und CLAU direct durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Thioharnstoffs mit HCl-Gas und Fällen mit Aether darstellbar (HANTZSCH, A. 296, 94). — Oxalsaurer Thioharnstoff. Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 716.

\* Verbindungen mit Salzen (S. 1317—1318): KURNAKOW, *Ж.* 25, 565. — PdCl<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Rothe, rhombische (MÜLLER, *Ж.* 25, 579) Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — PdSO<sub>4</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Hellgelbe, vierseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, löst sich in Vitriolöl. — PtCl<sub>2</sub>. 2CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Fleischrother, krystallinischer Niederschlag. — 2NH<sub>3</sub>. PtCl<sub>2</sub>. 2CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Glänzende Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser. — PtCl<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Gelbe, sechsseitige Prismen. Unlöslich in Alkohol. Durch H<sub>2</sub>S wird kein PtS gefällt. — PtCl<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. PtCl<sub>2</sub>. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. — PtBr<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Gelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus PtCl<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und NaBr (K.). — Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. B. Aus dem Sulfat und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (K.). Monokline (MÜLLER, *Ж.* 25, 573) Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — PtSO<sub>4</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. — Pt(CNS)<sub>2</sub>. 4CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Braungelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser.

\* Alkylderivate des Thioharnstoffs (S. 1319—1325). Durch Einwirkung von Senfölen auf Hydroxylamin bzw.  $\beta$ -Alkyldihydroxylamine entstehen Mono- bzw. Dialkyl-Oxythioharnstoffe, von welchen die ersteren unbeständige, die letzteren sehr beständige Verbindungen sind (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 117).

\* Methylthioharnstoff  $C_2H_5N_2S = NH_2.CS.NH.CH_3$  (S. 1319). B. Beim Erhitzen von Methylaminrhodanat auf 130—150° (SALKOWSKI, B. 26, 2500). —  $PtCl_4.4C_2H_5N_2S$ . Tafeln (KURNAKOW, *Ж.* 25, 581).

Methoxythioharnstoff  $C_2H_5ON_2S = CH_3.NH.CS.NH.OH$ . B. Aus festem Hydroxylamin und Methylsenfölen (S. 723) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 120). — Farblose, sechsseitige Tafeln; verpufft bei 101°. Sehr wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Wasser. Mit  $FeCl_3$  entsteht in wässriger Lösung eine schmutzviolette, in alkoholischer Lösung olivengrüne Färbung.

\* Dimethylthioharnstoff  $C_3H_8N_2S$ . a) \* *ab-(s)-Derivat*  $CS(NH.CH_3)_2$  (S. 1319). Schmelzp.: 61° (FREUND, ASBRAND, A. 285, 170). — Golddoppelsalz. Schmelzp.: 108° (Fr., A.). — Nitrosoderivat. Schmelzp.: 47°.

a-b-Dimethylthioharnstoff  $C_3H_8ON_2S = CH_3.NH.CS.N(OH).CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Methylhydroxylamin und Methylsenfölen in alkoholischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 125). — Nadeln oder dicke Krystalle. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Aether und Wasser. Die Lösung wird von  $FeCl_3$  grün gefärbt. — Silberverbindung. Farblose Nadeln. — Goldverbindung  $C_3H_8ON_2S.AuCl_2$ . Spaltet beim Lösen in heissem Wasser Goldchlorid ab unter Bildung der Verbindung  $(C_3H_8ON_2S)_2AuCl$ .

b) \* *aa-(a)-Derivat*  $NH_2.CS.N(CH_3)_2$  (S. 1319). B. Beim Erhitzen von Dimethylaminrhodanat auf 130° (SALKOWSKI, B. 26, 2504). Aus Cyandimethylamin und  $H_2S$  in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, B. 32, 1874). — Prismen. Schmelzp.: 159° (S.); 158—159° (W.).

Trimethylthioharnstoff  $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.N(CH_3)_2$ . Dicke, spitze Prismen (aus ligroinhaltigem Benzol). Schmelzp.: 87—88° (DIXON, *Soc.* 67, 557). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ .

\* Aethylthioharnstoff  $C_3H_8N_2S = NH_2.CS.NH.C_2H_5$  (S. 1320). B. Beim Erhitzen von Aethylaminrhodanat auf 130—150° (SALKOWSKI, B. 26, 2500). —  $PtCl_4.4C_3H_8N_2S$ . Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser (KURNAKOW, *Ж.* 25, 582).

Aethoxythioharnstoff  $C_3H_8ON_2S = C_2H_5.NH.CS.NH.OH$ . B. Aus festem Hydroxylamin und Aethylsenfölen (S. 724) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 109° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Verpufft beim Berühren mit einem heissen Glasstab.

\* Diäthylthioharnstoff  $C_5H_{12}N_2S$ . a) \* *ab-(s)-Derivat*  $CS(NH.C_2H_5)_2$  (S. 1320).  $PtCl_4.4C_5H_{12}N_2S$ . Gelbe, glänzende Blättchen (KURNAKOW, *Ж.* 25, 582).

s-Diäthoxythioharnstoff  $C_5H_{12}ON_2S = C_2H_5.NH.CS.N(OH).C_2H_5$ . B. Aus wasserfreiem  $\beta$ -Aethylhydroxylamin und Aethylsenfölen in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 122). — Monosymmetrische, tafelförmige Krystalle (HEDSTRÖM, *Z. Kr.* 28, 513). Schmelzp.: 81°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. In wässriger oder alkoholischer Lösung giebt  $FeCl_3$  grüne Färbung. — Silberverbindung  $C_5H_{12}N:C(SAg).N(OH).C_2H_5 + 3H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. — Goldverbindung  $C_5H_{12}ON_2S.AuCl_2$ . Farblose Nadeln.

b) \* *aa-(a)-Derivat*  $NH_2.CS.N(C_2H_5)_2$  (S. 1320). B. Aus Cyandiäthylamin und  $H_2S$  in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, B. 32, 1874). — Schmelzp.: 101—102°.

\* Triäthylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5.NH.CS.N(C_2H_5)_2$  (S. 1320). Schmelzp.: 46° (KURNAKOW, *Ж.* 25, 582). —  $PtCl_4.2C_7H_{16}N_2S$ . Gelbrothe Krystallkörner (K.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $PtCl_4.4C_7H_{16}N_2S$ . Orangerothe Krystalle.

a-Methyl-b-Aethyl-b-Oxythioharnstoff  $C_4H_{10}ON_2S = CH_3.NH.CS.N(OH).C_2H_5$ . B. Aus Aethylhydroxylamin und Methylsenfölen (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 128). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 114—116°, bei raschem Erhitzen: 122°.

a-a-Dimethyl-b-Aethylthioharnstoff  $C_5H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(CH_3)_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 37—37,5° (BILLETTER, B. 26, 1686).

S. 1320, Z. 12 v. u. statt: „ $C_4H_8N_2S^u$ “ lies: „ $C_4H_{10}N_2S^u$ “.

a-a-Dipropylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S = NH_2.CS.N(C_3H_7)_2$ . B. Aus Cyandipropylamin und  $H_2S$  in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, B. 32, 1874). — Schmelzp.: 67°.

a-a-Dipropyl-b-Aethylthioharnstoff  $C_9H_{20}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(C_3H_7)_2$ . Krystalle. Schmelzp.: 34—34,5° (BILLETTER, B. 26, 1686).

\* Butylthioharnstoff  $C_6H_{12}N_2S$ . c) \* *Mit secundärem Butyl* (S. 1321). B. Durch Einwirkung von Ammoniak auf natürliches (actives) sec.-Butylsenfölen (S. 724) (GADAMER,

Ar. 237, 97). — Monokline (SCHWANTKE) Krystalle. Schmelzp.: 136—137°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +22,85° (in 94%igem Alkohol gelöst).  $[\alpha]_D$ : +33,7° (in gesättigter, wässriger Lösung 1:104).

DIXON (Soe. 67, 559) erhielt — vermuthlich aus inactivem Butylsenföl — ein Präparat vom Schmelzp.: 127,5—128,5°.

\*a-b-Dibutylthioharnstoff  $C_9H_{20}N_2S = CS(NH.C_4H_9)_2$  (S. 1321). b) \*Discundär-butylthioharnstoff  $CS[NH.CH(CH_3)(C_2H_5)]_2$  (S. 1321).  $\beta$ ) dd-Modification. B. Entsteht durch 8—10stg. Erhitzen von d-sec.-Butylsenföl mit Wasser auf 200° (im Rohr) neben sec.-Butylamin (S. 608) (GADAMER, Ar. 237, 99). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 108—110°.  $[\alpha]_D^{17}$ : +41° (in alkoholischer Lösung).

$\gamma$ ) i-d-Modification. B. Durch Einwirkung von inactivem sec.-Butylamin (S. 608) auf d-sec.-Butylsenföl (S. 724) (G., Ar. 237, 101). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 102° bis 102,5°.  $[\alpha]_D^{17}$ : +18,53° (in alkoholischer Lösung).

\*aa-Diisoamylthioharnstoff  $C_{11}H_{24}N_2S = NH_2.CS.N(C_5H_{11})_2$  (S. 1321). B. Aus Cyandiamylamin und  $H_2S$  in alkoholischer Ammoniak (WALLACH, B. 32, 1874). — Schmelzp.: 63—64°.

a-Oxyamyl-b-Aethylthioharnstoff  $C_8H_{18}ON_2S = C_2H_5.CH(OH).CH(CH_3).NH.CS.NH.C_2H_5$ . B. Aus Aminodiäthylcarbinol (S. 650) und Aethylsenföl (S. 724) (JÄNICKE, B. 32, 1102). — Krystallmasse aus Benzol. Schmelzp.: 104—105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in  $CS_2$ .

a-Oxyhexyl-b-Aethylthioharnstoff  $C_9H_{20}ON_2S = CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.C_2H_5$ . B. Aus Diacetonalkamin (S. 650) und Aethylsenföl (S. 724) (KAHAN, B. 30, 1325). — Krystalle. Schmelzp.: 198,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Essigester und in conc. Salzsäure, schwer in Wasser. Wird bei 100° von conc. Salzsäure in  $\mu$ -Aethylhexylen- $\psi$ -Thioharnstoff (S. 742) übergeführt.

Diheptylthioharnstoff  $C_{15}H_{32}N_2S = CS(NH.C_7H_{15})_2$ . Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59° (PONZIO, G. 26 I, 327). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Aceton, Aether und Benzol.

Isoundekylthioharnstoff  $C_{13}H_{28}N_2S = NH_2.CS.NH.CH(CH_3).C_6H_{13}$ . (Vgl. S. 614.) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (PONZIO, G. 24 II, 286). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in  $CHCl_3$ . —  $4C_{12}H_{26}N_2S.PtCl_2$ . Gelbe, amorphe Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 200°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser u. s. w.

Diisoundekylthioharnstoff  $C_{23}H_{48}N_2S = CS[NH.CH(CH_3).C_9H_{19}]_2$ . Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51° (PONZIO). Schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $4C_{23}H_{48}N_2S.PtCl_2$ . Amorphes, orangefarbenes Pulver. Schmelzp.: ca. 60°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dipentadekylthioharnstoff  $C_{31}H_{64}N_2S = CS(NH.C_{15}H_{31})_2$ . Schmelzpunkt: 88,5° (JEFFREYS, Am. 22, 25).

\*Allylthioharnstoff, Thiosinamin  $C_4H_7N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH:CH_2$  (S. 1321). {Trocknes Thiosinamin absorbiert fast 2 Mol.-Gew. HCl-Gas (WILL, A. 52, 11)} unter Bildung von salzsaurem Propylenpseudothioharnstoff (S. 741). Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, Ar. 235, 437. —  $3C_4H_8N_2S + HgCl_2$  (GADAMER, Ar. 233, 646). —  $3C_4H_8N_2S + 2CuCl$ . —  $C_4H_8N_2S.CuCl$  (G.). —  $C_4H_8N_2S.2AgNO_3$ . Glänzende Nadeln (G.). —  $2C_4H_8N_2S + Hg(CN)_2$  (G.). — Pikrinsäureverbindungen (G.):  $Ag.C_4H_7N_2S + C_6H_5O_7N_3$ . Grünlichgelbe Krusten. —  $Ag.C_4H_7N_2S + C_6H_5O_7N_3 + Ag.NO_3$ . Gelbe Nadeln.

Brompropylenpseudothioharnstoff  $C_4H_7N_2BrS = \begin{matrix} CH_2Br.CH-S \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} > C.NH_2$  ist die Base der im Hptw. S. 1322, Z. 9—21 als „Bromid  $C_4H_8N_2Br_2S$ “ u. s. w. aufgeführten Verbindungen. B. Aus dem Hydrobromid (s. u.) und feuchtem Silberoxyd (MALY, Z. 1867, 44). Entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2,3-Dibrompropylenfö (S. 724) (DIXON, Soe. 69, 22). Reagiert stark alkalisch.

\*Hydrochlorid  $C_4H_7N_2BrS.HCl$ . B. Entsteht aus der Base  $C_4H_7N_2BrS$  und Salzsäure (DIXON, Soe. 69, 20). {Aus dem Hydrobromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser.}

\*Hydrobromid  $C_4H_7N_2BrS.HBr = \begin{matrix} CH_2Br.CH-S \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} > C.NH_2.HBr$ . B. {Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, Z. 1867, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen.} Schmelzp.: 140° (DIXON, Soe. 69, 19). {Löslich in Wasser und Alkohol.} Kalilauge scheidet die Base  $C_4H_7N_2BrS$  ab. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Thiosinamin zurückgebildet (GADAMER, Ar. 234, 31). Mit  $KClO_3 + HCl$  entsteht  $\beta$ -Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure (S. 733). Mit (1 Mol.-Gew.) alkoholischer Kalilauge und Methyljodid entsteht Methylbrompseudopropylthioharnstoff (S. 742). —

{ $C_4H_7N_3BrS.HBr$ }.  $PtCl_4$ . Niederschlag, aus feinen, orange glänzenden Schuppen bestehend. —  $C_4H_7N_3BrS.HBr.AuCl_3$ . Gelbrother, krystallinischer Niederschlag (G.). — Pikrat  $C_4H_7N_3BrS.C_6H_5O_7N_3$ . Blassgelbe, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (G.); 187—188° (corr.) (DIXON, *Soc.* 69, 21). Schwer löslich in siedendem Wasser.

Jodpropylenpseudothioharnstoff  $C_4H_7N_2JS = \begin{matrix} CH_2J.CH-S \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} \gg C.NH_2$  ist die Base der im Hptw. S. 1322, Z. 22—25 v. o. aufgeführten Verbindungen. B. Aus dem Hydrojodid durch Kalilauge (DIXON, *Soc.* 69, 26) oder Silberoxyd (GADAMER, *Ar.* 234, 13). — Dickes Oel. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — \* Hydrochlorid  $C_4H_7N_2JS.HCl$ . Schmelzp.: 132—133°. Außerst löslich in Wasser und Alkohol. — ( $C_4H_7N_2JS.HCl$ ) $_2.PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag. — ( $C_4H_7N_2JS.HCl$ ) $_2.AuCl_3$ . Schmelzp.: 113°. — \* Hydrojodid  $C_4H_7N_2JS.HJ$ . {Fast farblose Krystalle (MALY, *Z.* 1869, 258),} Schmelzpunkt: 132,5—133,5° (DIXON); 130,5° (unter Zersetzung) (GADAMER). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Pikrat  $C_4H_7N_2JS.C_6H_5O_7N_3$ . Orange gelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 176—177° (D., *Soc.* 69, 26); 178—179° (G.).

\* Thiosinamindicyanid (S. 1322, Z. 26 v. o.), sehr wahrscheinlich  $HN:C.NH.CS.N(C_2H_5)_2.C:NH$ . B. Am zweckmässigsten durch Leiten von Cyan in eine wässrige Lösung von Thiosinamin und sofortiges Absaugen des ausgeschiedenen Cyanids (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 445). — Zersetzt sich bei 193°, ohne zu schmelzen.

Allyloxythioharnstoff  $C_4H_9ON_2S = C_3H_5.NH.CS.NH.OH$ . B. Aus wasserfreiem Hydroxylamin und Allylsenfö (S. 725) in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 121). — Krystallschuppen. Schmelzp.: zwischen 85° und 120°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Sehr wenig beständig.

$\mu$ -Methyl-Brompropylenpseudothioharnstoff  $C_5H_9N_2BrS = \begin{matrix} CH_2Br.CH-S \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} \gg C$ .  $NH(CH_3)$ . B. Das Hydrobromid entsteht aus  $\alpha$ -Methylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1322), gelöst in Alkohol, und Brom, gelöst in  $CHCl_3$  (GADAMER, *Ar.* 233, 670; 234, 47) oder durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Dibrompropylenfö (S. 724) und Methylamin (S. 596) (DIXON, *Soc.* 69, 854). — Hydrochlorid  $C_5H_9N_2BrS.HCl$ . B. Aus dem Hydrobromid und  $AgCl$  (GADAMER). Krystalle. Schmelzp.: 120—123°. Leicht löslich in Wasser. — ( $C_5H_9N_2BrS.HCl$ ) $_2.PtCl_4$  (bei 100°). Gelbrothe Warzen. —  $C_5H_9N_2BrS.HCl.AuCl_3$ . Schmelzp.: 80°. — Hydrobromid  $C_5H_9N_2BrS.HBr$ . Krystalle. Schmelzp.: 145° bis 146°. Verdünnte Kalilauge scheidet den öligen  $\mu$ -Methyl-Brompropylenpseudothioharnstoff  $C_5H_9N_2BrS$  ab.

$\alpha$ -Allyl-b-Methyl-b-Oxythioharnstoff  $C_5H_9ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH)CH_3$ . Monosymmetrische (HEDSTRÖM, *Z. Kr.* 28, 513) Prismen. Schmelzp.: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol.  $FeCl_3$  giebt grüne Färbung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 127).

Dimethylthiosinamin,  $\alpha\alpha$ -Dimethyl-b-Allylthioharnstoff  $C_6H_{12}N_2S = N(CH_3)_2.CS.NH.C_3H_5$ . Flüssig (GADAMER, *Ar.* 233, 672). —  $C_6H_{12}N_2S.CuCl$ . Kleine Krystalle. —  $C_6H_{12}N_2S.AgNO_3$ . Nadeln. —  $C_6H_{12}N_2S.Br_2$ . Krystalle. Schmelzp.: 207,5—208°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{12}N_2S.ClBr.AuCl_3$ . Schmelzp.: 70°.

Trimethylthiosinamin  $C_7H_{14}N_2S = (CH_3)_2N.CS.N(CH_3)(C_2H_5)$ . B. Beim Erhitzen von Allylsenfö (S. 725) mit Trimethylamin (S. 599) auf 160° (G.). — Fast unlöslich in Alkohol. — Bromid  $C_7H_{14}N_2S.Br_2$ , — ( $C_7H_{14}N_2S.Br_2.HCl$ ) $_2.PtCl_4$ . Hellgelb, amorph.

\* Aethylpseudothioharnstoff  $C_6H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} \gg C.NH.C_2H_5$  (S. 1323). Pikrat  $C_6H_{12}N_2S.C_6H_5O_7N_3$ . Feine, goldgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 143° (AVENARIUS, B. 24, 263).

$\alpha$ -Allyl-b-Aethyloxythioharnstoff  $C_6H_{12}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH)C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Aethylhydroxylamin (S. 615) und Allylsenfö (S. 725) (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 127). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Aether.

$\alpha$ -Allyl-b-Propyl-b-Oxythioharnstoff  $C_7H_{14}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Propylhydroxylamin (S. 616) und Allylsenfö (S. 725) (KJELLIN, B. 30, 1893). — Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Giebt mit  $FeCl_3$  eine grünblaue Färbung.

\*  $\alpha$ -Diallylthioharnstoff  $C_7H_{12}N_2S = C_3H_5.NH.CS.NH.C_2H_5$  (S. 1323). B. Beim Kochen von Allylsenfö (S. 725) mit Barytwasser (RUNDQUIST, *Ar.* 236, 472). — Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther. —  $C_7H_{12}N_2S.2HgCl_2$ . Weisse, undeutlich krystallinische Masse.

$\alpha$ -b-Allylcampheylthioharnstoff  $C_{15}H_{24}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.C_6H_{11}$  (vgl. S. 621). Seide glänzende Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 79—80° (ERRERA, G. 23 II, 504).

Crotylthioharnstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S = NH<sub>2</sub>.CS.NH.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub> (vgl. S. 618). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem, löslich in Alkohol und Aether (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 264).

a b-Dicamphelythioharnstoff C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S = CS(NH.C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> (vgl. S. 621). Warzen (aus Ligroin). Schmelzp.: 108—109° (ERRERA). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

\* Aethylenthioharnstoff C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S =  $\begin{array}{c} \text{N-CH}_2 \\ \text{C.SH} \quad | \\ \text{NH.CH}_2 \end{array}$  (S. 1323, Z. 13 v. u.). Lässt sich

durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder conc. Schwefelsäure nicht in einen Pseudoharnstoff überführen (SCHACHT, *Ar.* 235, 441). — Metallsalzverbindungen (SCH.): (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Hg(CN)<sub>2</sub>. Glänzende, farblose Krystalle. — (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Glasartige, fast weisse Masse, durch CuCl<sub>2</sub> erhalten. — (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>.AgCl. Glänzende, silberweisse Nadeln. — (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.AuCl. Glänzende, farblose Nadeln, durch AuCl<sub>3</sub> erhalten.

Chlormethylat C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.CH<sub>2</sub>Cl. Rhombische, luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 92°. Gibt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat, Schmelzp.: 180°. — (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S).CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Kleine, rothe Krystalle. Schmelzp.: 178°. — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.CH<sub>3</sub>Cl.AuCl<sub>3</sub>. Feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 194° (SCHACHT).

Jodmethylat C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.CH<sub>3</sub>J. Wasserhelle, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform (SCH.).

Chloräthylat C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Kleine, rechteckige Krystalle. Schmelzp.: 174°. — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl.AuCl<sub>3</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 142° (SCH.).

Jodäthylat C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Krystalle. Schmelzp.: ungefähr 157° (SCH.).

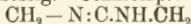
Verbindung mit Aethylenchlorid (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. (AuCl<sub>3</sub>). Amorpher Niederschlag. — (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Amorpher, brauner Niederschlag (SCH.).

Verbindung mit Aethylenbromid (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Braune Nadeln (SCH.).

\* Aethylenpseudothioharnstoff C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} > \text{C:NH}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} > \text{C.NH}_2$

(S. 1323, Z 5 v. u.). Vgl.: GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2832. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die Benzolsuspension entstehen  $\mu$ -Phenylthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1292 u. Spl. dazu) und Nitroäthylpseudothioharnstoff (s. u.).

Nitroäthylpseudothioharnstoff C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Benzol fein vertheilten Aethylenpseudothioharnstoff, neben  $\mu$ -Phenylthiazolin (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2834). — Gelbliche Nadeln aus 15 bis 20 Thln. siedendem Eisessig. Schmelzp.: 203—204° unter Aufschäumen.



Base C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S =  $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH.C:N.CH}_2 \end{array}$  (?). *B.* Beim Eintröpfeln von CSCL<sub>2</sub>, unter

Kühlung und Umschütteln, in die Lösung von 10 g Aethylendiamin (S. 625) in 200 g CHCl<sub>3</sub> (JAFFÉ, KÜHN, *B.* 27, 1664). Die ausgeschiedene Masse wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. — Scheidet sich bei langsamem Krystallisiren (aus Wasser) in Prismen aus, die bei 218—220° unter Verkohlung schmelzen. Bei schnellem Krystallisiren entstehen Nadeln, die bei 227° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Bromwasser + HBr das Hydrobromid der Base C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (s. u.). — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.SHCl. Blättchen. Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol. — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S.HgCl<sub>2</sub>. Krystallpulver (aus Alkohol). — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S.2HgCl<sub>2</sub>. Niederschlag. — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S.HNO<sub>3</sub>. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246—247° (unter Zersetzung). — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nadeln. Schmelzp.: 230° bis 231°. — Pikrat C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230°.

Base C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintröpfeln von Bromwasser in die Lösung der Base C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S (s. o.) in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), versetzt mit 50 ccm Wasser (JAFFÉ, KÜHN, *B.* 27, 1664). — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.HBr. Nadeln (aus 3 ccm absolutem Alkohol + 50 ccm absolutem Aether). Aeusserst löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge.

\* Propylenpseudothioharnstoff C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{S} \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} > \text{C:NH}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH.S} \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} > \text{C}$ .

NH<sub>2</sub> (S. 1324). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Benzollösung entstehen Methyl- $\mu$ -Phenylthiazolin (Hptw. Bd. II, S. 1293 u. Spl. dazu) und Nitropropylenpseudothioharnstoff (S. 742) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 2835). Pharmakologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* 235, 437.

N-Alkyl-Derivate s. Aethylpseudothiosinamin u. s. w. Hptw. Bd. I, S. 1323 u. Spl. I, S. 740.



$\beta$ -Diamylsulfonpropylthioharnstoff C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = NH<sub>2</sub>.CS.NH.CH<sub>2</sub>.C(SO<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in den meisten Solventien, schwer in Wasser und Ligroin (P., F.).

Di- $\beta$ -Diamylsulfonpropylthioharnstoff C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub> = CS[NH.CH<sub>2</sub>.C(SO<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen Solventien (P., F.).

Thioharnstoffderivate mit Säureradicalen.

Isovalerylthioharnstoff C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S = NH<sub>2</sub>.CS.NH.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus rohem Isovalerylrhodanid (erhalten durch Kochen von Isovalerylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459) mit Rhodanblei und Benzol) und alkoholischem Ammoniak (DIXON, Soc. 67, 1045). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

\* Thioharnstoffderivate mit Säureresten (S. 1326—1330).

\* Isothioallophansäureester, Carboxyäthylthioharnstoff C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S = NH<sub>2</sub>.CS.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 1326). B. Aus Rhodanameisensäureester (S. 689) und alkoholischem Ammoniak (DORAN, Soc. 69, 331). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und CS<sub>2</sub>.

a-b-Carboxyäthylmethylthioharnstoff C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S = NH(CH<sub>3</sub>).CS.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Rhodanameisensäureester (S. 689) und Methylamin (S. 596) (D., Soc. 69, 330). — Lange Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 119—120°. Schwer löslich in Ligroin.

a-b-Carboxyäthyläthylthioharnstoff C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S = NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CS.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Analog dem Carboxyäthylmethylthioharnstoff (s. o.) (D.). — Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, CHCl<sub>3</sub> und Aether.

a-b-Carboxyäthylisobutylthioharnstoff C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.NH.CS.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 53—54° (D.). Sehr leicht löslich in Aether u. s. w., ausser in Ligroin.

\* Thiobiuret C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>S + H<sub>2</sub>O = NH<sub>2</sub>.CO.NH.CS.NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (S. 1326). Schema zur Bezifferung von Derivaten: NH<sub>2</sub>.CO.NH.CS.NH<sub>2</sub> (DIXON, Soc. 75, 392).

Guanylthioharnstoff, Thiodicyandiamin NH<sub>2</sub>.CS.NH.C(NH).NH<sub>2</sub> s. Hptw. Bd. I, S. 1441.

\* Glykolythioharnstoff, Thiohydantoin C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>S = HN:C  $\begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{S-CH}_2 \end{matrix}$  (S. 1327).

B. Durch Einwirkung von KCNS in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Chloracetyl-derivate des Harnstoffs (S. 732), Methyl- und Phenyl-Harnstoffs als Spaltungsproduct der intermediär gebildeten Isorhodanacetylharnstoffe (FRIEDRICH, Ar. 237, 313 ff.). Salzsäures Thiohydantoin entsteht auch beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure + Wasser (DIXON, Soc. 63, 816): 2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S + CHCl<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SO.HCl + CN.NH<sub>2</sub> + HCl + H<sub>2</sub>O + S. — Brom wirkt auf Thiohydantoin nicht substituierend (vgl. MULDER, B. 8, 1263 und KRAMPS, B. 13, 789), sondern wird addirt (ANDREASCH, M. 18, 89).

\* Isothiohydantoin (S. 1327); Synonym: Thiourantoin, vgl.: DIXON, Soc. 71, 637.

Die im Hptw. Bd. I, S. 1327 Z. 2 v. u. als Dibromthiohydantoin C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SO aufgeführte Verbindung ist

Thiohydantoinäthylbromid C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S = NH:C  $\begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \text{S(Br}_2\text{).CH}_2 \end{matrix}$  B. Durch Einwirkung

von Brom auf Thiohydantoin in Eisessiglösung (ANDREASCH, M. 18, 89). — Weisses, schweres Krystallpulver aus Alkohol durch Aether. Sehr wenig löslich in Aether, leicht in Wasser und heissem Alkohol. Verliert alles Halogen durch AgNO<sub>3</sub>. Spaltet bei der Oxydation den Schwefel theils als solchen, theils als Schwefelsäure ab. Zersetzt sich bei 182°.

Monosubstituirte Thiohydantoinne  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-S} \\ \text{CO.NH} \end{matrix} > \text{C:N.R}$  entstehen durch Erhitzen von Rhodanblei unter Zusatz von Sand mit einem  $\alpha$ -halogenirten Säure-Chlorid oder Bromid in Toluollösung und Behandlung des entstandenen Acylthiocarbimids mit primären oder secundären Aminen: CH<sub>2</sub>Cl.CO.NCS + R.NH<sub>2</sub> = HCl +  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-S} \\ \text{CO.NH} \end{matrix} > \text{C:NR}$  (DIXON, P. Ch. S. 1897, 6).

S. 1328, Z. 14 v. u. statt: „C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sup>4</sup>“ lies: „C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>SO<sup>4</sup>“.

S. 1328, Z. 9 v. u. statt: „C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(NO)O<sup>4</sup>“ lies: „C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(NO)SO<sup>4</sup>“.

**N-Aethylthiohydantoin**  $C_5H_9ON_2S = \begin{matrix} CH_2 & S \\ & | \\ & CO.NH \end{matrix} > C:N.C_2H_5$ . *B.* Man erwärmt je 1 Mol.-Gew. Aethylthioharnstoff (S. 738) und Chloressigsäure (S. 167) in Wasser gelöst, und engt nach dem Neutralisiren mit  $NH_3$  ein (ANDREASCH, *B.* 31, 137; *C.* 1899 II, 804). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_5H_9ON_2S.C_6H_5O_7N_3$ . Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 157° und Zersetzung.

**N- $\nu$ -Diäthylthiohydantoin**  $C_7H_{12}ON_2S = \begin{matrix} CH_2 & S \\ & | \\ & CO.N(C_2H_5) \end{matrix} > C:N.C_2H_5$ . *B.* Aus Chloroessigsäure (S. 167) und Diäthylthioharnstoff (S. 738) (*A.*, *B.* 31, 137; *C.* 1899 II, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Sehr leicht löslich.

**Methyläthylthiohydantoin**  $C_6H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_2 & S & C_2:N(C_2H_5) \\ & | & \\ & CO.(C_2H_5)N \end{matrix}$  oder =  $CH_2-S-C:NC_2H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (S. 167) und  $CO.(CH_3)N$  ab-Methyläthylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1320) in wässriger Lösung (*A.*). — Nadeln. Schmelzp.: 44°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton.

**Methylallylthiohydantoin**  $C_7H_{10}ON_2S$ . *B.* Aus Chloressigsäure und ab-Methylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1322) (je 1 Mol.-Gew.) beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (*A.*, *C.* 1899 II, 804). — Öl.

**Aethylallylthiohydantoin**  $C_8H_{12}ON_2S$ . *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und ab-Aethylallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1323) in alkoholischer Lösung (*A.*, *C.* 1899 II, 805). — Öl.

**\* C-Methylthiohydantoin**  $C_4H_6ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH-S \\ & | \\ & CO.NH \end{matrix} > C:NH$  (*S.* 1329, *Z.* 13 c. o.). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von Thioharnstoff (S. 737) mit  $\alpha$ -Brompropionsäure (S. 173) und Alkohol (DIXON, *Soe.* 63, 818). Thioharnstoff und Brompropionsäureester werden in alkoholischer Lösung unter Rückfluss gekocht (ANDREASCH, *M.* 18, 91). — Dünne, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Bei längerem Kochen mit Barytwasser erfolgt Spaltung in  $CO_2$ , Ammoniak und  $\alpha$ -Thiomilchsäure (S. 457). —  $C_4H_6ON_2S.HBr$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**C-Methylthiohydantoinärbromid**  $C_4H_6ON_2Br_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S(Br) \\ & | \\ & CO-NH \end{matrix} > C:NH$ . *B.* Aus C-Methylthiohydantoin und Brom in Eisessiglösung (*A.*, *M.* 18, 91). — Weisses Krystallmehl. Unlöslich in Aether. Schmelzp.: 176—177°. Verliert alles Halogen durch  $AgNO_3$  oder  $SO_2$ .

**C-Methyl-N-Aethylthiohydantoin**  $C_6H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH-S \\ & | \\ & CO.NH \end{matrix} > C:NC_2H_5$ . *B.* Je 1 Mol.-Gew. Aethylthioharnstoff (S. 738) und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (S. 173) werden in alkoholischer Lösung erwärmt (*A.*, *C.* 1899 II, 804). — Öl.

**2-Methyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin**  $C_5H_8ON_2S = CH_3N:C < \begin{matrix} S \\ | \\ NH.CO \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Methylthioharnstoff (S. 738) mit  $\beta$ -Jodpropionsäure (S. 179) und Essigsäureanhydrid (LANOLET, Privatmittheilung). Man zerlegt (das Hydrojodid durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Aether. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether. —  $C_5H_8ON_2S.HCl$ . Feine Nadeln. —  $C_5H_8ON_2S.HJ$ . Breite Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Eisessig.

**2-Allyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin**  $C_7H_{10}ON_2S = C_3H_5N:C < \begin{matrix} S \\ | \\ NH.CO \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Allylthioharnstoff (S. 739) mit  $\beta$ -Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (L.). — Glänzende Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 129° (unter Zersetzung). —  $C_7H_{10}ON_2S.HCl$ . Nadeln. —  $C_7H_{10}ON_2S.HJ$ . Nadeln (aus Alkohol).

**2-Acetyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin**  $C_6H_8O_2N_2S = C_2H_3O.N:C < \begin{matrix} S \\ | \\ NH.CO \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Acetylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1325) mit  $\beta$ -Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (L.). Man zerlegt das mit Alkohol übergossene, gepulverte Hydrojodid durch Ammoniak. — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 195° (unter Zersetzung). Sehr wenig

löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Wird von Alkali in  $CO_2$ , Ammoniak, Essigsäure und  $\beta$ -Thiomilchsäure (S. 458), von Säuren in Ammoniak, Essigsäure und Sinapropionsäure (Hptw. Bd. I, S. 1260) zerlegt. —  $C_6H_5O_2N_2S.HCl$ . Nadeln. —  $C_6H_5O_2N_2S.HJ$ . Blätter. Schwer löslich in Eisessig. —  $C_6H_5O_2N_2S.HNO_3$ . Seideglänzende Nadeln.

$\alpha$ -Methyl- $\mu$ -Aminothiazol- $\beta$ -Essigsäure  $C_6H_5O_2N_2S = NH_2.C \begin{matrix} \swarrow N.C(CH_3) \\ \searrow S.C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$

(bei 100°). *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff (S. 737) und 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Bromlävulinsäure (Hptw. Bd. I, S. 600), zerrieben mit wenig Wasser (CONRAD, SCHMIDT, *A.* 285, 207). Man neutralisirt nach 24 Stdn. mit  $NaHCO_3$ . — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 259—260° (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkalien, kaum in kaltem Wasser, schwer in Alkohol u. s. w. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. —  $C_6H_5O_2N_2S.HCl$ . Täfelchen. — Baryumsalz. Amorph.

Aethylester  $C_6H_{13}O_2N_2S = C_6H_7N_2SO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Stehen einer conc. alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Bromlävulinsäureäthylester mit einer conc. wässrigen Thioharnstofflösung (C., SCH., *A.* 285, 208). Man neutralisirt mit Ammoniak. — Pyramidenförmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Salzsäure. —  $(C_6H_{12}O_2N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Krystalle.

Säure  $C_7H_{10}O_2N_4S_2 = NH.C \begin{matrix} \swarrow S.CH_2 \\ \searrow N.C.CH[S.C(NH).NH_2].CH_2.CO_2H \end{matrix}$  (bei 100°). *B.* Das

Hydrobromid entsteht bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol.-Gew.  $\beta\delta$ -Dibromlävulinsäure (S. 241) mit 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff (S. 737) + wenig Wasser (C., SCH., *A.* 285, 210). — Krystallpulver. Schmelzp.: 175—176° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Thiohydantoïncarbonsäure  $C_4H_4O_3N_2S = NH.C.S.CH.CO_2H$  . Aethylester  $NH.CO$

$C_6H_8O_3N_2S = C_4H_3N_2SO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. conc. wässriger Thioharnstofflösung (S. 737) in 1 Mol.-Gew. Brommalonsäureäthylester (S. 282) (C., SCH., *A.* 285, 203). Man lässt 24 Stunden stehen. — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: ca. 175° (unter Gasentwicklung). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelblau gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in  $CO_2$ , Alkohol und Thiohydantoïn (S. 743).

Thiohydantoïnessigsäure  $C_5H_6O_3N_2S = NH.C.S.CH.CH_2.CO_2H$  . *B.* Bei gelindem,

kurzem Erwärmen eines innigen Gemenges aus 5 g Thioharnstoff (S. 737) und 12,9 g Monobrombernsteinsäure (S. 286) (TAMBACH, *A.* 280, 235). Bei 2-stdg. Erhitzen auf 105°, in Fläschchen, von 5 g Maleïnsäure oder Fumarsäure (S. 321, 323) mit 3,3 g Thioharnstoff und 3—4 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 16, 790). Man vermischt 2 g Thioäpfelsäure (S. 460), gelöst in wenig Wasser, mit Cyanamid (dargestellt durch Entschwefeln von 3 g Thioharnstoff mittels  $HgO$ ) (A.). Aus Dehydrothiohydantoïnessigsäure (s. u.) durch Reduction mit Natriumamalgam (A., *M.* 18, 81). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 210°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 200 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Dioxythiazollessigsäure (s. u.), und beim Kochen mit überschüssigem  $Ba(OH)_2$  Thioäpfelsäure. Zerfällt bei der Oxydation mit Baryumchlorat und Salzsäure in Harnstoff und Sulfobernsteinsäure (S. 463). —  $NH_4.C_5H_6O_3N_2S + H_2O$ . Glänzende, trikline (FOCK, *A.* 280, 237) Prismen. Verliert bei 150° alles Ammoniak. —  $Na.C_5H_5O_3N_2S + 3H_2O$ . Krystalle. —  $Pb(C_5H_6O_3N_2S)_2$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Nadelchen bestehend. —  $(C_5H_6O_3N_2S.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Schwach gelbe Blättchen. Wird von Wasser zerlegt.

Dioxythiazollessigsäure  $C_6H_5O_4NS = CO.S.CH.CH_2.CO_2H$  . *B.* Bei 2-stdg. Kochen  $NH.CO$

von Thiohydantoïnessigsäure (s. o.) mit mässig verdünnter Salzsäure (TAMBACH, *A.* 280, 241). — Monokline (FOCK, *A.* 280, 242) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 168,5—169°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Thiohydantoïn- $\alpha$ -Propionsäure  $C_6H_8O_3N_2S = NH.C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H$  . *B.* Citra-

consäure (S. 325) und Thioharnstoff (S. 737) werden etwa 1 Stunde lang auf 110—120° erhitzt. Statt Citraconsäure kann auch deren Anhydrid verwendet werden. Entsteht auch aus Sulphydrylbrenzweinsäure (S. 460) und Cyanamid (Hptw. Bd. I, S. 1435) (ANDREASCH, *M.* 18, 56; vgl. PIKE, *B.* 6, 1106). — Schmelzp.: 224—225°. Hat saure sowohl, als auch basische Eigenschaften. Wird durch Aetzbaryt in Cyanamid und Sulphydryl-

brenzweinsäure gespalten. Wird in salzsaurer Lösung durch Baryumchlorat zu Harnstoff und Sulfobrenzweinsäure (S. 463) oxydirt. —  $(C_6H_7O_3N_2S)_2$ . Ba. Amorpher, weisser Niederschlag. — Basisches Kupfersalz  $C_6H_7O_3N_2S.CuOH$ . Aus dem Ba-Salz mit Kupferacetat. —  $C_6H_8O_3N_2S.HCl$ .

Dimethylthiohydantoin- $\alpha$ -Propionsäure  $C_8H_{12}O_3N_2S = \begin{matrix} CH_3.N:C.S.CH.CH(CH_3). \\ CH_3.N \quad CO \end{matrix}$   
( $CO_2H$ ). B. Aus Citraconsäure und Dimethylthioharnstoff (S. 738) bei 110–130° (A., M. 18, 70). —  $(C_8H_{11}O_3N_2S)_2$ . Ba.

Allylthiohydantoin- $\alpha$ -Propionsäure  $C_9H_{12}O_3N_2S = \begin{matrix} NH:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ C_3H_5.N-CH \end{matrix}$   
oder  $C_3H_5.N:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H$   
NH.CO . B. Aus Citraconsäure und Allylthioharnstoff (S. 739) bei 120–130° (A., M. 18, 71). —  $(C_9H_{11}O_3N_2S)_2$ . Ba.

Dehydrothiohydantoinessigsäure  $C_8H_4O_3N_2S = \begin{matrix} NH:C.S.C:CH.CO_2H \\ NH.CO \end{matrix}$  . B. Aus Brommaleinsäure (S. 324) und Thioharnstoff in wässriger Lösung in der Kälte (A., M. 18, 78). — Krystalle aus siedendem Wasser oder siedendem Alkohol. Bräunt sich bei 200° und färbt sich bei 230–240° ganz dunkel, ohne zu schmelzen. Wird durch Natriumamalgam unter Bildung von Thiohydantoinessigsäure (s. o.) und Thioäpfelsäure (S. 460) reducirt.

Thioharnstoff und Ketone:

Anhydrodiacetonthiocarbamid  $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix} (CH_3)_2C.NH \\ CH \\ CH_3.C.NH \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (CH_3)_2C.NH \\ CH \\ CH_3.C.NH \end{matrix}} \right\} CS$ . B. Man vermischt die siedenden alkoholischen Lösungen gleicher Mol.-Gew. Diacetonamin-Dioxalat (S. 498) und KCNS, filtrirt, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand allmählich auf 130° (W. TRAUBE, B. 27, 279). — Nadeln (aus verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 249° (unter Bräunung). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Diacetonallylthioharnstoff  $C_{10}H_{18}ON_2S = C_5H_9.NH.C(SH):N.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ . B. Aus Diacetonamin (S. 498) und Allylseuföl (S. 725) (TRAUBE, LORENZ, B. 32, 3159). — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in Aether, kaltem Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen für sich oder in angesäuertem Wasser in Trimethyl-N-Allyldihydropyrimidylmercaptan  $C_{10}H_{16}N_2S$  (Spl. zu Bd. IV, S. 530) über.

Acetylacetonthioharnstoff  $C_6H_8N_2S = CH_2 < \begin{matrix} C(CH_3):N \\ C(CH_3):N \end{matrix} > CS$ . B. Bei 3-tägigem Stehen einer mit 100 Tropfen conc. Salzsäure versetzten Lösung von 1 g Acetylaceton (S. 530) und 1,5 g Thioharnstoff (S. 737) in möglichst wenig absolutem Alkohol (EVANS, J. pr. [2] 48, 503). Man zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch alkoholisches Ammoniak. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. —  $C_6H_8N_2S.HCl$ . Feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ag_2C_6H_7N_2S + AgNO_3 + HNO_3$ . Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak.

Dithiourimidoacetylaceton  $C_7H_{12}N_4S_2 = CH_2 < \begin{matrix} C(CH_3):N.CS.NH_2 \\ C(CH_3):N.CS.NH_2 \end{matrix} >$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 3-tägigem Stehen einer mit 12 Tropfen conc. Salzsäure versetzten Lösung von 1 g Acetylaceton und 1 g Thioharnstoff in absolutem Alkohol (E., J. pr. [2] 48, 506). —  $C_7H_{12}N_4S_2.HCl$ . Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 219° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

S. 1331, Z. 10 v. u. statt: „H. 19, 424“ lies: „G. 19, 424“.

\*Aethylselenharnstoff  $C_3H_6N_2Se = \begin{matrix} CH_2-Se \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$  (S. 1331). Pikrat  $C_8H_6N_2Se$ .  $C_6H_5O_3N_2S$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (BARINGER, B. 23, 1004).

\*Verbindungen  $C_4H_8N_2Se$ . a) \* $\beta$ -Propylenpseudoselenharnstoff  $CH_3.CH-Se > C:NH$  (S. 1331). Pikrat  $C_4H_8N_2Se.C_6H_5O_3N_2S$ . Krystalle. Schmelzp.: 100° (unter Zersetzung) (B., B. 23, 1004).

b) \* $\gamma$ -Propylenpseudoselenharnstoff, Trimethylenpseudoselenharnstoff  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2-Se \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$  (S. 1332). Pikrat  $C_4H_8N_2Se.C_6H_5O_3N_2S$ . Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 50–53° (B., B. 23, 1004). Leicht löslich in Wasser.

\* Harnsäure, 2,6,8-Trioxypurin  $C_5H_4O_3N_4 = CO \begin{matrix} \text{NH.CO.C.NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \quad \text{C.NH} \end{matrix} CO$  (S. 1332

bis 1335). Ueber Purin — die Stammsubstanz der Harnsäure und ihrer Derivate — s. *Hptw. Bd. IV*, S. 1247 u. *Spl. duzu*. Geschichte der Harnsäure und ihrer Derivate: E. FISCHER, *B. 32*, 435.

V. Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 St. pro Kilogramm Körpergewicht: 0,009 g (PLATT, *C. 1897 II*, 75). Nach Einnahme von salicylsaurem Natrium (BORLAND, *J. 1896*, 748), mehr noch nach Einnahme von Kalbsthymus (WEINTRAUD, *J. Th. 1895*, 482; UMBER, *J. Th. 1896*, 749) steigt der Harnsäuregehalt des Harnes. Vorkommen im Hundeharn: SOLOMIN, *H. 23*, 497. Ueber das Vorkommen im Blute s. PETREN, *A. Pth. 41*, 265. — B. Beim Erhitzen von Pseudoharnsäure (S. 752) mit Oxalsäure (FISCHER, *ACH. B. 28*, 2474). Wird leichter erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von 1 Thl. Pseudoharnsäure mit 500 Thln. Salzsäure (von 20%) (FISCHER, *B. 30*, 560; D.R.P. 94283; *C. 1898 I*, 229). Beim Erhitzen auf  $120^\circ$  von 1 Thl. 2,6-Dichlor-8-Oxypurin (Hptw. Bd. IV, S. 1248) mit 50 Thln. Salzsäure (D: 1,19) (F., A., *B. 30*, 2211). Durch Oxydation von Hypoxanthin (Hptw. Bd. III, S. 967), Adenin (Hptw. Bd. IV, S. 1318) und Guanin (Hptw. Bd. III, S. 965) mittels Luftsauerstoff bei Gegenwart von Extracten der Leber und Milz (SPITZER, *C. 1899 II*, 214).

Liefert mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte Uroxsanzöl (S. 753). Das Kaliumsalz wird von Phosphoroxchlorid bei  $160-170^\circ$  in 2,6-Dichlor-8-Oxypurin übergeführt (F., A., *B. 30*, 2209). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit frisch bereiteter Schwefelammoniumlösung auf  $160^\circ$  entsteht Thiouramil (S. 768), beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit gelber Schwefelammoniumlösung und Erwärmen des erhaltenen Productes mit verdünnter Salpetersäure entsteht dagegen Azurilsäure (S. 753). Beim Kochen der Harnsäure in alkoholischer Lösung mit Chloroform entstehen Xanthin (?) und Hypoxanthin (?) (SUNDBIK, *H. 23*, 476). Harnsäure vereinigt sich mit Formaldehyd in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Am beständigsten und besten krystallisirt ist jedoch die Verbindung  $C_5H_4O_3N_4 + 2CH_2O$  (s. unten: Diformaldehydharnsäure) (WEBER, POTT, TOLLENS, *B. 30*, 2514).

\* Reactionen auf Harnsäure (S. 1333). Die Murexidreaction erhält man auch, wenn man Harnsäure mit Jod (oder Jodsäure, Brom oder Chlorwasser) behandelt und die Lösung, welche dann Alloxan, Harnstoff und HJ (HBr) enthält, eindampft. (Durch HJ (HBr) wird hierbei Alloxan zu Alloxantin reducirt, während der Harnstoff das nothwendige Ammoniak liefert) (VITALI, *C. 1898 I*, 665). Historisches über die Murexidreaction vgl.: FISCHER, *B. 30*, 2236 Anm.

\* Quantitative Bestimmung (S. 1334). Zur Bestimmung durch Fällung als Ammonsalz und darauffolgende Titration mit Kaliumpermanganat (Methode von HORKINS) vgl.: CAZÉ, *J. Th. 1895*, 80; FOLIN, *H. 24*, 224; 25, 64; v. RITTER, *J. Th. 1895*, 87; *H. 24*, 410. Bestimmung im Harn durch folgeweise Fällung mit Kupferlösung und Titration des Niederschlages mit Chamäleon: MALLET, *C. 1899 I*, 906. Man kocht mit FEHLING'Scher Lösung und bestimmt das gefällte  $Cu_2O$  (1 g Harnsäure = 0,8026 g Kupfer) (RIEGLER, *Fr. 35*, 31). Man löst die Harnsäure in einem mässigen Ueberschuss von Normalkalilauge, giebt überschüssige  $\frac{1}{30}$  normale Jodlösung (Jod in KJ) hinzu, lässt  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen, säuert dann mit Salzsäure schwach an und titirt das gefällte, überschüssige Jod durch  $\frac{1}{30}$  normale  $Na_2S_2O_3$ -Lösung (KREIDL, *M. 14*, 110). 1 Mol.-Gew. Harnsäure verbraucht 2,3 Atome Jod (1 ccm der Jodlösung hält 0,00418 g Jod = 0,00237 g Harnsäure). Verfahren von SMIDOWITSCH: *J. Th. 1895*, 86. Quantitative Bestimmung durch Titration mit Piperidinlösung: TUNNICLIFFE, ROSENHEIM, *C. 1897 II*, 987. Schnellbestimmung im Urin: BARTLEY, *C. 1897 II*, 644.

\* Trennung der Harnsäure von Guanin und Xanthin (S. 1334): HORBACZEWSKI, *H. 18*, 344. Man löst das Gemisch in genügend viel Vitriolöl und verdünnt dann mit dem 4-fachen Volumen Wasser, wodurch nur Harnsäure ausfällt.

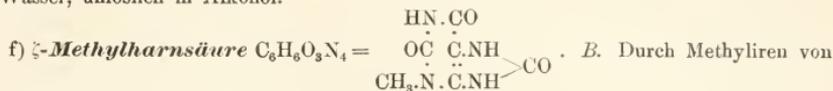
Verbindungen von Harnsäure mit Formaldehyd.

Oxymethylenharnsäure (Monoformaldehydharnsäure)  $C_5H_6O_4N_4 + H_2O = C_5H_3N_4O_3(CH_2.OH) + H_2O$ . B. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Alkalisalze der Harnsäure in wässriger Lösung (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 102158, *C. 1899 I*, 1261). — Prismen oder Nadelchen aus Wasser. Zersetzt sich von  $320^\circ$  ab. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Liefert bei der Reduction Methylharnsäure. Beim Kochen mit Wasser wird Formaldehyd abgespalten und Harnsäure regenerirt. Giebt mit Salpetersäure oder Chlorwasser stark die Murexidprobe. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

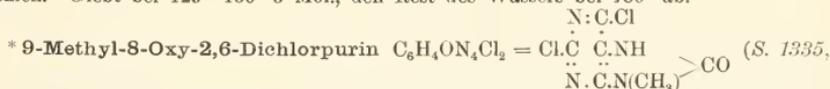
Diformaldehydharnsäure  $C_5H_6O_5N_4 = C_5H_4O_3N_4.2CH_2O$ . B. Beim Eintragen von Harnsäure in 40% ige Formaldehydlösung unter Erwärmen auf  $100-110^\circ$ , neben einer



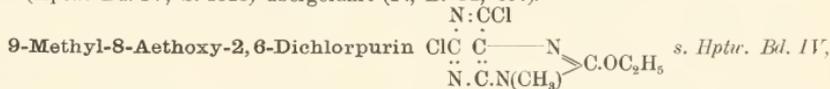
xanthin umgewandelt. Liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl in alkalischer Lösung Tetramethylharnsäure. Geht durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  partiell in  $\zeta$ -Methylharnsäure über (F., A.). — K-Salz. Mikroskopische Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



harnsaurem Kalium in essigsaurer Lösung bei  $100^\circ$  (E. FISCHER, *ACH. B.* 32, 2726). Durch Erhitzen von  $\delta$ -Methylharnsäure mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  (F., A.). Beim Erwärmen des 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurins mit Salzsäure (neben  $\delta$ -Methylharnsäure (F., A.). — Mikroskopische kurze Prismen oder rechteckige Tafeln aus Wasser, die 1 Mol.  $H_2O$  enthalten, das sie bei  $150^\circ$  abgeben. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 600 Thln. siedendem Wasser. Gibt die Murexidreaction sehr stark. Reducirt ammoniakalische Ag-Lösung. Mit Harnsäure krystallisirt die  $\zeta$ -Methylharnsäure aus Wasser gemeinschaftlich in einheitlich aussehenden Formen, die  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $H_2O$  enthalten (Trennung durch die K-Salze). Bei der Oxydation mit  $KClO_3 + HCl$  entsteht Methylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400), bei Anwendung von  $KMnO_4$ , bezw. von  $PbO_2$  in essigsaurer Lösung  $\alpha$ -Methylallantoin (S. 758). Die Methylirung ergibt in alkalischer Lösung bei  $0$ — $20^\circ$  Hydroxycafein (Hptw. Bd. III, S. 961) und 1,3-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) bei  $35$ — $40^\circ$  viel Hydroxycafein und etwas Tetramethylharnsäure, bei noch höherer Temperatur Tetramethylharnsäure (S. 751). Geht beim 5—6-stdg. Erhitzen mit  $POCl_3$  auf  $130^\circ$  in 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin über (Unterschied von der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Methylharnsäure). Geht durch längeres Erhitzen der alkalischen Lösung in  $\delta$ -Methylharnsäure über. Kann über 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin und 3-Methylchlorxanthin in  $\alpha$ -Methylharnsäure (s. o.) übergeführt werden. — Salze: Saures Na-Salz  $C_6H_5O_3N_4Na + 4H_2O$ . Gallertartiger Niederschlag, der sich allmählich in Aggregate feiner Nadelchen umwandelt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — K-Salz (wahrscheinlich Dikaliumsalz). Glänzende, asbestartige, wasserhaltige Nadelchen, die sich oberhalb  $130^\circ$  zersetzen. — Saures Ca-Salz  $(C_6H_5O_3N_4)_2Ca + 2H_2O$ . Nadeln aus ca. 400 Thln. heissem Wasser. Wird bei  $180^\circ$  wasserfrei. — Saures Ba-Salz  $(C_6H_5O_3N_4)_2Ba + 4H_2O$ . Nadelchen oder Prismen. Gibt bei  $125$ — $130^\circ$  3 Mol., den Rest des Wassers bei  $180^\circ$  ab.

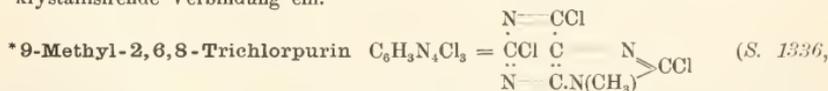


Z. 10 v. u.). B. Beim Eindampfen von 9-Methyltrichlorpurin (s. u.) mit 20% iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 30, 2224, Anm.). Durch Erhitzen von 3,9-Dimethylharnsäure (s. u.) mit  $POCl_3 + PCl_5$  auf  $145$ — $155^\circ$  (F., B. 32, 270). Neben einer krystallinischen, bei  $297$ — $300,5^\circ$  (corr.) schmelzenden Verbindung, beim Erhitzen von 9-Methyltrichlorpurin mit Normalkali bis zum Sieden. Beim Erwärmen von 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249) mit conc. Salzsäure (F., B. 30, 1853). — Schmelzp.:  $280$ — $281^\circ$  (corr.). Gibt, auf nassem Wege methylirt, 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 750). Wird von alkoholischem Ammoniak bei  $140$ — $150^\circ$  in 9-Methyl-6-Amino-8-Oxy-2-Chlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1323) übergeführt (F., B. 31, 107).



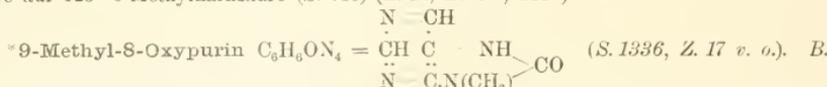
S. 1249.

\* 9-Methyl-6,8(?)-Diäthoxychlorpurin  $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$  (S. 1336, Z. 4 v. o.). B. Aus 9-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Hptw. Bd. I, S. 1336, Z. 4 v. o.) oder 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249) beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (E. FISCHER, *B.* 30, 1855). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. (corr.):  $149$ — $150^\circ$ . Löslich in 5—6 Thln. heissem Alkohol oder Essigester, in 2 Thln. siedendem Benzol, ca. 4000 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in conc. Salzsäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Umwandlung in eine aus Alkohol in fächerförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp.:  $264^\circ$  krystallisierende Verbindung ein.

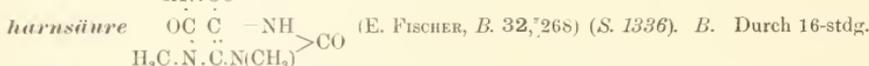
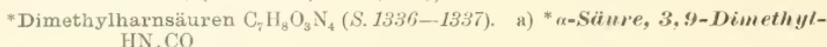


Z. 10 v. o.). B. Entsteht neben 7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1247) durch  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln bei  $65^\circ$  von 5 g Trichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1246), gelöst

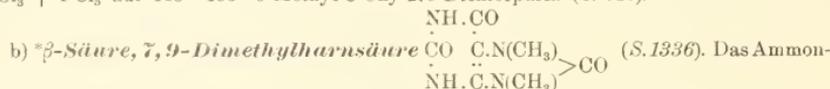
in 22 cem Normalalkalilauge, mit 3,5 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (E. FISCHER, *B.* 30, 2224). Man entfernt das 7-Methyltrichlorpurin durch Auslaugen mit 10 Thln. Aceton und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — *Darst.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) mit der 25-fachen Menge  $\text{POCl}_3$  auf 160—165° unter Schütteln (E. F., *B.* 31, 2568). — *Schmelzp.*: 177° (corr.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Methyl-2(?)-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1246). Bei der Reduction mit  $\text{HJ} + \text{PH}_3\text{J}$  entsteht vorwiegend ein wenig löslicher Körper, wahrscheinlich ein 9-Methylchlorjodpurin. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° vorwiegend 9-Methyl-6-Amino-2,8-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1321), neben 9-Methyl-8-Amino-2,6-Dichlorpurin (?) (Spl. zu Bd. IV, S. 1321) (E. F., *B.* 32, 267). Beim Kochen mit wässrigem Alkali entsteht 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (E. F., *B.* 30, 1853), mit alkoholischen in der Kälte 9-Methyl-8-Aethoxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249), beim Kochen 9-Methyldiäthoxychlorpurin (s. o.) (E. F., *B.* 30, 1855). Liefert beim Abdampfen mit 20%iger Salzsäure 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin, beim 4-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 125° 9-Methylharnsäure (S. 748) (E. F., *B.* 30, 2224).



{Beim Erwärmen von 1 Thl.} 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) {mit 20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure, (E. FISCHER, *B.* 17, 332)}.



Erhitzen des Pb-Salzes der 3-Methylharnsäure (S. 748) mit  $\text{CH}_3\text{J} + \text{Aether}$  auf 130—135° (E. F.). — Krystallisirt aus heissem Wasser in wasserfreien, schmalen, schiefl abgeschnittenen Prismen, aus kaltem Wasser mit 1 Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$ . Liefert beim Erhitzen mit  $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5$  auf 145—155° 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 749).

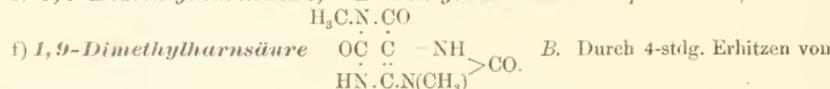


salz bildet auch in warmem Wasser schwer lösliche Nadelchen (E. FISCHER, *B.* 28, 2495).

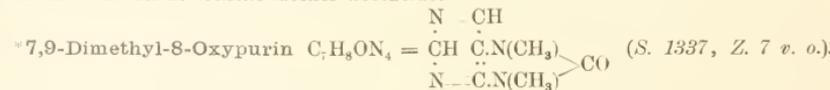
c) 1,3-Dimethylharnsäure,  $\gamma$ -Dimethylharnsäure s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.

d) 1,7-Dimethylharnsäure s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.

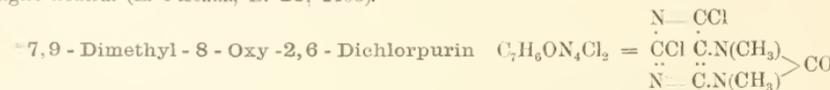
e) 3,7-Dimethylharnsäure,  $\delta$ -Dimethylharnsäure s. Hptw. Bd. IV, S. 1255.



1,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1253) mit 5 Thln. conc. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *ACH.* *B.* 32, 259). — Tafeln aus Wasser. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 400° unter Aufschäumen. Löslich in ca. 360 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und  $\text{NH}_3$ . Giebt stark die Murexidreaction. Reducirt ammoniakalische Ag-Lösung beim Erwärmen. — Natriumsalz. Büschelförmige Nadeln. Kaliumsalz. Aeusserst feine Nadelchen. — Baryumsalze. Barytwasser fällt ein sehr wenig lösliches Salz, während  $\text{BaCl}_2$  aus der ammoniakalischen Lösung in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Körner abscheidet.



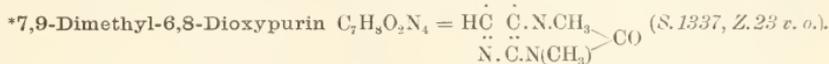
Reagirt neutral (E. FISCHER, *B.* 28, 2495).



(S. 1337, Z. 15 v. o.). B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 3,7,9-Trimethylharnsäure (s. u.) mit 2 Thln.  $\text{PCl}_5$  und 4 Thln.  $\text{POCl}_3$  auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* 28, 2494). Aus dem Bleisalz des 2,6-Dichlor-8-Oxy-7-Methylpurins (Hptw. Bd. IV, S. 1249) und  $\text{CH}_3\text{J}$  (E. F.). Beim Erhitzen von 7- oder 9-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1249 und

Spl. I, S. 749) mit je 1 Mol.-Gew. CH<sub>3</sub>J und Normalkali im Rohre auf 100° (E. F., B. 30, 1848, 1855; 32, 270). Bei der Einwirkung überschüssigen Jodmethyls auf das Pb- oder K-Salz des 8-Oxy-2,6-Dichlorpurins (Hptw. Bd. IV, S. 1248) (E. F., ACh, B. 30, 2211; D.R.P. 96 854; C. 1898 II, 160). — Schmelzp.: 187—188° (corr.). Während das 8-Oxy-2,6-Dichlorpurin gegen Alkali recht beständig ist, wird das 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin von Alkali leicht angegriffen (E. F., B. 31, 3271).

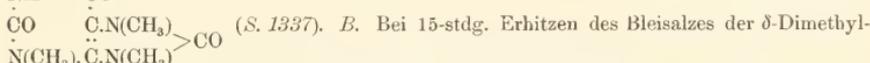
HN.CO



Geht beim Erhitzen mit CH<sub>3</sub>J und Normalkalilauge auf 100° in 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxy purin (Hptw. Bd. IV, S. 1254) über (E. FISCHER, B. 30, 1852).

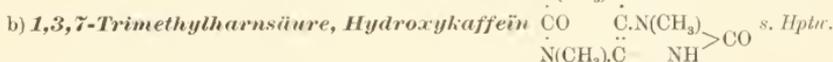
\*Trimethylharnsäuren C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (S. 1337). a) \*3,7,9-Trimethylharnsäure

NH CO

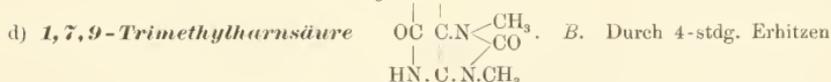
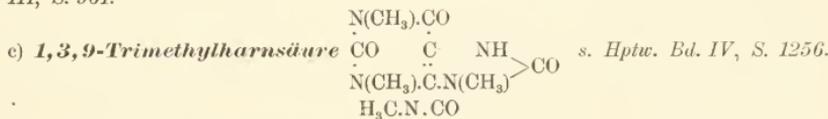


harnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) mit 1 Thl. CH<sub>3</sub>J und 2 Thln. Aether auf 165—170° (E. FISCHER, B. 28, 2484). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 370—380° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Löslich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung (Unterschied von der β-Säure) (E. F., ACh, B. 28, 2479). Liefert beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> (+ POCl<sub>3</sub>) auf 145—150° 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.).

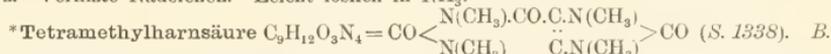
N(CH<sub>3</sub>).CO



Bd. III, S. 961.



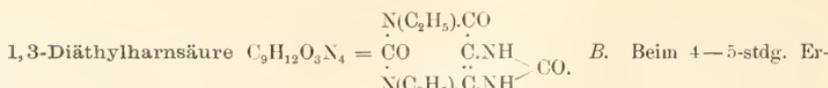
von 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1254) mit rauchender Salzsäure auf 110—115° (E. FISCHER, ACh, B. 32, 256). — Glänzende Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 348° (corr.) unter Aufschäumen. Löslich in ca. 19 Thln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in heissem CHCl<sub>3</sub>, leicht in conc. Salzsäure, verdünnten Alkalien und NH<sub>3</sub>. — Na-Salz. Häufig zu Warzen vereinigte Nadeln aus Natronlauge. — K-Salz. Nadelchen. — Ag-Salz. Verfilzte Nadelchen. Leicht löslich in NH<sub>3</sub>.



Bei 10-stdg. Erhitzen des Bleisalzes der 1,3,9-Trimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1256) mit 1 Thl. CH<sub>3</sub>J und 1 Thl. Aether auf 105° (E. FISCHER, ACh, B. 28, 2480). Aus Hydroxykaffein (Hptw. Bd. III, S. 961) mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge und CH<sub>3</sub>J (E. F., B. 30, 569). Durch Erhitzen von α-dimethylharnsäurem Kupferoxydul (S. 750) mit Jodmethyl (BÖHRNER & SÖHNE, D.R.P. 90 309; C. 1897 I, 576). Durch Einwirkung von CH<sub>3</sub>J auf δ- und ζ-Methylharnsäure (S. 748—749) in alkalischer Lösung bei 100° (E. F., A., B. 32, 2732, 2742). Bei der Methylierung der Harnsäure auf nassem Wege (E. F., B. 30, 3009). — Derbe monokline (REUTER, B. 30, 3010; C. 1899 II, 178) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 228° (corr.). 1 Thl. löst sich in 39 Thln. Wasser von 20°, in 3 Thln. siedendem Wasser, in 27 Thln. siedendem Alkohol. Schmeckt stark bitter. Wird schon von kaltem verdünntem Alkali leicht angegriffen unter Abspaltung von etwas Methylamin und Bildung von Tetramethylureidin (Hptw. Bd. IV, S. 1256). Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Normalkalilauge innerhalb einiger Stunden völlig zersetzt (E. F., B. 31, 3268). Beim Erhitzen mit POCl<sub>3</sub> entsteht Chlorcaffein (Hptw. Bd. III, S. 959), beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung entsteht Allocaffein (Hptw. Bd. III, S. 962), beim Einleiten in die Lösung in CHCl<sub>3</sub> Oxytetramethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1256).

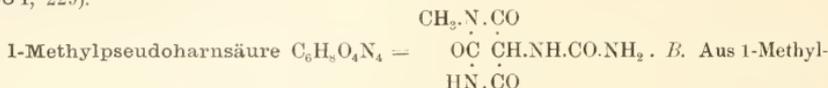
Tetramethylureidin C<sub>3</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> s. Hptw. Bd. IV, S. 1256.

Oxytetramethylharnsäure C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> s. Hptw. Bd. IV, S. 1256.

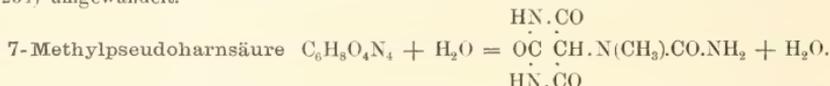


hitzen von 1,3-Diäthylpseudoharnsäure (s. u.) mit 15 Thln. 25%iger Salzsäure auf 100° (SEMBRITZKI, B. 30, 1823). — Vierseitige, langgestreckte, schräg begrenzte Prismen aus heissem Wasser. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 300°. Löslich in ca. 50 Thln. heissem Wasser oder Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

\*Pseudoharnsäure  $C_5H_6O_4N_4 = CO \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ NH.CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH.CO \end{array} CH.NH.CO.NH_2$  (S. 1338). Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 185° oder beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Harnsäure (E. FISCHER, ACH, B. 28, 2474; E. F., B. 30, 560; D.R.P. 94 283; C. 1898 I, 229).



uramil (S. 766) und Kaliumcyanat (E. FISCHER, CLEMM, B. 30, 3091). — Aeusserst feine, meist zu kugeligem Aggregat vereinigte Nadelchen aus Wasser. Färbt sich bei 200° roth und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Löslich in ca. 35 Thln. siedendem Wasser. Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure rasch in 1-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1254) umgewandelt.

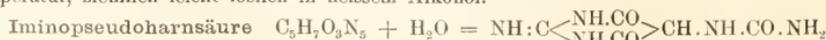


*Darst.* Man erwärmt 6 g 7-Methyluramil (S. 765) mit 25 cm Wasser und 4,6 g KCN O  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 30, 562). — Kleine, glänzende Krystalle, löslich in etwa 23 Thln. heissem Wasser, leicht löslich in  $K_2CO_3$ -Lösung. Die freie Säure wie auch ihr saures Kaliumsalz sind viel leichter löslich in Wasser, als Pseudoharnsäure und deren Kaliumsalz. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure leicht, langsam schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung in 7-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) über.

1,3-Dimethylpseudoharnsäure  $C_7H_{10}O_4N_4 = CO[N(CH_3).CO]_2CH.NH.CO.NH_2$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Dimethyluramil (S. 767) mit conc. überschüssiger KCN O-Lösung auf 100° (TECHOW, B. 27, 3058). Man fällt nach dem Erkalten durch Salzsäure. — Kleine Krystalle. Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung, röthet sich schon bei 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reducirt  $AgNO_3$ -Lösung. Zerfällt mit  $HNO_3$  in Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entstehen  $\gamma$ -Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) und Desoxyamalinensäure (Hptw. Bd. I, S. 1404). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure  $\gamma$ -Dimethylharnsäure. —  $K_2C_7H_9O_4N_4 + H_2O$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. —  $Cu(C_7H_9O_4N_4)_2 + 2H_2O$ . Hellgrüner Niederschlag.

1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure  $C_8H_{12}O_4N_4 + H_2O = CO[N(CH_3).CO]_3CH.N(CH_3).CO.NH_2$ . B. Aus 1,3,7-Trimethyluramil (S. 767) und KCN O beim Erwärmen in wässriger Lösung (E. FISCHER, B. 30, 566). — Farblose Prismen aus heissem Wasser. Beim schnellen Erhitzen tritt gegen 195° Zersetzung ein; langsam erwärmt, schmilzt die Säure partiell bei 180—190°, wobei ein noch nicht bei 300° schmelzendes Product entsteht. Löslich in ca. 4 Thln. heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in concentrirter Salzsäure. Ammoniakalische, doch kein überschüssiges Ammoniak enthaltende Ag-Lösung wird beim Kochen stark, FEHLING'sche Lösung beim kurzen Kochen von der Säure gar nicht reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich die 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure leicht in Hydroxycafein (Hptw. Bd. III, S. 961).

1,3-Diäthylpseudoharnsäure  $C_9H_{12}O_4N_4 = CO[N(C_2H_5).CO]_2CH.NH.CO.NH_2$ . B. Aus 1,3-Diäthyluramil (S. 768) und KCN O in wässriger Lösung (SEMBRITZKI, B. 30, 1823). — Vierseitige Prismen oder in radialfaserigen Aggregaten vereinigte spießförmige Nadeln bzw. rechteckige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp. (corr.): ca. 196° unter Zersetzung. Löslich in ca. 18 Thln. siedendem Wasser oder 13 Thln. heissem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in 1,3-Diäthylharnsäure (s. o.) über. — K-Salz. Seideglänzende, röthliche Nadelchen. Löslich in 3 Thln. Wasser von Zimmer-temperatur, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.



+  $H_2O$ . *B.* Beim Kochen von Aminomalonylguanidin (S. 764) mit einer conc. wässerigen Lösung von  $KCNO$  (W. TRAUBE, *B.* 26, 2558). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $120^\circ$  entsteht 2-Amino-6,8-Dioxyurin (Hptw. Bd. IV, S. 1324) (E. FISCHER, *B.* 30, 571).

$\beta$ -Thiopsseudoharnsäure  $C_6H_6O_3N_4S + H_2O = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.C(SH) \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C.NH.CO.NH_2 + H_2O$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen von 5 g Thiouamil (S. 768) mit 3 g  $KCNO$ , gelöst in 30 g Wasser (E. FISCHER, *ACH*, A. 288, 171). — Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser, recht schwer in siedendem Alkohol, sehr leicht in Natronlauge, Soda und Ammoniak. Gibt mit Chlorwasser die Murexidreaction. Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht Oxalyldithiouramil (S. 769).

$\beta$ -Methylthiopsseudoharnsäure  $C_6H_8O_3N_4S = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.C(S.CH_3) \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C.NH.CO.NH_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 1-stdg. Erwärmen auf  $100^\circ$  von 5 g S-Methylthiouramil (S. 768) mit einer Lösung von 3 g  $KCNO$  in 8 g Wasser (F., A., A. 288, 173). — Nadelchen (aus heissem Wasser). Bräunt sich, rasch erhitzt, bei  $290^\circ$ . Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Gibt mit Chlorwasser die Murexidprobe.

\* Uroxansäure  $C_5H_6O_6N_4$  (S. 1339). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew.  $KMnO_4$  in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. (100 g) Harnsäure in 2 Liter alkalihaltigem Wasser (SUNDWIK, *H.* 20, 396). — Liefert bei kurzem Kochen mit Kalilauge Oxonsäure (s. u.). —  $Na_2.C_5H_6O_6N_4 + 8H_2O$ . —  $K_2.C_5H_6O_6N_4 + 4H_2O$  (S.). —  $Ba.C_5H_6O_6N_4 + 3H_2O$ .

\* Oxonsäure  $C_4H_5O_4N_3$  (S. 1339). *B.* Entsteht bei kurzem Kochen von Uroxansäure (s. o.) mit Kalilauge (S., *H.* 20, 340).

Azurilsäure  $C_4H_5O_3N_5$ . *B.* Man erhitzt 10 g Harnsäure, gelöst in 300 ccm Wasser durch Zusatz von Kalilauge, mit 500 ccm gelber  $(NH_4)_2S$ -Lösung 5–6 Stunden lang auf  $160^\circ$ , fällt durch Essigsäure und erwärmt den abgesogenen Niederschlag (5 g) 5 Minuten lang mit 40 ccm Salpetersäure (D: 1,16) auf  $55^\circ$  (E. FISCHER, *ACH*, A. 288, 169). Man versetzt mit 1 Vol. Wasser und überschüssigem Ammoniak und fällt durch  $AgNO_3$  das Silbersalz. — Krystalle (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb  $275^\circ$ . Löslich in ca. 55 Thln. siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalien. Gibt mit Chlorwasser die Murexidprobe. Der Rückstand nach dem Eindampfen mit Salpetersäure wird durch Kalilauge orange gefärbt.

2. \* Glykolsäureamid, Aethanolamid  $C_2H_3O_2N = OH.CH_2.CO.NH_2$  (S. 1341). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 785.

Isomeres Glykolsäureamid, Glykolimidohydrin (?)  $C_2H_5O_2N = (OH)CH_2.C(OH)(:NH)(?)$  s. *Spl.* zu S. 1490.

3. \* Amide der Säuren  $C_3H_6O_3$  (S. 1342—1343).

\* Milchäthyläthersäureamid  $C_6H_{11}O_2N = CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$  (S. 1343). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brompropionamid (S. 703) in die Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (BLACHER, *B.* 28, 2353). Eine Lösung von Aethyläthermilchsäurenitril (*Spl.* zu Bd. I, S. 1470) in 3–4 Mol.-Gew. Eisessig wird in der Kälte mit Salzsäure gesättigt und die Lösung im Vacuum fractionirt (COLSON, *A. ch.* [7] 12, 252). — Schmelzp.:  $64^\circ$ .

Acetylmilchsäureacetamid  $C_7H_{11}O_4N = CH_3.CH(O.CO.CH_3).CO.NH.CO.CH_3$ . *B.* Bei der Vacuumdestillation des Reactionsproductes von Acetylchlorid auf Milchsäurenitril (*Spl.* zu Bd. I, S. 1470) (C., *Bl.* [3] 17, 55). — Schmelzp.:  $73^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $178-180^\circ$ . Die Lösung in 2 Thln. warmem Wasser erstarrt unter Bildung eines Hydrats.

Diacetyldilactamid  $C_{10}H_{15}O_6N = NH[CO.CH(O.CO.CH_3).CH_3]_2$ . *B.* Aus dem Essigmilchsäurenitril (*Spl.* zu Bd. I, S. 1470) durch Zersetzung seines Chlorhydrats mit Wasser (C., *Bl.* [3] 17, 56; *A. ch.* [7] 12, 248). — Nadeln. Krystallisiert mit Benzol. Schmelzp.:  $110^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. Wird von Wasser bei  $100^\circ$  zerlegt in Ammoniak, Milchsäure und Essigsäure.

$\alpha$ -Thiodilactylsäureamid  $C_6H_{12}O_2N_2S = S[CH(CH_3).CO.NH_2]_2$  (vgl. S. 457).  
a)  $\alpha$ -Modification. Lange Nadeln. Löslich in 19,46 Thln. Wasser von  $18^\circ$  (LOVÉN, *B.* 29, 1134).

b)  $\beta$ -Modification. Kurze Prismen. Löslich in 47,08 Thln. Wasser von  $18^\circ$  (L.).

4. \* Amide der Säuren  $C_4H_8O_3$  (S. 1343).

$\alpha$ -Oxyisobuttersäureamid  $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem Oxyisobutyriminoäthyläther (Hptw. Bd. I, S. 1490) und Wasser (PINNER, Imidoäther,

S. 37). Blättchen (aus Aceton). Schmelzpz.: 98°. Kp: 260°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

## 6. \* Amide der Säuren $C_6H_{12}O_3$ (S. 1344).

$\gamma$ -Oxyisocapronsäureamid  $C_6H_{13}O_3N = (CH_2)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . B. Beim Stehen von  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid (S. 227) mit wässrigem Ammoniak (bei 0° gesättigt) (STRÖM, *J. pr.* [2] 48, 220). — Glänzende Blätter (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzpz.: 101°. Zerfällt oberhalb 140° in Ammoniak und Oxyisocapronsäureanhydrid. Schwer löslich in kaltem  $CHCl_3$ , fast unlöslich in kaltem Aether, unlöslich in  $CS_2$  und Benzol.

## F. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (S. 1344—1356).

### 1. \* Brenztraubensäureamid $C_3H_5O_2N = CH_3.CO.CO.NH_2$ (S. 1344) und $\beta$ -Oxyacrylsäureamid $C_3H_5O_2N = OH.CH:CH.CO.NH_2$ .

\* Harnstoffderivate der Brenztraubensäure und  $\beta$ -Oxyacrylsäure (S. 1344 bis 1348).

Tribrombrenztraubensäureäureid  $C_6H_7O_4N_4Br_3 = C_3HBr_3O_2(NH.CO.NH_2)_2$ . B. Aus Harnstoff (S. 725) und Tribrombrenztraubensäure (Hptw. Bd. I, S. 588) (BÖTTINGER, *B.* 27 Ref., 882). — Schmelzpz.: 198—199° (unter Bräunung).

\* Nitrouracil  $C_4H_3O_4N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CH \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C.NO_2$  (S. 1346). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 725.

\* Methylnitrouracil  $C_5H_5O_4N_3 + H_2O = CO \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3).CH \\ NH \quad CO \end{smallmatrix} \rangle C.NO_2 + H_2O$  (S. 1346, Z. 21 v. u.) (vgl. BEHREND, *B.* 33, 624). B. Durch Abspaltung von  $CO_2$  aus Methylnitrouracilcarbonsäure (S. 755) (BEHREND, DIETRICH, *A.* 309, 280). — Schmelzpz.: 255—256° (bei 250° erweichend). 100 g Wasser von 25° lösen im Mittel 0,1721 g Substanz.

\* Aminouracil  $C_4H_5O_2N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CH \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C.NH_2$  (S. 1347). B. Man vermischt die Lösung von 5 g Nitrouracil-Kalium in 100 ccm warmem Wasser mit den Lösungen von 44 g Eisenvitriol und 15 g NaOH und filtrirt noch warm (WIDMAN, *B.* 29, 1955). — *Darst.* Durch Reduktion des Nitrouracils mit Aluminiumamalgam in ammoniakalischer Lösung (80% der berechneten Ausbeute) (BEHREND, GRÜNWALD, *A.* 309, 254). — Sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt. 1 Thl. Aminouracil löst sich in rund 60 Thln. heissen und 1850 Thln. kalten Wassers. Salpetrige Säure erzeugt Diazouracil (s. u.). —  $Na_4C_4H_4O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in Wasser. —  $C_4H_5O_2N_3.HNO_3 + H_2O$ . Blättchen. —  $(C_4H_5O_2N_3)_2.H_2SO_4 + 5H_2O$ . Nadeln, die an der Luft leicht verwitern. — Pikrat  $C_4H_5O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$ . Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzpz.: 147—148°.

Acetaminouracil  $C_6H_7O_3N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CH \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C.NH.CO.CH_3$ . B. Durch kurzes Kochen von Aminouracil mit Acetanhydrid (B., *Gr.*, *A.* 309, 259). — Nadelchen (aus heissem Wasser). Sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Hydroxytheophyllin  $C_7H_{10}O_3N_4 = CO \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3).CH \\ N(CH_3).CO \end{smallmatrix} \rangle C.NH.CO.NH_2$ . B. Man löst 1,35 g Natrium in etwas verdünntem Methylalkohol, giebt dazu 5 g Hydroxyxanthin (Hptw. Bd. I, S. 1347), verdünnt mit warmem Wasser, bis alles gelöst ist, giebt dann 10 g  $CH_3J$  hinzu und erhitzt 8 Stunden auf 135° (WIDMAN, *B.* 29, 1955). Man übersättigt mit Essigsäure und fügt  $KCN$  hinzu. — Täfelchen (aus Wasser). Schmelzpz.: oberhalb 290°. Unlöslich in kalter Natronlauge und Salzsäure.

\* Diazouracil  $C_4H_4O_3N_4 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CH \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C.N:NOH$  (S. 1347). B. Beim Versetzen einer Lösung von Aminouracil in verdünnter Salzsäure mit  $NaNO_2$  (ANGELI, *G.* 24 II, 368).

### 2. \* Amide der Säuren $C_4H_6O_3$ (S. 1348—1355).

2) \* Ammoniakderivate der Acetylessigsäure (S. 1348—1355).

\* Iminomethyluracil, 4-Methyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin, Methylguanecil  $C_5H_7ON_3 = HN:C \langle \begin{smallmatrix} NH.C(CH_3) \\ NH \quad CO \end{smallmatrix} \rangle CH = NH_2.C \langle \begin{smallmatrix} N.C(CH_3) \\ NH \quad CO \end{smallmatrix} \rangle CH$  (S. 1348). B. Aus Guanidin (S. 637) und Acetessigester (S. 237): vgl. CURETOLLO, *G.* 20, 585. Durch Kochen von

4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1121) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) + rothen Phosphor (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 2924). — Nadeln aus viel Wasser, die sich von 290° ab schwärzen und bei 297—299° unter Aufschäumen schmelzen. Schmelzpunkt: 298—299° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 41). Sublimirbar. Geht durch Kochen mit  $POCl_3$  in 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin über. —  $Na.C_5H_6ON_3$ . Schuppen (aus Alkohol). —  $(C_5H_7ON_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellrothe Rhomboëder. Unlöslich in Aether-Alkohol. — Formiat  $C_5H_7ON_3.CH_2O_2$ . Nadeln.

Iminotrimethyluracil (Trimethylguanecil)  $C_7H_{11}ON_3 =$

$NH:C \begin{matrix} \diagup N(CH_3) \cdot C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3) \quad CO \end{matrix} > CH$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Iminomethyluracil,  $CH_3J$  und Holzgeist bei 130° (CURETOLO, G. 20, 591). — Nadeln. Schmelzpt.: 320°. —  $C_7H_{11}ON_3.HJ$ . Seideglänzende Nadeln. Schmelzpt.: 219—220°.

Harnstoff und Acetessigsäure (S. 1349—1355).

Uraminocrotonsäure  $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$ . Aldehydderivate s. S. 736.

\*Methyluracil  $C_5H_6O_2N_2 = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown NH \quad CO \end{matrix} > CH$  (S. 1349). B. Aus Benzalmethyl-oxypyrimidinhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1242) durch Kochen mit Salzsäure (THIELE, BIRAN, A. 302, 308). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 722. Liefert bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung (3 At.-Gew. O) neben Acetylharnstoff (S. 732) und Oxalsäure beträchtliche Mengen Oxalursäure (S. 761) und Essigsäure (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 275). Beim Kochen mit  $POCl_3$  entsteht 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 821) (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 1533).

\*Chlormethyluracil  $C_5H_5O_2N_2Cl$  (S. 1350). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 724.

\*Brommethyluracil  $C_5H_5O_2N_2Br$  (S. 1350). Elektrische Leitfähigkeit: Tr.

\*Nitromethyluracil  $C_5H_5O_4N_3 = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} > C.NO_2$  (S. 1350). Elektrische Leitfähigkeit: Tr., Ph. Ch. 16, 724.

\* $\alpha$ -Dimethyluracil (S. 1350, Z. 22 v. u.)  $C_6H_8O_2N_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).C(CH_3) \\ \diagdown NH \quad CO \end{matrix} > CH$  (BEHREND, MEYER, B. 33, 624). B. Entsteht vorzugsweise neben Trimethyluracil, wenn Methyluracilkalium mit etwa der doppelten Menge Benzol und  $1\frac{1}{4}$  Thln. ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) Jodmethyl 3 Stunden auf 140—150° erhitzt wird (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 266). — Schmelzpt.: 219—220°.  $\alpha$ -Dimethyluracil wird durch neutrale 4%ige  $KMnO_4$ -Lösung zu Methyloxalursäure (S. 761) oxydirt, die beim Eindampfen der Lösung theilweise in Oxal-säure und Methylharnstoff zerfällt. Giebt bei Einwirkung eines Gemisches von  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  zunächst Methylnitrouracilcarbonsäure (s. u.) und daraus durch  $CO_2$ -Abspaltung Methylnitrouracil.

$\beta$ -Dimethyluracil  $C_6H_8O_2N_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).CO \\ \diagdown NH.C(CH_3) \end{matrix} > CH$ . B. Beim Methyliren des Methyluracils bezw. seiner Kaliumverbindung in wässrig-alkoholischer Lösung im offenen Gefässe (B., D., A. 309, 268). — Derbe, glasglänzende Prismen. Schmelzpt.: 260°. Kaum löslich in Aether, leichter in Chloroform, schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Giebt bei der Oxydation mit neutraler 4%iger  $KMnO_4$ -Lösung neben Oxalsäure und Essigsäure Methyloxalursäure und  $\alpha$ -Methylacetylcarbamid (S. 732).

\*Trimethyluracil  $C_7H_{10}O_2N_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{matrix} > CH$  (S. 1350). B. Durch Methyliren des Methyluracils in alkoholisch-wässriger Lösung bei Verwendung eines grossen Ueberschusses an Jodmethyl und KOH (je 3 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Methyluracil) (B., D., A. 309, 269).

S. 1352, Z. 10 v. u. statt: „A. 242“ lies: „A. 244“.

Uracilcarbonsäure  $CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CO_2H) \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} > CH$  s. Spl. zu Bd. I, S. 1396.

\*Nitrouracilcarbonsäure  $C_5H_3O_6N_3 + 2H_2O = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CO_2H) \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} > C.NO_2 + 2H_2O$  (S. 1353). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 724.

Methylnitrouracilcarbonsäure  $C_6H_5O_6N_3 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).C(CO_2H) \\ \diagdown NH \quad CO \end{matrix} > C.NO_2$ . B. Durch Einwirkung eines Gemisches aus Schwefelsäure und salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf  $\alpha$ -Dimethyluracil (s. o.) (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 278). —  $K.C_6H_4O_6N_3 + H_2O$ . Undurchsichtige, gelbliche Knollen (aus Wasser). Giebt beim Erhitzen in



mehrmonatlichem Stehen von feuchtem Isoaminocampher (Spl. zu Bd. III, S. 496) (TIEMANN, *B.* 30, 329). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 184°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Sublimierbar. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht Dihydrocampholenlacton (S. 250).

Dihydrocampholenimid  $C_{10}H_{17}ON = \begin{matrix} (CH_3)_2C-CH-CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ (CH_3)CH.CH.NH.CO \end{matrix}$ . *B.* Bei der Destillation des gleich zusammengesetzten Isoaminocamphers (T., *B.* 30, 328). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 108°. Kp: 266°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht bei Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Ammoniak in Dihydrocampholenlacton, beim Erhitzen mit Alkalien in  $\beta$ -Campholensäureamid (S. 708) über.

## G. \*Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (S. 1356).

### (Vor I.) Amide der Säuren $C_4H_4O_3$ .

Mucochlorsäureamid  $C_4H_3O_2NCl_2 = C_3HCl_2O.CO.NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Mucochlorsäuremethylester (S. 253) in absolutem Aether (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 166°. Unlöslich in  $CHCl_3$ , schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und in Natronlauge.

Mucobromsäureamid  $C_4H_3O_2NBr_2 = C_3HBr_2O.CO.NH_2$ . Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 170° (unter Zersetzung) (H., C.). Fast unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit trockenem Brom auf 100° entsteht Dibromnaleinimid (Hptw. Bd. I, S. 1390).

### I. \*Amide der Säuren $C_5H_6O_3$ (S. 1356).

2) \* *Derivate des  $\beta$ -Acetylacrylsäureamids*  $CH_3.CO.CH:CH.CO.NH_2$  (S. 1356).

3,5,5-Trichlorpenta(2)-on(4)-Amid(1), Dichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäureamid  $C_5H_4O_2NCl_3 = CHCl_2.CO.CCl:CH.CO.NH_2$ . *B.* Beim Auflösen von 1,3,5,5-Tetrachlor-1-Iminopenta(2)-on(4) (S. 522, Z. 11 v. o.) in kalter Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 1672). Man sättigt ein Gemisch aus 1,3-Dichlor-4-Iminocyclopentenon(2) (S. 522) und Eisessig mit Chlor und lässt einige Stunden lang stehen (Z., F.). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol.

\* 2,3,5,5-Tetrachlorpenta(2)-on(4)-Amid(1), Dichloracetyldichloracrylsäureamid  $C_5H_3O_2NCl_4 = CCl_2H.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$  (S. 1356, Z. 11 v. o.). *B.* Aus dem Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure (S. 756) in heisser Essigsäurelösung durch Reduction mittels Zinnchlorür (Z., ROHDÉ, *A.* 299, 381). — Schmelzp.: 190°. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in das 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Iminocyclopentenon(2) (S. 522) verwandelt.

3,5,5,5-Tetrachlorpenta(2)-on(4)-Amid(1), Trichloracetyl- $\beta$ -Chloracrylsäureamid  $C_5H_3O_2NCl_4 = CCl_3.CO.CCl:CH.CO.NH_2$ . *B.* Man löst 1,3,5,5,5-Pentachlor-1-Iminopenta(2)-on(4) (S. 522, Z. 28 v. o.) in kalter Natronlauge (Z., FUCHS, *B.* 26, 1674). — Grosse Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 107—108°. Ziemlich löslich in Alkohol u. s. w.

\* Pentachlorpenta(2)-on(4)-Amid(1), Perchloracetylacrylsäureamid  $C_5H_2O_2NCl_5 = CCl_4.CO.CCl:CCl.CO.NH_2$  (S. 1356). *B.* Beim Auflösen von Hexachlor-1-Iminopenta(2)-on(4) (S. 522, Z. 16 v. u.) in kalter Natronlauge (Z., F., *B.* 26, 1677). — Schmelzp.: 145—146°.

### 2. \*Amide der Säuren $C_6H_8O_3$ (S. 1356).

S. 1356, Z. 22 v. u. statt: „ $C_6H_3Cl_6NO^4$ “ lies: „ $C_6H_3Cl_6NO^4$ “.

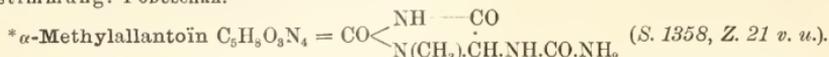
3,5,5,5-Tetrachlor-2-Methylpenta(2)-on(4)-Amid(1), Trichloracetyl- $\beta$ -Chlor-methacrylsäureamid  $C_6H_5O_2NCl_4 = CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CO.NH_2$ . *B.* Man löst Pentachlor-1-Imino-2-Methylpenta(2)-on(4) (S. 523, Z. 11 v. o.) in kalter Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 1678). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

## H. \*Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ (S. 1356—1360).

### I. \*Derivate des Glyoxylsäureamids $(OH)_2CH.CO.NH_2$ (S. 1356—1360).

\* Allantoin, Glyoxyldiureid  $C_4H_6O_3N_4 = CO < \begin{matrix} NH.CH.NH.CO.NH_2 \\ NH.CO \end{matrix}$  (S. 1357-1358).

V. Tritt in grösseren Mengen im Harn von Hunden nach Fütterung mit Kalbsthymus sowie mit Hypoxanthin (Hptw. Bd. III, S. 967) auf (MINKOWSKI, *A. Pth.* 41, 393, 405; CORN, *H.* 25, 507). Im Harn nach Fütterung von Rinderpankreas (SALKOWSKI, *C.* 1899 1, 298). Im Harn von Hunden, denen Hydrazinsulfat eingegeben wurde (BORISSOW, *H.* 19, 502). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (v. LIPPMAHN, *B.* 29, 2652). — B. Ueber den Verlauf der Bildung von Allantoïn aus Harnsäure, bezw. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylallantoïn aus den methylirten Harnsäuren vgl.: E. FISCHER, *Ach.* B. 32, 2724. Die Angabe (*S.* 1358, Z. 22—24 v. o.) betreffs der Zersetzung von Allantoïn durch Hefe unter Bildung von Oxalsäure konnte PODUSCHKA (*A. Pth.* 44, 60) nicht bestätigen. — Quantitative Bestimmung: PODUSCHKA.



B. Durch Oxydation von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\zeta$ -Methylharnsäure (S. 748—749) mit  $KMnO_4$  oder  $PbO_2$  in wässriger Lösung (v. LOEBEN, *A.* 298, 186; E. F., A., B. 32, 2745). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 255—259° (corr.) unter Zersetzung. 1 g löst sich in 262 Thln. siedendem Wasser (v. L.).

$\beta$ -Methylallantoïn  $C_5H_9O_3N_4 = CO \begin{array}{l} \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \text{CH.NH.CO.NH}_2 \end{array}$ . B. Durch Oxydation von 1- und 7-Methylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1254—1255) mit  $KMnO_4$  oder  $PbO_2$  in wässriger Lösung (E. F., A., B. 32, 2745). — Prismen mit  $1H_2O$  aus Wasser, die bei 100° wasserfrei werden, bei 226—227° (corr.) schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure entsteht  $\alpha$ -Methylhydantoin (S. 734).

**3.  $\gamma$ -Diäthylsulfonvaleriansäureäthylamid**  $C_{13}H_{27}O_5NS_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Einwirkung von Diäthylamin auf das in Toluollösung durch 2—3-stdg. Erwärmen der entsprechenden Säure mit  $PCl_3$  dargestellte Chlorid (POSNER, *B.* 32, 2810). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 101°. Wirkt schwächer als Sulfonal.

## I. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (S. 1360—1388).

Einwirkung von  $PCl_3$  auf die Imide zweibasischer Säuren: ANSCHÜTZ, *A.* 295, 88.

### I. \* Amide der Oxalsäure (S. 1361—1371).

1) \* Oxaminsäure, Aethanamidsäure  $C_2H_3O_3N = CO_2H \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1361). B. Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweiss, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w. durch Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung (HALSEY, *H.* 25, 325). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 132,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 263). — Verhalten im Thierkörper: SCHWARZ, *A. Pth.* 41, 60. — Oxaminsaures Hydroxylamin  $NH_3 \cdot O \cdot C_2H_3O_3N$ . B. Aus oxaminsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin. In Wasser leicht lösliche Krystalle (SSABANEJEV, *Z.* 31, 378; *C.* 1899 II, 32). — Oxaminsaures Piperazin  $C_4H_{10}N_2 \cdot C_2H_3O_3N$ . B. Beim Stehen von ätheroxalsaurem Piperazin mit alkoholischem Ammoniak (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 23). Monokline Tafeln (aus verdünntem Alkohol).

\* Methyl ester  $C_3H_5O_3N = C_2H_2NO_3 \cdot CH_3$  (S. 1361). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 304,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). Halborthooxaminsäuremethylester  $C_5H_{11}O_4N = NH_2 \cdot CO \cdot C(OCH_3)_2$ . B. Aus Halborthooxaminsäuremethylester mit alkoholischem Ammoniak bei 100° (ANSCHÜTZ, STEPEL, *A.* 306, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 118°. In Alkohol und Aether leicht löslich.

\* Aethylester, Oxamäthan  $C_4H_7O_3N = C_2H_2NO_3 \cdot C_2H_5$  (S. 1362). Mol. Verbrennungswärme (constanter Druck) 457,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). Kryoskopisches Verhalten: LACHMAN, *Ph. Ch.* 22, 171. Wird beim Erwärmen mit alkalischer Hypochloritlösung unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt (DE CONINCK, *C. r.* 126, 907).

*S.* 1362, Z. 7 v. o. statt: „ $C_6H_6 \cdot ClNO_4$ “ lies: „ $C_6H_6 \cdot C_2NO_4$ “.

\* Dimethyloxaminsäure  $C_4H_7O_3N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2H$  (S. 1362). Flache Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 130° (unter Zersetzung) (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* 13, 335). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$  und Dimethylformamid.

\* Aethylester  $C_6H_{11}O_3N = C_4H_9NO_3 \cdot C_2H_5$  (S. 1363). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-22^\circ$ . Kp: 241—242°. Kp<sub>18</sub>: 129,5°. D<sup>15</sup>: 1,081 (F., R., *R.* 13, 339). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373. Beim Behandeln mit wässriger Methylaminlösung entstehen ab-Dimethyloxamid und Trimethyloxamid.

**Butyloxaminsäure**  $C_6H_{11}O_3N = NH(C_4H_9) \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . Ca.  $(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (BERG, *A. ch.* [7] 3, 296). — Butylaminsalz  $NH_2(C_4H_9) \cdot C_6H_{11}O_3N$ . Gleich dem Oxamid.

**Isoamyloxaminsäure**  $C_7H_{13}O_3N = NH(C_5H_{11}) \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . Ca  $(C_7H_{12}O_3N)_2 + H_2O$ . Nadeln (B., *A. ch.* [7] 3, 307). — Ca  $(C_7H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$ . Tafeln. — Isoamylaminsalz  $NH_2(C_5H_{11}) \cdot C_7H_{13}O_3N + 1H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

*S. 1364, Z. 2 v. o. statt: „B. 6“ lies: „B. 5“.*

*Die im Hptw. Bd. I, S. 1364, Z. 3 v. o. als Piperazyloxaminsäurediäthylester bezeichnete Verbindung dürfte das ätheroxalsäure Salz eines Aethoxyalylpiperazins*

$C_{12}H_{20}O_7N_2 = C_2H_4 \begin{matrix} \swarrow N.CO.CO_2.C_2H_5 \\ > C_2H_4 \\ \searrow NH.OH.CO.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$  darstellen (vgl. ROSDALSKY, *J. pr.* [2] 53, 23).

**Diäthoxyalylpiperazin**  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_4 \begin{matrix} \swarrow N.CO.CO_2.C_2H_5 \\ > C_2H_4 \\ \searrow N.CO.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Aus trockenem

Piperazin und Oxaläther, gelöst in absolutem Alkohol (R., *J. pr.* [2] 53, 23). — Blättchen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 115°.

**Oxalcarbaminsäureäthylester**  $C_2H_5CO_2.NH.C_2O_2.O.C_2H_5$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1257, Z. 5 v. o.*

**Oxaminessigsäure**  $C_4H_5O_5N = CO_2.H.CO.NH.CH_2.CO_2.H$ . B. Aus Oxamidessigsäure (S. 761) und Baryt (KERP, UNGER, *B.* 30, 582). —  $C_4H_4NO_5$ . Ag. Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_6H_{13}O_5N = C_4H_9NO_3(C_2H_5)_2$ . B. Aus trockenem salzsaurem Glykokoll-ester (S. 655), vertheilt in Benzol und  $Cl.CO.CO_2.C_2H_5$  (K., U., *B.* 30, 583). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 197—198°.  $D^{20}$ : 1,183.

**Oxamäthanpropionsäurediäthylester**  $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5.CO_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Aethyloxalsäurechlorid und salzsaurem  $\alpha$ -Aminopropionsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1194) vertheilt in Benzol (K., U., *B.* 30, 584). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 169—172°.

*S. 1364, Z. 33 v. o. statt: „C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NSO<sub>4</sub>“ lies: „C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NSO<sub>4</sub>“.*

2) \***Oxamid, Aethandiamid**  $C_3H_4O_2N_2 = C_2O_2(NH_2)_2$  (*S. 1364—1365*). Schmelzp.: 417—419° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (MICHAEL, *B.* 28, 1632). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 203,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). Aus der auf 100° erwärmten Lösung von 2,5 g Oxamid in 10 cem Schwefelsäure krystallisiert beim Erkalten die Verbindung  $C_2H_4N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4$  (MARSH, *Proc. chem. Soc.* Nr. 136, 58). — Oxamid giebt mit Kupfersalz und Kali rothe Färbung (vgl. SCHIFF, *A.* 299, 253).

Semitartrat  $2C_2H_4O_2N_2 \cdot C_4H_6O_6$ . Rhombische (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 5, 125) Tafeln (TOPIN, *A. ch.* [7] 5, 124).

**a-Dimethyloxamid**  $C_4H_8O_2N_2 = N(CH_3)_2.C_2O_2.NH_2$ . B. Aus Dimethyloxaminsäure-Aethylester (S. 758) und conc. wässrigem Ammoniak (FRANCHMONT, ROUFFAER, *R.* 13, 336). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol und in  $CHCl_3$ , schwer in Aether, sehr leicht in Wasser und Alkohol. Destillirt in Vacuum unzersetzt. Wird von höchst conc. Salpetersäure sofort zerlegt in  $NH(CH_3)_2$ , CO,  $CO_2$  und  $N_2O$ .

\***s-Dinitrodimeyloxamid**  $C_4H_6O_6N_4 = C_2O_2[N(NO_2).CH_3]_2$  (*S. 1365*). B. Löst man 30 g Dimethyloxamid allmählich in 150 g höchst conc. Salpetersäure, ohne abzukühlen, lässt 1 Stunde lang stehen und giesst dann in 1800 g kaltes Wasser, so fällt Dinitrodimeyloxamid aus (FRANCHMONT, *R.* 13, 311; vgl. { *R.* 2, 96; 4, 197}). — *Darst.* Beim Eintragen unter Kühlung von 100 g destillirter Schwefelsäure in die Lösung von 20 g Dimethyloxamid in 50 cem roher Salpetersäure (THIELE, C. MEYER, *B.* 29, 961). Man giesst auf Eis.

**Trimethyloxamid**  $C_5H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_2O_2.NH(CH_3)$ . B. Entsteht neben ab-Dimethyloxamid beim Behandeln von Dimethyloxaminsäure-Aethylester (S. 758) mit conc. wässriger Methylaminlösung (FRANCHMONT, ROUFFAER, *R.* 13, 341). — Sehr hygroskopische Tafeln. Schmelzp.: 32° (?).

**Tetramethyloxamid**  $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2O_2[N(CH_3)_2]_2$ . B. Beim Kochen einer Lösung von 1 Thl. Dimethylcarbaminsäurechlorid (S. 712), gelöst in 5 Thln. absolutem Aether, mit Natrium (FR., R., *R.* 13, 341). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ , Benzol, schwer in Aether.

**Dinitrodiäthylloxamid**  $C_6H_{10}O_6N_4 = C_2O_2[N(NO_2).C_2H_5]_2$ . B. Man bringt 5 g Diäthylloxamid in kleinen Portionen zu 20 cem absoluter Salpetersäure und überlässt das Product einige Tage sich selbst (UMBGROVE, FRANCHMONT, *R.* 16, 386). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Wird durch  $\text{NH}_3$  in Oxamid und die  $\text{NH}_3$ -Verbindung des Aethylnitramins (S. 601) gespalten.

**Dinitrodipropylloxamid**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{N}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_7]_2$ . B. Durch Nitriren von Dipropylloxamid (U., FR., R. 17, 272). — Aus Alkohol grosse Tafeln. Schmelzp.:  $44^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

**Dibutylloxamid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $153^\circ$  (BERG, A. ch. [7] 3, 294). Aeusserst schwer löslich in Wasser.

**Di-2,2-Dimethoxybutylloxamid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2 = [-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3]_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $102^\circ$  (ESCHERT, FREUND, B. 26, 2493).

**Di-Dihydroisoleauryloxamid**  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_9\text{H}_{17})_2$ . Durchsichtige Tafeln. Schmelzp.:  $133-134^\circ$  (BLANC, C. r. 130, 39).

**Dimenthonyloxamid**  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$  (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 60). Schmelzp.:  $82-83^\circ$  (WALLACH, A. 278, 314). Ungemein löslich in Alkohol.

\* **Aethylenoxamid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$  (S. 1366). Wird von Zinkstaub und Natronlauge oder von Na in amylnalkoholischer Lösung zu Piperazin reducirt (S. 628) (Chem. Fabrik auf Actien [SCHERING], D.R.P. 66 461, *Frdl.* III, 951).

**Oxalylguanidin**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{matrix} \text{C}:\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. Guanidin (S. 637) in 1 Mol.-Gew. Diäthylloxalat (TRAUBE, B. 26, 2552). Man erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade, löst das Product in Wasser und fällt mit Essigsäure. — Das Natriumsalz entsteht bei eintägigem Stehen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Guanidin-Rhodanid, Natriumäthylat und Diäthylloxalat (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 31). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $266-268^\circ$  (im zugeschmolzenen Röhrchen unter partieller Zersetzung). Sublimirt im Vacuum in Oktaedern. Schwer löslich, unter partieller Zersetzung in Oxalsäure und Guanidin, in siedendem Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure und in Natronlauge, fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

**Oxaminsäurediacetylamidin**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$  (?). B. Aus Halborthooxalester und Acetamid (S. 698) bei  $180^\circ$ . — Sehr hygroskopische, weisse Nadeln aus Alkohol-Aether (ANSCHÜTZ, STIEPEL, A. 306, 17).

\* **Oxalylharnstoff, Parabansäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{matrix} \text{CO}$  (S. 1366). B. 5 Thle. siedendes Diphenylcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 663) werden mit 1 Thl. gepulvertem Oxamid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $240^\circ$  erhitzt (Ausbeute:  $5\%$  des Oxamids) (CAZENEUVE, C. r. 129, 834). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 710. —  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2$ . Weisser Niederschlag. Wird bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  gelatinös (C).

\* **Methylparabansäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}\text{—NH} \end{matrix} \text{CO}$  (S. 1367). Elektrische Leitfähigkeit: TR., Ph. Ch. 16, 714.

Die Angabe (S. 1367, Z. 13—12 v. u.) „Entsteht neben  $\text{NH}_3$  . . . mit Chromsäuregemisch (E. FISCHER, A. 215, 297<sup>4</sup>) ist hier zu streichen.

**Methylparabansaurer Methylharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ . B. Beim Eintragen der Theobrominsäure (Spl. zu Bd. III, S. 956) in Wasser von  $70-80^\circ$  und Erwärmen bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2609). Aus Methylharnstoff (S. 728) und Methylparabansäure in kalter wässriger Lösung (F., F.). Beim 24-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Aethylloxalat auf  $100^\circ$  (F., F.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.:  $127-128^\circ$  (corr.). Zersetzt sich gegen  $195^\circ$ . Löslich im gleichen Gewicht warmen Wassers oder in 6 Thln. siedendem Alkohol, schwerer löslich in Aceton und Aether. Reagirt stark sauer. Gibt beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  Baryumoxalat und Methylharnstoff, mit Phenylhydrazin Oxalylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 701), mit Salzsäure Methylharnstoff und Methylparabansäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in seine, auf  $0^\circ$  gehaltene wässrige Lösung scheidet sich Nitrosomethylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1297) ab.

\* **Dimethylparabansäure, Cholestrophan**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CO}$  (S. 1367). B. Entsteht neben  $\text{NH}_3$  beim Kochen von Kaffolin (Hptw. Bd. III, S. 963) mit Chromsäuregemisch (E. FISCHER, A. 215, 297). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 715.

**Aethylparabansäure**  $C_5H_8O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von

Aethylthioparabansäure (S. 762) mit alkoholischer  $AgNO_3$ -Lösung (ANDREASCH, B. 31, 138; C. 1899 II, 805). — Harnstoffähnliche Nadeln. Schmelzp.:  $45^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

**Diäthylparabansäure**  $C_7H_{10}O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5)_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Aus Diäthylthioparabansäure (S. 762) und alkoholischer  $AgNO_3$ -Lösung (A., B. 31, 138; C. 1899 II, 805). — Nadeln. Schmelzp.:  $49-50^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aceton.

**Methyläthylparabansäure**  $C_6H_8O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{N}(CH_3) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(C_2H_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von Aethylthioäthylparabansäure (Hptw. Bd. III, S. 955) mit Chromsäuregemisch (VAN DER SLOOTEN, C. 1897 I, 284). Aus Methyläthylthioparabansäure (S. 762) und alkoholischer  $AgNO_3$ -Lösung (ANDREASCH, B. 31, 138; C. 1899 II, 805). — Schmelzp.:  $43-44^\circ$ .

**Allylparabansäure**  $C_6H_8O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5) - \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$ . B. Durch Einwirkung von  $AgNO_3$  auf Allylthioparabansäure (S. 762) (MALY, Z. 1869, 262). Durch Einwirkung von Allyljodid auf parabansaures Silber (RUNDQUIST, Ar. 236, 450). — Durchsichtige Nadeln aus Aether. Schmelzp.:  $140^\circ$  (R.). —  $Ag_2C_6H_8O_3N_2$ . Nadel förmige Krystalle. Schmelzp.: gegen  $188^\circ$ .

**Methylallylparabansäure**  $C_7H_8O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{N}(CH_3) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(C_2H_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Beim Entschwefeln von Methylallylthioparabansäure (S. 762) mittels alkoholischer  $AgNO_3$ -Lösung (ANDREASCH, B. 31, 138; C. 1899 II, 806). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.:  $75^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

**Aethylallylparabansäure**  $C_8H_{10}O_3N_2 = CO \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(C_2H_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $66-67^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol (A., B. 31, 138; C. 1898 II, 806).

\*Oxalursäure  $C_3H_4O_4N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$  (S. 1368). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 713. — \*Kaliumsalz. Der Krystallwassergehalt ist wechselnd (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 276). —  $Ca_2C_3H_4O_4N_2 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, aus oxalursäurem Kalium, 1 Mol.-Gew.  $CaCl_2$  und 1 Mol.-Gew. KOH (MATIGNON, Bl. [3] 11, 574).

**Methyloxalursäure**  $C_4H_6O_4N_2 = H_3N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation sowohl von  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Dimethyluracil mittels neutraler Permanganatlösung (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 271). — Prismen. Schmelzp.: zwischen  $180-190^\circ$  (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Zerfällt sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung (besonders mit Barytwasser) in Oxalursäure und Methylharnstoff (S. 728).

**Formyloxalursäure**  $C_4H_4O_5N_2 + 3H_2O = CHO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H + 3H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). B. Aus Oxalursäure und Formylharnstoff (S. 731), wie Formylmalonursäure (S. 765) (GORSKI, B. 29, 2048). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $175^\circ$  unter Aufschäumen, dabei in CO und Cyanursäure (S. 719) zerfallend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol. —  $Ba_2C_4H_4O_5N_2$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag. —  $Ag_2C_4H_4O_5N_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei längerem Erhitzen auf  $60-65^\circ$ . S. 1369, Z. 16 v. o. statt: „ $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ “ les: „ $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ “ (vgl. Ponomarew, B. 18, 982).“

**Oxalyldiurethan**  $C_8H_{12}O_6N_2 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Urethan (S. 710) in 1 Mol.-Gew. Oxaläther (S. 279) mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HANTZSCH, B. 27, 1250). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $170^\circ$ . Schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

**Oxamidoessigsäure, Amidoxalyglykokoll**  $C_4H_6O_4N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Oxamäthan (S. 758) und aminoessigsäurem Kalium (S. 655) in wässriger Lösung (KERP, UNGER, B. 30, 581). — Farblose Nadeln. Bräunt sich bei  $214^\circ$ . Schmilzt unter Zersetzung bei  $224-228^\circ$ . Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sonst nahezu unlöslich. Wird schon in der Kälte von  $Ba(OH)_2$  in Oxaminessigsäure (S. 759) übergeführt. —  $K_2C_4H_6O_4N_2 + 2H_2O$ . Spiesse. —  $Ag_2C_4H_6O_4N_2$ . Weiss, lichtbeständiger Niederschlag.

Oxalyldiglykokoll, Oxamididiessigsäure  $C_6H_8O_6N_2 = CO_2H.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Glykokoll (S. 655), gelöst in Kalilauge (1,6 g KOH + 18 ccm Wasser) mit 1 Mol.-Gew. Oxalester (S. 279) unter Kühlung und säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an (KERP, UNGER, *B.* 30, 579). — Nadeln. Schmelzp.: 250° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. —  $C_6H_8O_6N_2.Ag_2$ . Käsiges Niederschlag.

Dimethylester  $C_6H_{12}O_6N_2 = C_6H_8N_2O_6(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $CH_3J$  (K., U., *B.* 30, 581). — Dünne, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 138—140°.

Aethylester  $C_8H_{12}O_6N_2 = C_6H_7N_2O_6(C_2H_5)$ . *B.* Aus 0,9 g Glykokoll, gelöst in 0,5 g KOH und 2—3 ccm Wasser, mit 2,4 g Oxaminessigsäurediäthylester (S. 759) (K., U., *B.* 30, 583). Man fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte Salzsäure. — Schmelzp.: 164—165°.

\* Rubeanwasserstoff, Dithiooxamid  $C_2H_4N_2S_2 = NH_2.CS.CS.NH_2$  (S. 1369). Condensation mit Aldehyden und secundären Aminen: WALLACH, *C.* 1899 II, 1024.

*S.* 1370, *Z.* 10 v. o. statt: „262, 304“ lies: „262, 364“.

Thioparabansäure  $C_3H_4O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 50°

einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff (S. 737), Natriummethylat und Oxalsäurediäthylester (S. 279) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 35). — Platten (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 715. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylthioparabansäure  $C_5H_8O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{NH—CO} \\ \text{N}(C_2H_5).CO \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen der Cyanadditionsproducte des Aethylthioharnstoffs (S. 738) mit Salzsäure (ANDREASCH, *B.* 31, 138; *C.* 1899 II, 805). — Strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Diäthylthioparabansäure  $C_7H_{10}O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5).CO \\ \text{N}(C_2H_5).CO \end{matrix}$ . *B.* Analog der Monoäthylverbindung (A., *B.* 31, 138; *C.* 1899 II, 805). — Fläche, gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Methyläthylthioparabansäure  $C_6H_8O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{N}(CH_3).CO \\ \text{N}(C_2H_5).CO \end{matrix}$ . Gelbe Nadelchen. Schmelzp.: 62° (A.).

\* Allylthioparabansäure  $C_6H_8O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{N}(C_3H_5).CO \\ \text{NH—CO} \end{matrix}$  (S. 1370). Die wässrige Lösung giebt mit  $AgNO_3$  zunächst einen gelben, dann missfarbig werdenden Niederschlag (RUNDQVIST, *Ar.* 236, 449).

Methylallylthioparabansäure  $C_7H_8O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{N}(CH_3).CO \\ \text{N}(C_3H_5).CO \end{matrix}$ . Sehr feine, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 56°. Leicht löslich in Alkohol (ANDREASCH, *B.* 31, 138; *C.* 1899 II, 805).

Aethylallylthioparabansäure  $C_8H_{10}O_2N_2S = CS \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5).CO \\ \text{N}(C_3H_5).CO \end{matrix}$ . Goldgelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 54° (A., *B.* 31, 138; *C.* 1899 II, 806).

*S.* 1371, *Z.* 7 v. o. statt: „Oxalidimethylhydraxin“ lies: „Oxalyldimethylhydraxin“.

*S.* 1371, *Z.* 13 v. o. statt: „A. 153“ lies: „A. 253“.

Oxalmonohydroxamsäure, Hydroxyloxaminsäure  $C_2H_3O_4N = CO_2H.C(N.OH).OH(?)$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NH_3.O.HCl$  mit 2 Mol.-Gew. alkoholischen Kali, filtrirt vom ausgeschiedenen KCl und fügt 1 Mol.-Gew. Oxaläther (S. 279) zu (LOSSEN, *B.* 27, 1108). Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. einer 13 $\frac{9}{10}$ igen  $NH_3.O$ -Lösung in 1 Mol.-Gew. Oxaläther, vermischt mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol (L.). —  $Na.C_2H_3O_4N$ . Explodirt heftig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, unter Bildung von Oxalsäure. —  $K.C_2H_3O_4N - K_2.C_2HO_4N + \frac{1}{2}H_2O$ . Zerfliesslich. —  $Pb.C_2HO_4N$ . Niederschlag.

Methylester  $C_2H_5O_4N = C_2H_2NO_4.CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäuredimethylester (S. 279) in absolutem Methylalkohol mit einer 13 $\frac{9}{10}$ igen Lösung von 1 Mol.-Gew.  $NH_3.O$  (LOSSEN). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $NH_4.C_2H_3O_4N$ . Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Na.C_2H_3O_4N + C_3H_5NO_4$ . Verpufft beim Erhitzen.

\* Oxalidihydroxamsäure  $C_2H_4O_4N_2 = C_2O_3(NH.OH)_2$  (S. 1371, *Z.* 15 v. o.). *B.* Beim Uebergiessen von Oxaläther mit einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von  $NH_3O$ .

HCl (HANTZSCH, URBAHN, *B.* 27, 801). Man leitet Ammoniak in die Lösung und erwärmt das gefällte Salz mit Essigsäure. — *Darst.* Man versetzt eine 4%ige Lösung von 3 Mol.-Gew.  $NH_3O$  in Holzgeist allmählich mit 1 Mol.-Gew. Oxaläthier (LOSSEN, *B.* 27, 1108). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Verpufft bei  $165^\circ$ . Das Silbersalz liefert mit  $CH_3J$  die Verbindung  $C_2N_2O_4(CH_3)_2$  (s. u.). —  $NH_4C_2H_2O_4N_2$ . Krystalle.

Diäthyläther  $C_2H_5O_4N_2 = C_2O_2(NH.OC_2H_5)_2$ . *B.* Bei 6-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Oxaläther mit 2 Mol.-Gew. Aethoxylamin (Hptw. Bd. I, S. 1139) (*L.*, *B.* 27, 1111). — Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $153^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Benzol, unlöslich in  $CS_2$ . —  $Na_2C_6H_{10}O_4N_2$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Zn.C_6H_{10}O_4N_2$ . —  $Cu.C_6H_{10}O_4N_2$ . Grüner Niederschlag. —  $Ag_2.C_6H_{10}O_4N_2$ .

Tetracetylderivat der Oxalodihydroxamsäure  $C_{10}H_{12}O_8N_2 = C_2O_4N_2(C_2H_3O)_4$ . *B.* Beim Kochen von Oxalidihydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, URBAHN, *B.* 28, 755). — Glänzende Würfel (aus Essigsäure). Schmelzp.:  $141^\circ$ . Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Oxalsäure, Essigsäure und  $NH_3O$ .

Oxaldimethylidihydroxamsäureäthyläther  $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2O_2[N(CH_3)(OC_2H_5)]_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Diäthyläthers der Oxalidihydroxamsäure, verteilt in Aether, und  $CH_3J$  (LOSSEN). — Allmählich erstarrendes Oel. Miscbar mit Alkohol und Aether.

Verbindung  $C_2H_{12}O_4N_2 = C_2O_4N_2(CH_3)_4$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. oxalidihydroxamsauren Silber, verteilt in Aether, und 4 Mol.-Gew.  $CH_3J$  (*L.*, *B.* 27, 1113). — Oel, das beim Stehen zum Theil erstarrt.

Verbindung  $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_3O_4N_2(C_2H_5)_4$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. oxalidihydroxamsauren Silber, verteilt in Aether, und 4 Mol.-Gew.  $C_2H_5J$  (*L.*, *B.* 27, 1113). — Oel.

Isomere Oxalidihydroxamsäure  $C_3H_7O_4N_2$ . *B.* Das Baryumsalz einer isomeren Oxalidihydroxamsäure entsteht nach LOSSEN (*B.* 27, 1105) beim Schütteln einer Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NH_3O.HCl$  in 1 Mol.-Gew. gesättigtem Barytwasser mit 1 Mol.-Gew. Oxaläther. Beim Zersetzen der Salze mit Mineralsäuren entsteht Oxalsäure. —  $Ca.C_3H_7O_4N_2 + 4H_2O$  (über  $H_2SO_4$ ). Niederschlag. Explodirt bei  $50^\circ$ . —  $Ba(C_3H_7O_4N_2)_2$  (bei  $50^\circ$ ). Sehr explosiv. —  $Cu.C_3H_7O_4N_2 + H_2O$  (über  $H_2SO_4$ ). Hellgrüner Niederschlag. Explodirt bei  $50^\circ$ . —  $Ag_2.C_3H_7O_4N_2$ . Niederschlag. Explodirt bei  $50^\circ$ .

## 2. \*Amide der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ (*S.* 1371—1376).

Malonamidsäureäthylester  $C_5H_9O_3N = NH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Iminolonsäureäthylester (PINNER, *B.* 28, 479). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.:  $50^\circ$ . Außerst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

\*Malonamid, Propandiamid  $C_3H_5O_2N_2 = CH_2(CO.NH_2)_2$  (*S.* 1371). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 358,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). Mit Furfurol und Natriumäthylat entsteht Furalmalonamid (Hptw. Bd. III, S. 718). Beim Erwärmen des aus Malonamid und Brom erhaltenen Productes mit Kalilauge entsteht Hydantoin-säure (*S.* 734). Malonamid giebt mit Kupfersalz und Kali intensive Rothfärbung (SCHIFF, *A.* 299, 252).

Iminomalonamid, Malonamidamidin  $C_3H_7ON_3 = NH_2.CO.CH_2.C(NH).NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Iminomalonsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 28, 479). —  $C_3H_7ON_3.HCl$ . Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei  $150^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Mit Anilin + Alkohol entsteht diphenylacetamidincarbonsaures Anilin (Spl. zu Bd. III, S. 347).

\*a b-Dimethylmalonamid  $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_2(CO.NH.CH_3)_2$  (*S.* 1371). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 686,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265).

\*a b-Diäthylmalonamid  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_2(CO.NH.C_2H_5)_2$  (*S.* 1371). *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 2 g Aethoxycumalindicarbonsäureester (*S.* 445) mit 30 ccm benzolischer Aethylaminlösung von 10% (HAUSSMANN, *A.* 285, 97). — Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 995,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265).

\*Aethylenmalonamid  $C_5H_8O_2N_2 = CH_2 \begin{matrix} \diagup CO.NH.CH_2 \\ \diagdown CO.NH.CH_2 \end{matrix}$  (*S.* 1371). *B.* Entsteht neben Aethylen-diaminodithylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester aus Dicarboxylglutaconsäureester (*S.* 444) und Aethylen-diaminlösung (RUHEMANN, SEDZWICK, *B.* 28, 824). — Pulver. Schmelzp.: ca.  $280^\circ$  (unter Zersetzung).

\*Dichlormalonamid  $C_3H_4O_2N_2Cl_2 = CCl_2(CO.NH_2)_2$  (*S.* 1371). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetrachloraceticarbonsäureäthylester (*S.* 375) (DOORSON, *Soc.* 75, 171). — Schmelzp.:  $204-205^\circ$  (uncorr.). Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

\*Dibrommalonamid  $C_3H_4O_2N_2Br_2 = CBr_2(CO.NH_2)_2$  (*S.* 1372). Hydrazinhydrat erzeugt Mesoxalimidhydrazon (Spl. zu Hptw. Bd. I, S. 1398). Analog wirkt Phenylhydrazin (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1002).

**a**-Dimethyl-Isonitrosomalonamid  $C_5H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Dimethylviolursäure (S. 766), gelöst in siedendem Wasser, mit 3 Thln. krystallisiertem Barythydrat (ANDREASCH, *M.* 16, 775). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 228°. Lieft beim Erwärmen mit starker Salpetersäure Dimethyluitromalonamid (s. u.).

**Nitromalonamid**  $C_3H_5O_4N_3 = CH(NO_2)(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Malonsäureamid in 8 Thle. rauchender Salpetersäure (bei 0°) (RUEHMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1005). — Sechseckige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 172°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Beim Kochen mit Kalilauge wird  $CO_2$  abgespalten. Beim Erhitzen mit Anilin wird ab-Diphenylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 378) gebildet. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit  $CH_3J$  und Holzgeist wird Nitromalonamid regeneriert. Durch Behandeln mit Natriumalgam bei 0° und später bei 100° entsteht Aminomalonsäure (S. 667). —  $K_2C_3H_4O_4N_3$  (bei 100°). Nadeln. —  $Pb(C_3H_4O_4N_3)_2$ . Gelbe Krystalle. —  $Ag_2C_3H_4O_4N_3$ . Gelbe Krystalle.

**a**-b-Dimethyl-Nitromalonamid  $C_5H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  (bei 100°). *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dimethyliditursäure (S. 766) mit 2 Thln. KOH, beides gelöst in wenig Wasser (ANDREASCH, *M.* 16, 777). Man lässt einige Tage stehen. Beim Erwärmen von Dimethylisonitrosomalonamid (s. o.) mit conc. Salpetersäure (A.). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit wässriger conc. Salzsäure auf 110° in  $CO_2$ , Ameisensäure, Methylamin und  $NH_3O$ . —  $K_2C_5H_8O_4N_3$  (bei 100°). Mikroskopische Nadeln. —  $Ba(C_5H_8O_4N_3)_2 + H_2O$ . Mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu(C_5H_8O_4N_3)_2$ . Krystallinischer, himmelblauer Niederschlag.

**a**-b-Dimethyl-Chlornitromalonamid  $C_5H_8O_4N_3Cl = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  (bei 100°). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von Dimethylnitromalonamid (ANDREASCH, *M.* 16, 783). — Lange, glasglänzende Spiesse. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich, besonders in warmem Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in  $CHCl_3$ . Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in Dimethylnitromalonamid zurückverwandelt.

**a**-b-Dimethyl-Bromnitromalonamid  $C_5H_8O_4N_3Br = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dimethylnitromalonamid, gelöst in warmem Wasser und Bromwasser (A.). — Tafeln. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Guanidinderivate der Malonsäure.

**Malonylguanidin**  $C_4H_5O_2N_3 + H_2O = CH_2 \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle C : NH + H_2O$ . *B.* Aus Guanidin (S. 637) und Malonsäurediäthylester (S. 280) (W. TRAUBE, *B.* 26, 2553). — Scheidet sich beim Versetzen der Lösung in Ammoniak mit Essigsäure in Nadeln ab. Schmelzp.: 310°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien, unlöslich in Alkohol. —  $Ba(C_4H_4O_2N_3)_2 + 8H_2O$ . Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Guanidinsalz  $CH_5N_3 \cdot C_4H_5O_2N_3$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Guanidin und Natriumäthylat mit Malonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 36). — Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Dibrommalonylguanidin**  $C_4H_3O_2N_3Br_2 = CBr_2 \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle C : NH$ . *B.* Aus Malonylguanidin, vertheilt in Wasser, und Brom (TRAUBE, *B.* 26, 2554). — Nadelchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

**Isonitrosomalonylguanidin**  $C_4H_4O_3N_4 = C(N \cdot OH) \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle C : NH$ . *B.* Das Ammonsalz entsteht bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonylguanidin und 1 Mol.-Gew.  $KNO_2$  in Ammoniak mit verdünnter Salzsäure (Tr., *B.* 26, 2555). Wird aus den Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als graugrüner, schleimiger Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser. Wird von  $H_2S$  zu Aminomalonylguanidin (s. u.) reducirt. —  $NH_4 \cdot C_4H_8O_3N_4 + H_2O$ . Veilchenblaue Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Ca \cdot A_2 + 4H_2O$ . Niederschlag, aus mikroskopischen, hellrothen Nadelchen bestehend.

**Nitromalonylguanidin**  $C_4H_4O_4N_4 = CH(NO_2) \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle C : NH$ . *B.* Beim Eintragen von Malonylguanidin in rauchende Salpetersäure (Tr.). — Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge mit intensiv gelber Farbe. —  $NH_4 \cdot C_4H_8O_4N_4 + H_2O$ . Schwefelgelbe Prismen.

**Aminomalonylguanidin**  $C_4H_6O_2N_4 = NH_2 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \rangle C : NH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von  $H_2S$  in eine salzsäure Lösung von Isonitrosomalonyl-

guanidin (Tr., B. 26, 2556). Man trägt das Ammonsalz des Isonitrosomalonylguanidins in eine siedende Lösung von  $NH_4HSO_3$  ein und kocht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit verdünnter Salzsäure (Tr.) — Niederschlag. Unbeständig. Liefert beim Kochen mit  $KCNO$  Iminopseudoharnsäure (S. 752). Wird von  $HNO_3$ ,  $Cl$  u. s. w. zu Oxalylguanidin (S. 760) oxydirt. —  $C_4H_6O_2N_4.HCl + H_2O$ . Lange, seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $(C_4H_6O_2N_4)_2.H_2SO_4$ . Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

\* Harnstoffderivate der Malonsäure (S. 1372—1376).

Formylmalonursäure  $C_6H_6O_5N_2 = CHO.NH.CO.NH.CO.CH_2.CO_2H$  (bei  $100^\circ$ ). B. Bei 9-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von Formylharnstoff (S. 731) mit Malonsäure (S. 280) und Eisessig (Gorski, B. 29, 2046). — Silberglänzende Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzpt.:  $189-190^\circ$  (unter Aufschäumen). Schwer löslich in siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge Ameisensäure ab. —  $Ba(C_6H_6O_5N_2)_2$ . Niederschlag. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

\* Malonylharnstoff, Barbitursäure  $C_4H_4O_3N_2 + 2H_2O = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle CH_2 + 2H_2O$  (S. 1372). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und der Natriumsalze: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 716. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid in saurer Lösung entsteht Alloxanphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 721) (KÜHLING, B. 31, 1972).

\* Dichlorbarbitursäure  $C_4H_2O_3N_2Cl_2$  (S. 1373). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 719.

\* Dibrombarbitursäure  $C_4H_2O_3N_2Br_2 = CO.N_4H_2.C_3Br_2O_2$  (S. 1373). Elektrische Leitfähigkeit: Tr., Ph. Ch. 16, 719.

S. 1373, Z. 27 v. o. statt: „A. 263, 63“ lies: „A. 236, 63“.

\* Nitrobarbitursäure, Dilitursäure  $C_4H_3O_5N_3 + 3H_2O = CO.N_3H_2.C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$  (S. 1373). Die Constitution der Nitrobarbitursäure entspricht wohl der Isonitroform (vgl. S. 59). Die wässrige, schwach gefärbte Lösung ändert ihre Farbe beim Zusatz von 1 Äquivalent Alkali kaum, wird aber durch Zusatz eines zweiten Äquivalentes Alkali intensiv gelb. Elektrische Leitfähigkeit: Tr., Ph. Ch. 16, 718; HOLLEMAN, R. 16, 162. —  $Na.C_4H_3O_5N_3 + 2H_2O$ . Elektrische Leitfähigkeit: Tr. — Das Baryumsalz wird durch  $H_2SO_4$  zersetzt (H.)

\* Isonitrosobarbitursäure, Violursäure bezw. Pseudoviolursäure  $C_4H_3O_4N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C:NOH$  (S. 1374). Darst. Man erwärmt 20 g Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398) und 10 g salzsaures Hydroxylamin in 150 g Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (GUINCHARD, B. 32, 1740). — Leitfähigkeit: Gv. Die in festem Zustand farblose Säure löst sich in Wasser mit violetter Farbe auf, deren Intensität durch Erwärmen wächst, durch Abkühlen sinkt (Uebergang in die Ionen der anders constituirten, wahren Violursäure, von der sich auch die Salze ableiten).

Methyläther  $C_5H_5O_4N_3 = OC \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C:N.OCH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Violursäure und Jodmethyl in ätherischer Lösung (G., B. 32, 1740). — Farblose Blättchen aus Ligroin. Zersetzt sich bei  $270^\circ$ . Löslich in allen Lösungsmitteln.

\* Aminobarbitursäure, Uramil, Murexin  $C_4H_5O_3N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle CH.NH_2$  (S. 1374—1375). B. Entsteht neben Bromuraminobarbitursäure bei allmählichem Eintropfen unter Kühlung von 20 g Brom in, in 30 ccm Wasser vertheiltes, Sulphydrylaminoauracil (S. 768) (WEIDEL, NIEMITOWICZ, M. 16, 728). Durch Reduction von Alloxanphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 721) mit einem grossen Ueberschuss von Sn + conc. Salzsäure (KÜHLING, B. 31, 1973).

Pseudoharnsäure  $CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle CH.NH.CO.NH_2$  und Derivate s. Hptw. Bd. I, S. 1338 u. Spl. dazu.

\* Bromaminobarbitursäure  $C_4H_4O_3N_3Br$  (S. 1375). B. Entsteht neben Uramil (s. o.) aus Sulphydrylaminoauracil, suspendirt in Wasser, und Brom unter Kühlung (WEIDEL, NIEMITOWICZ, M. 16, 729).

7-Methyluramil  $C_5H_7O_3N_3 = CO \langle \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \rangle CH.NH.CH_3$ . B. Neben Uramil, beim Erwärmen von Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398) mit wässriger Methylaminsulfidlösung (S. 596) auf  $70-75^\circ$  und Zersetzung des so erhaltenen methylthionursäuren Methylamins durch Salzsäure (E. FISCHER, B. 30, 561). — Addirt  $KCNO$  unter Uebergang in 7-Methylpseudoharnsäure (S. 752).

1-Methyluramil  $C_5H_7O_3N_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ NH \quad CO \end{array} \right\rangle CH.NH_2$ . *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf 80° von 4 Thln. Methylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) mit 12 Thln. conc. Ammoniumsulfidlösung (dargestellt aus Ammoniak von 19%) . Man erhitzt den abfiltrirten Niederschlag 5 Minuten lang auf 100° mit 3 Thln. rauchender Salzsäure, vertreibt die Salzsäure bei 60° im Vacuum und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser (E. FISCHER, *B.* 30, 3091). — Blättchen (aus Wasser).

\* *ab*-Dimethylbarbitursäure  $C_6H_8O_3N_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle CH_2$  (*S.* 1375). *B.* Beim Erhitzen von Dichlordimethylbarbitursäure (s. u.) mit starker Jodwasserstoffsäure und etwas Jodphosphonium (TECHOW, *B.* 27, 3084). Man verjagt die Jodwasserstoffsäure und erhitzt den Rückstand auf 160°. Mit  $NaNO_2$  entsteht Dimethylviolursäure (s. u.) —  $K_2C_6H_4O_3N_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dichlordimethylbarbitursäure  $C_6H_8O_3N_2Cl_2 = CO \left[ N(CH_3).CO \right]_2.CCl_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Amalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1402) mit 2 Thln.  $PCl_5$  auf 180° (TECHOW, *B.* 27, 3083). — Nadeln oder grosse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien oder  $Ag_2O$ , in Salzsäure und Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400). Liefert mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium Dimethylbarbitursäure.

Dimethyldilursäure, Dimethylnitrobarbitursäure  $C_6H_7O_5N_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3). \\ N(CH_3). \end{array} \right\rangle CH.NO_2$ . *B.* Durch Oxydation von Dimethylviolursäure (s. u.) mit starker Salpetersäure (TECHOW, *B.* 27, 3085; ANDREASCH, *M.* 16, 26). — Mikroskopische Krystalle (aus Aceton). Löslich in 5,98 Thln. Wasser von 14°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmilzt nach doppelter Fällung mit Salzsäure bei 152° und verwandelt sich dabei in Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) (HOLLEMAN, *R.* 16, 162). Zeigt in wässriger Lösung gelbe Farbe und grosse elektrische Leitfähigkeit; entspricht daher wohl der Isonitroform (vgl. S. 59). Wird von Jodwasserstoffsäure zu Dimethyluramil (s. u.) reducirt, durch überschüssige Alkalien bald zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in  $CO_2$ , Methylamin und Dimethylnitromalonamid (S. 764). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entstand einmal eine Verbindung vom Schmelzp.: 148—149°. —  $NH_4.C_6H_6O_5N_3$ . Lange, dünne, seidenglänzende Nadeln. —  $Na.C_6H_6O_5N_3 + H_2O$ . Gelbe Nadeln (ANDREASCH). Krystallisirt mit  $4H_2O$  in feinen, gelben, in warmem Wasser leicht löslichen Prismen (TECHOW). —  $K_2C_6H_6O_5N_3$ . Grünlichgelbe Nadelchen. —  $Mg(C_6H_6O_5N_3)_2 + 4H_2O$ . Gelblichgrüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_6H_6O_5N_3)_2$ . Flache Prismen. —  $Sr(C_6H_6O_5N_3)_2$ . Kornblumenblaue Krystalle. —  $Ba(C_6H_6O_5N_3)_2 + 2H_2O$ . Rosenfarbige Nadeln. —  $OH.Pb.C_6H_6O_5N_3$ . Atlasglänzende, hellgelbe Blättchen. —  $Ag.C_6H_6O_5N_3$ . Grauviolette, glasglänzende Prismen.

Dimethylchloridilursäure  $C_6H_6O_5N_3Cl = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle CCl(NO_2)$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Dimethyldilursäure in Wasser (ANDREASCH, *M.* 16, 785). — Feine Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Zersetzt sich bei 150°, ohne bis 240° zu schmelzen. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ .

Dimethylbromdilursäure  $C_6H_6O_5N_3Br = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle NBr(NO_2)$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von Dimethyldilursäure in warmem Wasser (ANDREASCH, *M.* 16, 786). — Krystallkörner (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: ca. 152° (theilweise).

Dimethylviolursäure, Dimethylisonitrosomalonylharnstoff  $C_6H_7O_4N_3 + H_2O = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle C:N.OH + H_2O$ . *B.* Bei 24-stdg. Stehen, wie auch bei gelindem Erwärmen von Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400), gelöst in Wasser, mit wenig überschüssigem  $NH_3O.HCl$  (TECHOW, *B.* 27, 3084; ANDREASCH, *M.* 16, 17). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen der conc. Lösung von 2 g  $NaNO_2$  in die auf 60° erwärmte Lösung von 2 g Dimethylbarbitursäure (s. o.) in 14 ccm Wasser (E. FISCHER, *ACH.* *B.* 28, 3142). — Feine, perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124° (wasserhaltig); 141° (wasserfrei) (E. F., A.). Zersetzungspunkt: 137° (HOLLEMAN, *R.* 16, 167 Anm.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in heissem Aceton, sehr wenig in kaltem Alkohol. Wird durch Eisenvitriol intensiv dunkelblau gefärbt. Mit  $Sn + HCl$  entsteht Amalinsäure (Hptw. Bd. I, S. 1402). Salpetersäure erzeugt Dimethyldilursäure (s. o.). Liefert bei der Reduktion mit starker Jodwasserstoffsäure Dimethyluramil (S. 767). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in  $CO_2$ , Methylamin und Dimethylisonitrosomalonalonamid (S. 764), beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und Dimethylalloxan. — Salze:

ANDREASCH. —  $NH_4.C_6H_6O_4N_3 + H_2O$ . Tiefrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Na.C_6H_6O_4N_3 + 3H_2O$ . Pfirsichblüthrothe, kleine Nadeln (E. F., A.). —  $K.C_6H_6O_4N_3$ . Violette, schimmernde Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit intensiv violetter Farbe, unlöslich in Alkohol. Wird durch Kalilauge zersetzt. —  $K.C_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O_4N_3$ . Dünne, orangefarbene Nadeln. —  $Sr(C_6H_6O_4N_3)_2 + 2H_2O$ . Rothe Nadeln. —  $Ba(C_6H_6O_4N_3)_2 + 4H_2O$ . Granatrothe Täfelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. —  $Zn(C_6H_6O_4N_3)_2$ . Rothe Täfelchen. —  $Pb(C_6H_6O_4N_3)_2$ . Hellrothe Warzen; rosenrothe Nadelbüschel. — Ag.Ä. Blauvioletter Niederschlag.

1,3-Dimethyluramil  $C_8H_9O_3N_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle CH.NH_2$ . B. Bei mehrstündigem

Stehen von 1 Thl. dimethylthionursäurem Ammoniak (S. 768), gelöst in 4–5 Thln. rauchender Salzsäure (TECHOW, B. 27, 3087). Man löst das Product in Wasser und füllt durch Neutralisiren mit  $(NH_4)_2CO_3$ . — Bei der Reduction von Dimethylviolursäure (oder Dimethyldilutursäure) (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure (T.). — *Darst.* Die durch Oxydation von Caffeïn (Hptw. Bd. III, S. 957) mit  $KClO_3$  und HCl erhaltene Dimethylalloxanlösung wird durch vorsichtigen Zusatz von  $SO_2$  von Chlor befreit, mit festem  $(NH_4)_2CO_3$  neutralisirt, in überschüssige, conc. Ammonsulfatlösung gegossen, und 1 Stunde lang auf  $100^\circ$  erwärmt (E. FISCHER, ACH, B. 28, 2475). Man löst den nach dem Erkalten entstandenen Krystallbrei in wenig Salzsäure (D: 1,19) und neutralisirt die nach einigen Stunden filtrirte Lösung vorsichtig mit  $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung. — Seideglänzende Flocken. Schmelzp.: ca.  $200^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in kalten, verdünnten Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Amalinsäure (HPTW. Bd. I, S. 1402). Färbt sich, feucht, an der Luft rasch roth. Reducirt  $AgNO_3$  und FEHLING'Sche Lösung sofort. Wird durch Alkalien zersetzt. Beim Erwärmen mit überschüssiger  $KCNO$ -Lösung entsteht Dimethylpseudoharnsäure (S. 752). —  $(C_8H_9O_3N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Prismen.

1,3,7-Trimethyluramil  $C_7H_{11}O_3N_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle CH.NH.CH_3$ . B. Bei der

Einwirkung von Salzsäure auf das aus Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) und Methylaminulfat (S. 596) erhaltene thionursäure Salz (E. FISCHER, B. 30, 565). — Feine, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Färbt sich in feuchtem Zustande, in wässriger Lösung oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  purpurroth. Zersetzt sich vollständig gegen  $200^\circ$ . In Wasser leichter löslich als in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien. Beim Kochen seiner wässrigen oder alkalischen Lösungen wird es zerstört. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es bereits in der Kälte. Beim Erwärmen mit  $KCNO$  wird es in 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure (S. 752) übergeführt.

Malonyldiäthylharnstoff, Diäthylbarbitursäure  $C_8H_{12}O_3N_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5) \\ N(C_2H_5) \end{array} \right\rangle$ .

$CO \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ . B. Beim 2-stdg. Erwärmen von 11,2 g ab-Diäthylharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1298) mit 6,2 g Malonsäure (S. 280) und 6 g  $POCl_3$  auf dem Wasserbade (SEMBRITZKI, B. 30, 1815). — Rhombische Krystalle (TRETZE) aus Benzol + Petroleumäther. Schmelzp.:  $52-53^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Methylalkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroleumäther. Giebt mit Salpetersäure erwärmt Diäthylalloxan (Spl. zu Bd. I, S. 1400) und eine Verbindung  $C_{16}H_{20}O_9N_6$  (s. u.).

Acetylmalonyldiäthylharnstoff  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5N_2O_3(COCH_3)$ . B. Beim zweistündigen Erhitzen äquimolekularer Mengen von Diäthylharnstoff mit Malonsäure und  $POCl_3$  im Rohr auf  $100^\circ$  (SEMBRITZKI). — Schmelzp.:  $62,5^\circ$ . Liefert durch Einwirkung von Bromwasser Dibrommalonyldiäthylharnstoff (s. u.).

Dichloromalonyldiäthylharnstoff  $C_8H_{10}O_3N_2Cl_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5) \\ N(C_2H_5) \end{array} \right\rangle CCl_2$ . B. Aus Malonyldiäthylharnstoff,  $KClO_3$  und rauchender Salzsäure (SEMBRITZKI). — Glänzendweiße Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.:  $87,5^\circ$  (corr.).

Dibrommalonyldiäthylharnstoff  $C_8H_{10}O_3N_2Br_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5) \\ N(C_2H_5) \end{array} \right\rangle CBr_2$ . B. Beim Zufügen von Brom zur Suspension des Malonyldiäthylharnstoffs oder Acetylmalonyldiäthylharnstoffs oder der Diäthylviolursäure (s. u.) (SEMBRITZKI). — Monokline, würfelförmliche oder säulenförmige Krystalle (TRETZE, C. 1899 II, 1081). Schmelzp.:  $86-87^\circ$  (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Petroleumäther, sehr leicht in Aether, schwer in heissem Alkohol; unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure; löslich in verdünnter Natronlauge unter Zersetzung.

Verbindung  $C_{16}H_{20}O_9N_6$  (Anhydrid des Mononitromalonyldiäthylharnstoffs oder gemischtes Anhydrid aus Malonyldiäthylharnstoff und Dinitromalonyldiäthylharnstoff [?]). B. Bei der Einwirkung von nitritthaltiger Salpetersäure auf Malonyldiäthylharnstoff (s. o.) neben Diäthylalloxan. Durch Einwirkung von

gewöhnlicher Salpetersäure auf Diäthylviolursäure (s. u.) (SEMBRITZKI, *B.* 30, 1820). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: gegen 180° (corr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe unter schwacher Gasentwicklung.

**1,3-Diäthyluramil**  $C_8H_{13}O_3N_3 = CO \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5).CO \\ N(C_2H_5).CO \end{array} \right\rangle CH.NH_2$ . *B.* Aus Diäthylviolursäure (s. u.) durch Reduction mit  $HJ + PH_4J$  oder gelbem Phosphor bei  $-20^\circ$  (SEMBRITZKI, *B.* 30, 1821). — Glänzende Krystallschuppen. Schmelzp.: gegen 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; beim Erhitzen dieser Lösungen zersetzt sich die Substanz partiell. Vereinigt sich mit  $KCNO$  zu 1,3-Diäthylpseudoarnsäure (S. 752).

**Diäthylviolursäure**  $C_8H_{11}O_4N_3 + H_2O = CO \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5).CO \\ N(C_2H_5).CO \end{array} \right\rangle C:NOH + H_2O$ . *B.* Aus Malonyldiäthylharnstoff (s. o.) und Kaliumnitrit (SEMBRITZKI, *B.* 30, 1816). — Farblose Blättchen oder Prismen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 90°, der wasserfreien Substanz ca. 107°. Liefert durch Einwirkung von Bromwasser Dibrommalonyldiäthylharnstoff (s. o.), durch Einwirkung von Salpetersäure eine Verbindung  $C_{16}H_{20}O_9N_6$  (s. o.). — Salze:  $C_8H_{10}O_4N_3.NH_4$ . Blauviolett. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol in das saure Salz  $C_8H_{10}O_4N_3.NH_4 + C_8H_{11}O_4N_3 + 2H_2O$  über, das gelbe Kryställchen bildet. —  $C_8H_{10}O_4N_3.Na + C_8H_{11}O_4N_3 + 3H_2O$ . Ziegelrothe Nadelchen, aus Wasser. —  $C_8H_{10}O_4N_3.K + C_8H_{11}O_4N_3 + 2H_2O$ . Goldgelbe Nadelchen. — Baryumsalz. In Wasser schwer lösliche Nadelchen. — Ferro-Salz. Tiefblau (charakteristisch).

\* **Thiobarbitursäure**  $C_4H_4O_2N_2S = CS \left\langle \begin{array}{l} NH.CO \\ NH.CO \end{array} \right\rangle CH_2$  (S. 1375). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2-stdg. Erwärmen auf 80° einer alkoholischen Lösung von 4,75 g Thiobarnstoff (S. 737) mit einer alkoholischen Lösung von 10 g Natriummalonsäurediäthylester (S. 280) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 456; [49, 38). — Schmelzp.: 235° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). —  $Na.C_4H_3O_2N_2S + 2H_2O$ . Rhombische, flache Platten (aus Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Dimethylthionursäure**  $C_6H_6O_6N_3S = CO[N(CH_3).CO]_2.CH.NH.SO_3H$ . *B.* Das Ammonsalz entsteht bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von Dimethylalloxan (Hptw. Bd. I, S. 1400) mit  $(NH_4)_2SO_3$  und  $NH_4.HCO_3$  (TECHOW, *B.* 27, 3086). Man lässt 24 Stunden stehen. — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Dimethyluramil (S. 767). —  $NH_4.C_6H_6O_6N_3S + 2H_2O$ . Glänzende Nadeln. Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser. Reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. —  $Ba.C_6H_7O_6N_3S$ . Seideglänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

**Thiouramil, Sulfhydrylaminouracil**  $C_4H_5O_2N_3S = CO \left\langle \begin{array}{l} NH.C(SH) \\ NH - CO \end{array} \right\rangle C.NH_2$ . *B.* Man löst 60 g Harnsäure (S. 747) in 2400 ccm lauwarmem Wasser durch Zusatz von Kalilauge, verdünnt mit 1400 ccm Wasser, versetzt dann mit 1 L. frisch bereiteter  $(NH_4)_2S$ -Lösung und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 155—160° (E. FISCHER, *ACH. A.* 288, 159). Die rasch eingeeengte, heisse Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Product mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Zur Reinigung löst man die Säure in warmer Sodalösung und giesst in heisse Salzsäure von 15%. — Das Ammoniumsalsz entsteht bei 4-stdg. Erhitzen auf 185° von 2,5 g Harnsäure mit 15 ccm  $(NH_4)_2S$  (aus Ammoniak von 29%) (WEIDEL, NIEMITOWICZ, *M.* 16, 725). Man wäscht das ausgeschiedene Product mit Alkohol, löst sofort in heissem, ammoniakhaltigem Wasser und giesst die Lösung in verdünnte Essigsäure. — Monokline Prismen (aus conc. Salzsäure). Schmilzt nicht bis weit über 300°. Löslich in ca. 500—600 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Sehr leicht löslich in Vitriolöl. Beständig gegen Alkalien. Zerfällt mit conc. Salpetersäure in der Kälte in Schwefelsäure und Alloxan (Hptw. Bd. I, S. 1398). Die kochende, wässrige Lösung färbt einen Fichtenspahn erst orange, dann orangeroth. Mit Bromwasser entstehen Uramil (S. 765), Bromuramil, Isobarbitursäure (Hptw. I, S. 1347),  $HBr$ ,  $NH_4Br$  und  $H_2SO_4$ . Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  und Glykokoll (S. 655). Beim Kochen des Ammoniumsalszes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des  $\mu$ -Methyl- $\beta$ -Oxythiazol- $\alpha$ -Carbonsäureureids (s. Hptw. Bd. IV, S. 542). Beim Kochen mit  $KCNO$  und Wasser entsteht  $\beta$ -Thiopseudoarnsäure (S. 753). —  $NH_4.C_4H_4O_2N_3S$  (im Vacuum). Glänzende, goldgelbe Blätter. Recht schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in  $(NH_4)_2S$ -Lösung. Verliert schon bei 100° Ammoniak. —  $Na.C_4H_3O_2N_3S + H_2O$ . Gelbliche Nadelchen. —  $K.C_4H_4O_2N_3S + H_2O$ . Nadeln oder Prismen. Löslich in ca. 3 Thln. siedendem Wasser.

**S-Methylthiouramil**  $C_5H_7O_2N_3S = CH \left\langle \begin{array}{l} NH.C.S.CH_3 \\ \geq C.NH_2 \\ NH.CO \end{array} \right\rangle$ . *B.* Bei 10 Minuten langem

Schütteln von 20 g Thiouramilkalium, gelöst in 240 ccm Wasser, mit 20 g  $CH_3J$  (E. FISCHER, *ACH*, *A.* 288, 164). — Nadeln und Prismen (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 252—253° (rasch erhitzt, unter Zersetzung). Löslich in ca. 50 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedenden Mineralsäuren und Eisessig, leicht in Alkalien und Ammoniak. Zerfällt bei 4-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Methanthiol (S. 127). Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Alloxan (S. 786). Beim Erwärmen mit  $KCNO$  und Wasser entsteht  $\beta$ -Methylthiopseudo-harnsäure (S. 753).

**N,N-Dimethylthiouramil**  $C_6H_8O_2N_2S = CO \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \cdot C(SH) \\ N(CH_3)_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle \cdot C.NH_2$ . *B.* Man löst 2 g  $\gamma$ -Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) durch Zusatz von Ammoniak in 14 g Wasser, versetzt mit 30 ccm frisch bereiteter, conc. Schwefelammonium-Lösung und erhitzt 2 Stunden lang auf 135° bis 140° (E. FISCHER, *ACH*, *A.* 288, 174). Man kocht das Product mit Wasser aus. — Nadeln (aus Wasser). Prismen oder Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich rasch erhitzt bei 200—230°. Löslich in ca. 70 Thln. heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Alkalien. Färbt den Fichtenspahn beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung roth. Gibt mit Chlorwasser die Murexidprobe (vgl. S. 747).

**Oxalyldithiouramil**  $C_{10}H_8O_6N_2S_2 = C_4H_4O_2N_2S \cdot C_2O_2 \cdot C_4H_4O_2N_2S$ . *B.* Beim Erhitzen auf 155° von 1 g  $\beta$ -Thiopseudo-harnsäure (S. 753) mit 40 g geschmolzener Oxalsäure (E. FISCHER, *ACH*, *A.* 288, 172). — Krystallpulver (aus heissem Wasser). Löslich in ca. 400 Thln. heissem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit starker Kalilauge theilweise in Oxalsäure und Thiouramil.

**Malonhydroxamsäure**  $C_3H_5O_4N = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(N.OH).OH$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen einer wässrigen Lösung von malondihydroxamsaurem Ammonium (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBAHN, *B.* 27, 804). —  $NH_4 \cdot C_3H_4O_4N$ . Schmelzp.: 181°.

**Malondihydroxamsäure**  $C_3H_5O_4N_2 = CH_2 \cdot [C(N.OH).OH]_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten (unter Kühlung) von Ammoniak in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (S. 280) und einer conc., wässrigen Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NH_3O$ .  $HCl$  (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBAHN, *B.* 27, 803). Man zerlegt das Ammoniumsalz durch Essigsäure. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 154—155° (unter stürmischer Zersetzung). Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Wasser entsteht Malonhydroxamsäure. —  $NH_4 \cdot C_3H_5O_4N_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser.

### 3. \*Amide der Säuren $C_4H_6O_4$ (S. 1377—1385).

\***Succinaminsäure, Butanamidsäure**  $C_4H_7O_3N = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 1377). *Darst.* Man erhält das Silbersalz, indem man eine Lösung von Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) in Ammoniak, nachdem man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben hat, mit Wasser und mit  $AgNO_3$  versetzt; das Silbersalz wird mit  $H_2S$  zersetzt (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 18, 361 Anm.). — Krystalle. Schmelzp.: 154° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 375). — Hydroxylaminsalz  $NH_3O \cdot C_4H_7O_3N$ . *B.* Aus succinaminsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEV, *Z.* 31, 379; *C.* 1899 II, 32).

**Methylester**  $C_4H_7O_3N = NH_2 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Succinimid (S. 770) mit der achtfachen Menge  $CH_3OH$  im Einschmelzrohr auf 170° (HOOGWERFF, VAN DORP, *C.* 1899 I, 251; *R.* 18, 360). Aus Silbersuccinamat durch Erhitzen mit  $CH_3J$  in Aceton (H., v. D.) — Täfelchen. Schmelzp.: 89—91°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Petrolätmäther.

S. 1377, Z. 23 u. 24 v. o. statt: „Boeddinhous, *A.* 251, 319<sup>u</sup> lies: „Boeddinhous, *A.* 251, 319; 252, 350<sup>u</sup>“.

**Bernsteinguansäure**  $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$  s. S. 772.

**Links-2-Bromsuccinamin(4)-Säure(I)**  $C_4H_6O_3NBr = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 45 g Links-Asparagin (s. u.) in 60 ccm Schwefelsäure (1:4) mit 40 g KBr, gelöst in 50 ccm Wasser und 40 g Brom, und leitet 2 Stunden lang  $NO$  ein (WALDEN, *B.* 28, 2769). — Grosse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Essigäther. Für die Lösung in absolutem Alkohol oder Essigäther ist bei  $c = 6,66$   $[\alpha]_D = -67,35^\circ$ . Liefert mit  $NOBr$  inactive und linksdrehende Brombernsteinsäure (S. 286—287). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht fumaraminsaures Ammon (S. 776), bei höherer Temperatur Asparagimid (S. 771) (PIUTTI, *B.* 29, 2069).

\***Verbindungen**  $C_4H_8O_3N_2 = CO_2H \cdot C_2H_3(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 1377—1379). a) \***Links-Asparagin, Aminosuccinaminsäure**  $C_4H_8O_3N_2 + H_2O$  (S. 1377—1378). Ueber die

pflanzenphysiologische Bedeutung vgl.: SCHULZE, *H.* 24, 18. Ueber Bedingungen der Asparaginbildung in Pflanzen: SUZUKI, *C.* 1897 I, 933. Ueber die Bildung in Keimpflanzen: SCHULZE, *Ch. Z.* 21, 625. Auch abgestorbene Blätter können Asparagin aus Proteiden bilden (MIYACHI, *C.* 1897 I, 930). B. Entsteht neben d-Asparagin aus Maleinsäureanhydrid (S. 323) und conc. alkoholischem Ammoniak bei 105—110° (PIUTTI, *B.* 29, 2070). — {Grosse, rhombische, linkshemiédrische} (RAMMELSBERG u. A., *B.* 29, 2071) {Krystalle}. Mit Rechts-Asparagin (abgesehen von der Stellung der hemiédrischen Flächen) krystallographisch identisch (FREUNDLER, *C. r.* 125, 657). Schmilzt bei 226—227° (im geschlossenen Röhrchen, unter Zersetzung) (MICHAEL, *B.* 28, 1632). 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5°: 0,62 Thle., bei 31,5°: 0,75 Thle., bei 46°: 1,14 Thle., bei 70°: 2,25 Thle. Säure (COOK, *B.* 30, 295). Dreht in wässriger Lösung nach rechts; die Drehung nimmt mit steigender Erwärmung ab, ist bei 75°: 0. Darüber tritt Linksdrehung ein (*C.*, *B.* 30, 296). Alkali-bindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* 1897 II, 936. Asparagin wird von den Hypobromiten des Kaliums oder Baryums in alkalischer Lösung nicht in Diaminopropionsäure verwandelt; ein Theil der Substanz wird nicht angegriffen, ein anderer Theil zu NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und Oxalsäure oxydirt. Werden 3 Mol.-Gew. KÖBr verwendet, so entstehen Bromoform, viel CO<sub>2</sub> und wenig Oxalsäure (VAN DAM, *R.* 16, 26). Beim Einleiten von NOCl in eine Lösung von Asparagin in conc. Salzsäure entstehen Fumar-säure (S. 321), NH<sub>4</sub>Cl und linksdrehende Chlorbernsteinsäure (S. 285) (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 492, 494). Mit NOBr entsteht l-Bromsuccinaminsäure (s. o.). — Pikrat C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Prismen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 14,5° in 81,8 Thln. Wasser und bei 16,5° in 44,48 Thln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* 6, 917).

b) \***Rechts-Asparagin** (*S.* 1379). B. Entsteht neben Links-Asparagin (s. o.) aus Maleinsäureanhydrid und conc. alkoholischem Ammoniak bei 105—110° (PIUTTI, *G.* 27 I, 147). — Krystallisirt in glasglänzenden, rhombischen (SCACCHI, *B.* 29, 2071) Krystallen Mit Links-Asparagin — abgesehen von der Stellung der hemiédrischen Flächen — krystallographisch identisch: FREUNDLER, *C. r.* 125, 657.

c) \***Inactives α-Asparagin** NH<sub>2</sub>.CO.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O (*S.* 1379). B. Bei 6—8-tägigem Behandeln einer verdünnten Lösung von aminofumaraminsäurem Kalium (erhalten durch Erwärmen des entsprechenden Amids [S. 777] mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge auf 60—80°) mit Aluminiumamalgam (THOMAS, *Bl.* [3] 17, 62). — Geschmacklos. — Cu<sub>2</sub>A<sub>2</sub> + 2 1/2 H<sub>2</sub>O. Blaue Prismen.

\***Dimethylasparagin** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (*S.* 1379). Beim Stehen mit Kali, CH<sub>3</sub>J und Holzgeist entsteht Methylfumaraminsäure (S. 777) (KÖRNER, MENOZZI, *B.* 27 Ref., 402).

**Methylenasparagin** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(N:CH<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Asparagin und Formaldehyd (S. 465) in wässrige Lösung (SCHIFF, *A.* 310, 30). — Schuppen oder Krystallwarzen. Bei 14° in 41 Thln. Wasser löslich. [α]<sub>D</sub>: — 47,39° in wässriger Lösung (p = 5,2), in alkalischer Lösung höher. — Kupfersalz (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cu + 5 H<sub>2</sub>O. Dunkelblaue Nadeln. In Wasser leicht löslich.

**Dimethylenasparagin** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. B. Durch Zusammenbringen von 10 Thln. Asparagin mit etwa 40 Thln. 25—30%iger Formaldehydlösung (SCH., *A.* 310, 27). — Weisses, amorphes Pulver. Verliert an der Luft Formaldehyd. — Kupfersalz (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cu + 1 1/2 H<sub>2</sub>O. Feines, blaues Pulver. In Wasser sehr wenig löslich.

Succinursäure NH<sub>2</sub>.CO.NH.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H s. *Hptw. Bd. I, S. 1382 u. Spl. da:va.*

\***Bernsteinsäureimid, Succinimid, Butanimid** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$  (*S.* 1379

bis 1380). Zur Constitution vgl. auch: KIESERITZKY, *Ph. Ch.* 28, 408. B. Bei der Destillation von 10 g Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit 6 g Harnstoff (S. 725) (DUNLAP, *Am.* 18, 336). — Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 438,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). Beim Behandeln von in CHCl<sub>3</sub> vertheiltem Succinimid mit 4 Mol.-Gew. PCl<sub>5</sub> wird Dichlormaleimidchlorid (S. 778) gebildet; vgl. ANSCHÜTZ, SCHRÖTER, *A.* 295, 86. Succinimid giebt beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 150—200° den Succinaminsäuremethylester (S. 769) (HOOGWERF, VAN DORP, *C.* 1899 I, 251). Elektrolytische Reduction zu Pyrrolidon (S. 660): TAFEL, STERN, *B.* 33, 2225. Die Silberverbindung giebt mit Jodalkylen O-Aether, bei 100° (intolge Umlagerung) N-Aether (WHEELER, BARNES, *Am.* 23, 148). — \*Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). B. Aus äquivalenten Mengen Succinimid und Natrium, beide gelöst in absolutem Alkohol + wenig Xylol (BLACHER, *B.* 28, 2353). — \*Hg(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>. Reagirt in wässriger Lösung schwach basisch. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* 32, 1360.

*S. 1380, Z. 9 u. 10 v. o. vertausche die Worte: „als Pulver“ einwärts und „in kleinen Nadeln“ andererseits.*

\***Succinbromimid** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr (*S.* 1380). Mit Natriummethylat entstehen Succinimid und die Methylester der Ürethylanpropionsäure (S. 715) und der Succinyluridopropion-

säure (s. u.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 507; SWARTS, *Am.* 19, 297). Bei Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht hauptsächlich Succinimid neben wenig Succinyl- $\beta$ -Ureidopropionsäurediäthylester (Sw., *Am.* 19, 307).

Jodderivat des Succinimids C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>J<sub>4</sub>K = (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>.J<sub>3</sub>.KJ. B. Durch Erwärmen von in Eisessig gelöstem Succinimid mit Jodjodkaliumlösung (PIUTTI, *G.* 25 II, 524; D.R.P. 74 017; *Frdl.* III, 876). — Grosse, rothbraune Tafeln oder monokline (SCACCHI, *G.* 25 II, 524) Prismen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 145°.

S. 1381, Z. 1 v. o. statt: „Boeddinghaus, A. 251, 320“ lies: „Boeddinghaus, A. 251, 320; 252, 350“.

S. 1381, Z. 3 v. o. statt: „Aethylsuccinimid“ lies: „Aethylsuccinimid“.

Isopropylsuccinimid C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{N.C}_3\text{H}_7$ . B. Man erhitzt äquimolekulare

Mengen Bernsteinsäure (S. 282) und wasserfreien Isopropylamin (S. 606) zunächst 6 Stunden auf 100° und dann noch 4 Stunden auf 200° (TAFEL, STERN, B. 33, 232). — Eisblumenähnliche Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 60°. Kp<sub>743</sub>: 225°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Liefert bei der elektrolitischen Reduction in schwefelsaurer Lösung Isopropylpyrrolidon.

\*Allylsuccinimid C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (S. 1381). Kp<sub>730</sub>: 244–245° (MOINE, *J.* 1886, 558). Kp<sub>11</sub>: 130–131° (KAY, B. 26, 2850).

Methylendisuccinimid C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(N< $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ >C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. B. Man trägt einige

Tropfen Vitriolöl in eine Lösung von 10 g Aethylencyanid (S. 816) und 12 g Paraformaldehyd (S. 467) in ca. 40 g Eisessig und erwärmt nach einiger Zeit gelinde (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 1). — Monokline Pyramiden (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 270°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Zerfällt beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure in Formaldehyd und Bernsteinsäure.

\*Succinimidoessigester, Succinylglycinester C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 1381). B. Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Succinimidnatrium mit 1 Mol.-Gew. Chloressigester (S. 168) (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 440). Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glykolltester (S. 655) und 1 Mol.-Gew. Soda (R.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid (S. 284) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glykolltester und 2 Mol.-Gew. Soda (R.). — Scheidet sich aus Lösungen zuerst ölig aus. Hygroskopische Nadelchen. Kp: gegen 290°. Spielend leicht löslich in Alkohol u. s. w. Schmeckt intensiv bitter. Mit Hydrazinhydrat entsteht eine Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

\*Aminosuccinimid, Asparaginimid, Aspartimid C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{CH}\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$

(S. 1381). B. Beim Erhitzen von 1-Bromsuccinaminsäure (S. 769) mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 160° (PIUTTI, B. 29, 2069). Beim Erhitzen von Fumaraminsäure (S. 776) mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (P., *G.* 27 I, 145). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt gegen 275° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

\*Succinamid, Butandiamid C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (S. 1381). a) *s*-Succinamid NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.CO.NH<sub>2</sub> (S. 1381). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck) 509,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). — KBrO erzeugt ein Dibromderivat, in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht  $\beta$ -Lactylharnstoff (S. 735) und dann  $\beta$ -Aminopropionsäure (S. 659).

Succindibromamid C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.CO.NBr<sub>2</sub>(?). B. Beim Schütteln von 2 g feingepulvertem Succinamid mit einer Lösung von KBrO (2 Mol.-Gew. Br, 2 $\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. KOH und Wasser, entsprechend 14% activem Brom) unter Abkühlen (v. DAM, B. 15, 102). Man giesst in überschüssige Essigsäure von 10%. — Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht  $\beta$ -Lactylharnstoff (S. 735).

Aethylensuccinamid C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{NH}\text{CH}_2 \\ \text{NH}\text{CH}_2 \end{matrix}$ >. B. Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) mit Aethylendiamin (S. 626) und Benzol (ANDERLINI, *G.* 24 I, 404). — Schmelzp.: ca. 160–170°.

S. 1382, Z. 26 v. o. statt: „Lehrfeld, B. 20“ lies: „Lehrfeld, B. 14“.

Acetylsuccinimid C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CO.CH<sub>3</sub>. Krystallinische Masse; Kp<sub>9,5</sub>: 167° (TAFEL, STERN, B. 33, 2225 Anm.).

Succinylthiourethan C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}\text{NH}\text{CS}\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CO}\text{NH}\text{CS}\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Bei 12-stdg. Stehen

einer Benzollösung von Succinylthiocarbimid (s. u.) mit überschüssigem absolutem Alkohol (DIXON, DORAN, *See.* 67, 571). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° bis 167° (unter Zersetzung). Unlöslich in  $\text{CS}_2$  und Aether; schwer löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

Succinylthiocarbimid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{N}:\text{CS}$ . B. Beim Kochen von Succinylchlorid (S. 284) mit Bleirhodanid und Benzol (D., D., *See.* 67, 565). — Nicht flüchtiges Oel. Wurde nicht rein erhalten. Wird von Wasser in Bernsteinsäure und CNSH zerlegt. Verbindet sich mit Weingeist zu Succinylthiourethan (s. o.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt Succinamid (s. o.).

\* Succinursäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (S. 1382). Schmelzp.: 211—211,5° (bei raschem Erhitzen) (DUNLAP, *Am.* 18, 336). Zerfällt bei der Destillation in Succinimid (S. 770),  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ .

Formylsuccinursäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CHO.NH.CO.NH.CO.C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Bernsteinsäure und Formylharstoff (S. 731), wie Formylmalonursäure (S. 765) (GORSKI, *B.* 29, 2047). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 136—138°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Ag.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ . Krystallinischer Niederschlag.

Methylester  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{CH}_3$ . Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° bis 65° (G.).

Succinylureidopropionsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Dimethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht neben dem Urethylpropionsäure-Methylester (S. 715) bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Succinbromimid (s. o.) (LENGFELD, STEGLITZ, *Am.* 15, 215, 514). — Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Aether. Wird von Kalkmilch in Bernsteinsäure,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\beta$ -Ureidopropionsäure (S. 735) gespalten. Conc. Salzsäure bewirkt Zerlegung in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Bernsteinsäure und  $\beta$ -Lactylharstoff (S. 735).

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. In geringer Menge bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Succinbromimid (SWARTS, *Am.* 19, 309). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol.

Bernsteinguanidsäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.C}(\text{NH})\text{NH}_2$ . B. Das Guanidinsalz entsteht bei mehrtägigem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester (S. 283) versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidin (S. 637) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 39). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Guanidinsalz  $\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2$  (bei 100°). Prismen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.).

Aethylester(?)  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.C}(\text{NH})\text{NH}_2$  (?). B. Bei 4-tägigem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (M., *J. pr.* [2] 49, 39). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in heissem Wasser.

Succinylhydroxamsäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH}$ . B. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (S. 284) in ein Gemisch aus etwas über 1 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{O}$  (gelöst in Alkohol) und 1 Mol.-Gew.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (ERRERA, *G.* 25 II, 26). Man verjagt den meisten Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt durch  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. conc.  $\text{BaCl}_2$ -Lösung das Salz  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2)$ . Dieses wird durch die theoretische Menge Schwefelsäure zerlegt. — Zähflüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. Acetylchlorid erzeugt Acetylsuccinylhydroxylamin (s. u.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2)$ . Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser.  $\text{FeCl}_3$  erzeugt eine violette Färbung. —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Succinylhydroxylamin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{N.OH}$ . B. Beim Stehen von Succinyl-

hydroxamsäure (s. o.) über Schwefelsäure (E., *G.* 25 II, 32). Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung dieser Säure und Stehen des Rückstandes über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man das saure Ammonsalz des Succinylhydroxylamins  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$  (E.). — Dieses Salz krystallisiert aus Alkohol in monoklinen Krystallen und schmilzt gegen 175° unter Zersetzung.

Acetylderivat  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}.\text{N.O.C}_2\text{H}_5\text{O}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Succinylhydroxamsäure (s. o.) mit überschüssigem Acetylchlorid (E., *G.* 25 II, 263; vgl. HANTZSCH, URBACH, *B.* 28, 754). — Grosse, glänzende, trimetrische (LA VALLE, *G.* 25 II, 30) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser rasch in Essigsäure und Succinylhydroxamsäure.

Säure  $C_8H_{10}O_6N_2 = CO_2H.(CH_2)_2.CO.N:N.CO(CH_2)_2.CO_2H$ ? *Darst.* Aus dem sauren Ammonsalz, welches durch Erhitzen von bernsteinsäurem  $H_2N.OH$  erhalten wird, durch Einleiten von HCl in die absolut ätherische Lösung (TANATAR, *Z.* 29, 323; *C.* 1897 II, 339, 659). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 82–83°. Wird beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Bernsteinsäure und  $NH_3OH$  zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen auch FEHLING'SCHE Lösung. — Salze: Saures Ammonsalz  $C_8H_9O_6N_2.NH_4$ . Rhombische Prismen. Schmelzp.: 171° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Mit  $FeCl_3$ : intensiv rothe Färbung. —  $Ca.C_8H_9O_6N_2$ . Weisses Pulver. — Neutrales Baryumsalz  $Ba.C_8H_9O_6N_2$ . Aus der freien Säure mit  $BaCO_3$ . In Wasser leicht lösliches weisses, amorphes Pulver. — Baryumsalz mit 48,58–49,20% Baryum und 5,81% Stickstoff. Erhalten beim Erhitzen des sauren Ammonsalzes mit conc. Lösung von  $Ba(OH)_2$ . Grosse Krystalle. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser. Schwärzt sich beim Stehen. —  $Ag_2.C_8H_9O_6N_2 + AgNO_3 + H_2O$ . Nadeln und Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in  $AgNO_3$ -Lösung. Verliert bei 80–90° 1 Mol.-Gew.  $H_2O$ . Detonirt bei höherem Erhitzen.

#### 4. \* Amide der Säuren $C_6H_8O_4$ (S. 1385–1386).

1) \* *Amide der Brenzweinsäure*  $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 1385). Methylasparagin (Aminobrenzweinsäure)  $C_5H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO_2H$  oder  $OH.CO.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CO.NH_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Citraconsäureanhydrid (S. 325) mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (PIURN, *B.* 31, 2039). — Glasglänzende, rhombische (SCACCHI) Täfelchen mit 1 Mol. Krystallwasser, die rasch verwittern. Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. Färbt sich oberhalb 240° gelb und schmilzt bei 254–256° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung ist optisch inactiv, zeigt schwach saure Reaction und schmeckt süsslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Methylasparaginsäure (S. 669). — Kupfersalz  $(C_5H_9O_3N_2)_2Cu + 2H_2O$ . Durchsichtige, blaue, hexagonale (S.) Lamellen.

Methylenmethylasparagin  $C_6H_{10}O_3N_2 + H_2O = C_5H_9NO_3.N:CH_2 + H_2O$ . *B.* Aus Methylasparagin und Formaldehyd (SCHIFF, *A.* 310, 39). — Farblose, krystallinische Verbindung. Leicht löslich in Wasser. Gibt keine Biuretreaction. — Kupfersalz  $Cu(C_6H_9O_3N_2)_2$ . Glänzende, hygroscopische Nadeln.

**N-Methylpyrotartrimid**  $C_7H_{10}O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.CH_3$ . *B.* Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem (S. 290) Methylamin (S. 596) (KLING, *B.* 30, 3039). — Flüssig. Kp: 223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

**N-Aethylpyrotartrimid**  $C_7H_{11}O_2N = C_5H_9O_2.N.C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 222–223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. (K., *B.* 30, 3039).

**N-Propylpyrotartrimid**  $C_8H_{13}O_2N = C_5H_9O_2.N.C_3H_7$ . Flüssig. Kp: 233–234°. (K., *B.* 30, 3040).

*S. 1385, Z. 23–26 v. o.: Die hier beschriebenen Verbindungen sind Derivate der normalen Brenzweinsäure und daher hier zu streichen.*

**Brenzweinsäureamid**  $C_5H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$ . Schmelzp.: 225°. (WEDEL, ROITNER, *M.* 17, 185). Beim Behandeln mit  $KBrO$ -Lösung entsteht  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -Laetylbarstoff (durch seine Spaltungsproducte nachgewiesen).

**Brenzweinsäure-ab-Dimethylamid**  $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.CH_3$ . *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen des Brenzweinsäuredimethylesters (S. 291) mit überschüssiger 33%iger wässriger Lösung von Methylamin (S. 596) im Einschlussrohr auf dem Wasserbade (MEERBURG, *R.* 18, 370). Aus Brenzweinsäurechlorid (HPTW, Bd. I, S. 664) und Methylamin in Aether bei 0° (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 164–165°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

2) \* *Amide der Normalbrenzweinsäure*  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$  (S. 1385 bis 1386).

\* **Normalbrenzweinsäureimid, Glutarsäureimid**  $C_5H_7O_2N = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > NH$  (S. 1385). *B.* Beim Erhitzen der Glutarsäure (S. 292) mit Acetonitril (S. 801) oder besser mit Pentandinitril (HPTW, Bd. I, S. 1479) auf 210° (SELDNER, *Am.* 17, 533).

\* **Glutarsäureamid, Pentandiamid**  $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CO.NH)_2$  (S. 1385). Schmelzp.: 175°. Löslich bei 10,4° in 14 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333).

**a-b-Dimethylamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CO.NH.CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Chlorid der Glutarsäure (HPTW, Bd. I, S. 667) und Methylamin (S. 598) (MEERBURG, *R.* 18, 373). — Nadeln aus Chloroformbenzollösung. Schmelzpunkt: 126° (M.); 113–115° (HENRY, *Bl.* 43, 619). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol, unlöslich in Aether und Petroleumäther

Tetramethylamid  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2N.CO(CH_2)_3CO.N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Glutarsäurechlorid und Dimethylamin (S. 598) (M., *R.* 18, 374). — Krystalle. Schmelzp.: 49—51°.

Glutarsäurediacetamid  $C_9H_{14}O_4N_2 = CH_3(CH_2)_3.CO.NH.C_2H_3O_2$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem Glutarimidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, Imidoäther, S. 145). — Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

\* Glutaminsäureamid, Glutamin  $C_5H_{10}O_3N_2 = CO_2H.C_4H_8(NH_2).CO.NH_2$  (S. 1385). Ueber Bildung und Verbreitung im Pflanzenreich und über die pflanzenphysiologische Bedeutung des Glutamins vgl.: SCHULZE, *H.* 20, 328, 334; 24, 18; *B.* 29, 1882; *Ch. Z.* 21, 625; *L. V. St.* 48, 33; 49, 442.

Pyroglutaminsäureamid  $C_5H_8O_2N_2 = \begin{matrix} NH & \text{---} & CH.CO.NH_2 \\ & & | \\ & & CO.CH_2.CH_3 \end{matrix}$ . a) *Links-Derivat*

$C_5H_8O_2N_2 + H_2O$ . *B.* Beim Stehen von l-Glutaminsäureester (S. 669) mit alkoholischem Ammoniak (MENOZZI, APPIANI, *B.* 24 Ref., 399). Entsteht neben Pyroglutaminsäure (S. 669) beim Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 150° (M., A., *G.* 24 I, 377). — Rhombische (*B.* 24 Ref., 399) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Für eine wässrige Lösung (mit 8,56% wasserfreier Substanz) ist  $[\alpha]_D: -40^\circ$ . Geht durch Erhitzen für sich auf 200° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 140° in inactives Pyroglutaminsäureamid (s. u.) über. Beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren entsteht inactive Glutaminsäure (S. 668).

b) *Rechts-Derivat*  $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$ . *B.* Aus d-Glutaminsäureester und alkoholischem Ammoniak (M., A., *G.* 24 I, 380). — Nadeln. Schmelzp.: 165°. Für die wässrige Lösung (0,827 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Wasser) ist  $[\alpha]_D: +41,29^\circ$ . Beim Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Baryt entsteht Rechts-Pyroglutaminsäure.

c) \* *Inactives Derivat* (= *Glutimid*, S. 1386, Z. 3 v. o.). *B.* Aus äquivalenten Mengen d- und l-Pyroglutaminsäureamid (M., A., *G.* 24 I, 382). Aus inactivem Pyroglutaminsäureester und alkoholischem Ammoniak in der Kälte (M., A.). — Schmelzp.: 214°. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 180° entsteht i-pyroglutaminsaures Ammon.

4) \* *Aethylmalonsäureamid*  $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5.CH(CO.NH_2)_2$  (S. 1386). a b-Dimethylamid der Aethylmalonsäure  $C_6H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.CH(CO.NH.CH_3)_2$ . *B.* Aus Aethylmalonsäureäthylester (S. 293) und Methylamin (S. 596) (SCHEY, *R.* 16, 359). — Schwer krystallisirende Masse. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform.

Tetramethylamid der Aethylmalonsäure  $C_8H_{18}O_2N_2 = C_2H_5.CH[CO.N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Dimethylamin (S. 598) und dem Chlorid der Aethylmalonsäure (Hptw. Bd. I, S. 668) (S., *R.* 16, 360). — Schmelzp.: 76,5°. Leicht löslich in Aether, Chloroform. *S.* 1386, Z. 10 v. u. statt: „2849“ lies: „2846“.

## 5. \* Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$ (S. 1386—1387).

1) \* *Amide der Adipinsäure*  $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$  (S. 1386). Adipinaminsäure, Hexanamidsäure  $C_6H_{11}O_3N = NH_2.CO.C_4H_8.CO_2H$ . *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (S. 293) und Ammoniak (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 375). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125—130°.

4) \* *αα-Dimethylbernsteinsäureimid, α-Dimethylsuccinimid, 2,2-Dimethylbutanimid*  $C_6H_{10}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2C & \text{---} & CO \\ & & | \\ & & CH_2.CO \end{matrix} > NH$  (S. 1387). *B.* Durch Erhitzen von β-Cyan-αα-Dimethylbernsteinsäure (S. 686) (BLAISE, *C. r.* 128, 677).

*S.* 1387, Z. 23 v. o. statt: „15,58“ lies: „15,581“.

## 6. \* Amide der Säuren $C_7H_{12}O_4$ (S. 1387).

4) *Amide der αα-Dimethylglutarsäure*  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$  (vgl. S. 302) Dimethylglutarimid  $C_7H_{11}O_2N = CH_2 < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CO > NH$ . Schmelzp.: 150°. Kp: 262—265° (BLAISE, *B.* [3] 21, 628).

Dimethylglutarsäureamid  $C_7H_{11}O_2N_2 = NH_2.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . Schmelzpunkt: 169—172°. Leicht löslich in Wasser (B.).

5) *αα'-Dimethylglutarsäureimid* (vgl. S. 298, Nr. 10)  $C_7H_{11}O_2N = CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3) \\ | \\ CO \end{matrix} > NH$ . Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 173—174° (AUWERS, THORPE, *A.* 285, 339). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und  $CHCl_3$ , schwer in Ligroin.

6) *Amide der ββ-Dimethylglutarsäure*  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$  (vgl. S. 303). Dimethylglutaraminsäure  $C_7H_{13}O_3N = NH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . *B.*

Aus 2,2-Dimethylbutanolid (1,4) (S. 228, Nr. 20) erhält man durch Erhitzen mit KCN das entsprechende Nitril, daraus durch Salzsäure das Amid (BLAISE, *C. r.* 126, 1154). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 146°. Kp: 268°. Wird leicht durch KOH verseift, ist dagegen gegen conc. Salzsäure beständig.

**Dimethylglutarimid** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . B. Aus den Estern der  $\alpha$ -Cyan- $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure (S. 686) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 53). — Lange, farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°.

**$\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -Dicyanoglutarimid** C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH(CN)CO} \\ \text{CH(CN)CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . B. Bei der Einwirkung von 6—7 g Aceton (S. 494) auf 20 cem Cyanessigester (S. 677) und 36 cem alkoholischem 14%igem Ammoniak (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Blättchen. Schmelzpunkt: 216—217°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 310—320° unter Methanentwicklung. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Weisse, krystallinische Masse. Die wässrige Lösung entwickelt auch beim mehrtägigen Stehen kein Gas. — Ag<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Niederschlag.

**Dibromderivat** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CBr(CN)CO} \\ \text{CBr(CN)CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . B. Dimethyldicyanoglutarimid (trocken) wird, gepulvert, mit Bromwasser geschüttelt (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Schmelzp.: 190—195°. Verliert das Brom beim Erhitzen mit 40%iger Essigsäure und geht dadurch in Dimethyldicyantrimethylendicarbonimid (S. 780) über.

7) **Trimethylbernsteinsäureimid** (vgl. S. 300) C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (AUWERS, OSWALD, *A.* 285, 307).

## 7. \* Amide der Säuren C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (S. 1387).

1) \* **Amide der Korksäure** CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 1387).

\* **Suberaminsäure** C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.CO<sub>2</sub>H (S. 1387). Schmelzp.: 125—127° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 393).

**Korksäureamid, Suberamid** C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Darst.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Korksäure (S. 303) mit 1 $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Rhodanamon auf 155—160° (SOLONINA, *Z.* 28, 557). Aus Korksäurechlorid (S. 304) und Ammoniak (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 392; ASCHAN, *B.* 31, 2350). — Körnige, undeutliche Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 216—217°. Löslich in ca. 1170 Thln. Wasser bei 18°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. NaBrO erzeugt 1,6-Diaminohexan (S. 632).

*S. 1387, Z. 6 v. u. statt: „C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N“ lies: „C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N“.*

4)  **$\alpha\beta$ -Trimethylglutarimid** C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH(CH}_3\text{)CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$  (vgl. S. 307). Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 64). — Ag<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N. Krystallinisch.

5) **Amide der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -Aethylglutarsäure** CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.  **$\beta$ -Methyl- $\beta$ -Aethyl- $\alpha\alpha'$ -Dicyanoglutarimid** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C <  $\begin{matrix} \text{CH(CN)CO} \\ \text{CH(CN)CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . B. Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und NH<sub>3</sub> (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1898 II, 544). — Schmelzp.: 193°. — NH<sub>4</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. — Ag<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.

**Dibromderivat** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C <  $\begin{matrix} \text{CBr(CN)CO} \\ \text{CBr(CN)CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . Prismen. Zersetzt sich bei 175—185°. — NH<sub>4</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (G., G.).

6)  **$\beta$ -Isopropylglutarsäureimid** C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Isopropylglutarsäurediäthylester (S. 686) entsteht bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge ein festes Kaliumsalz, welches beim Kochen mit conc. Salzsäure in  $\beta$ -Isopropylglutarsäureimid übergeht (HOWLES, THORPE, *P. Ch.* S. Nr. 208). — Glänzende Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 120°.

## 7a. Amide der Azelaänsäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (vgl. S. 308).

**Azelaäminsäure** C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N = NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>.CO<sub>2</sub>H. Nadeln. Schmelzp.: 93—95° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 402).

**Pelargylazelaäminsäure** C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO.NH.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Aus Ketoketoxinsteinsäure (S. 320) mit PCl<sub>5</sub> u. s. w. (SPIECKERMANN, *B.* 29, 813). — Zerfällt mit Salzsäure (D: 1,19) bei 100° in Pelargonsäure (S. 157), Azelaänsäure und Ammoniak.

Azelaänsäureamid  $C_9H_{15}O_2N_2 = C_7H_{14}(CO.NH_2)_2$ . *Darst.* Wie Korksäureamid (s. u. SOLONINA, *Z.* 28, 558). Prismen. Schmelzp.: 175—176°.

### 8. \* Amide der Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ (S. 1387—1388).

1) \* *Amide der Sebacinsäure*  $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$  (S. 1387).

\* *Sebaminsäure*  $C_{10}H_{19}O_3N = NH_2.CO.C_8H_{16}.CO_2H$  (S. 1387). Schmelzp.: 170° (ETAIX, *A. ch.* [7] 9, 403).

\* *Sebaminsäureamid*  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{16}(CO.NH_2)_2$  (S. 1388). *Darst.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Sebaminsäure (S. 310) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Rhodanmonn auf 155—160° (SOLONINA, *Z.* 28, 558). Durch Eintropfen des aus der Säure und  $PCl_3$  gewonnenen Chlorids in conc. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2350). — Zusammengewachsene Prismen oder Blättchen aus Eisessig durch Wasser. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

*S.* 1388, *Z.* 8 v. o. *statt.* „B. 25, 2552“ *lies.* „B. 25, 2252“.

2) *s-Disopropylbernsteinsäureimid*  $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH.CO \\ (CH_3)_2CH.CH.CO \end{matrix} > NH$  (vgl. S. 310). Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 62° (AUWERS, *A.* 292, 173).

### 8a. $\beta$ -Methyl- $\beta$ -Hexyl- $\alpha\alpha'$ -Dicyanglutarimid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_{13})C < \begin{matrix} CH(CN). \\ CH(CN). \end{matrix} CO > NH$ .

*B.* Bei der Einwirkung von 22,6 g (2 Mol.-Gew.) Cyanessigeste (S. 677) auf 12,8 g (1 Mol.-Gew.) Methylhexylketon (S. 511) und 40 ccm alkoholisches 13%iges Ammoniak (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Sehr wenig löslich in Wasser. In neutraler wässriger Lösung zerfällt es in Hexan und Dicyanmethylglutaconimid (S. 779). Mit  $KNO_3$  und wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure färbt es sich gelb.

Dibromderivat  $C_{14}H_{17}O_2N_3Br_2 = (CH_3)(C_6H_{13})C < \begin{matrix} CBr(CN).CO \\ CBr(CN).CO \end{matrix} > NH$ . *B.* Bei der Einwirkung von Brom, gelöst in Essigsäure, auf Methylhexyldicyanglutarimid, gelöst in Eisessig (G., G., *C.* 1899 II, 439). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 135°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure, löslich in conc. Essigsäure.

### 8b. Amide der Säuren $C_{13}H_{24}O_4$ .

Normales (?) Undekamethylendicarbonsäureamid  $C_{13}H_{26}O_2N_2 = C_{11}H_{22}(CO.NH_2)_2$ . Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol (KOMPFA, *C.* 1899 II, 1016).

Pelargylbrassylaminsäure  $C_{22}H_{41}O_4N = CH_3(CH_2)_7.CO.NH.CO.(CH_2)_{11}.CO_2H$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 3 Mol.-Gew.  $PCl_5$  in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Ketoximketobehensäure (S. 320) in absoluten Aether (SPIECKERMANN, *B.* 29, 810). Man gießt in Wasser, wäscht mit Wasser und lässt einige Stunden stehen. — Krystalle (aus Alkohol von 95%). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° in Pelargonsäure (S. 157), Ammoniak und Brassylsäure (S. 314).

Brassylsäureamid  $C_{13}H_{25}O_2N_2 = NH_2.CO.C_{11}H_{22}.CO.NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 395).

II. Oktodekylmalonaminsäure  $C_{31}H_{41}O_3N = C_{18}H_{37}.CH(CO.NH_2).CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Oktodekylmalonsäure (S. 315) bei 4-tägigem Kochen von  $\alpha$  Cyanarachidsäure (S. 680) mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (BARZEWSKI, *M.* 17, 543). Man behandelt die beiden freien Säuren mit Aether, wobei die Oktodekylmalonaminsäure ungelöst zurückbleibt. — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 126° (unter Gasentwicklung). —  $Ca(C_{21}H_{40}O_3N)_2$  (bei 100°). Amorph.

### K. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (S. 1388—1393).

#### 2. \* Amide der Säuren $C_4H_4O_4$ (S. 1388—1391).

1) \* *Amide der Fumarsäure* (S. 1388—1389). \* *Fumaraminsäure*, *Butenamidsäure*  $C_4H_5O_3N = NH_2.CO.CH:CH.CO_2H$  (S. 1388). *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Auflösen von l-Bromsuccinaminsäure (S. 769) in conc. alkoholischem Ammoniak (PIUTTI,

G. 27 I, 144). — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $150^\circ$  entsteht Asparaginimid (S. 771). —  $NH_2\cdot\dot{A}$ . Glänzende Prismen.

Die im Hptv. Bd. I, S. 1389, Z. 1 bis 7 als Methyl-, bezw. Aethyl-Fumaraminsäure beschriebenen beiden Säuren gehören der Maleinsäure zu und sind daher hier zu streichen. Vgl. unten.

**Methylfumaraminsäure**  $C_6H_7O_3N = NH(CH_3)\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ . B. Beim Digestiren von 1 Mol.-Gew. Dimethylasparagin (S. 770) mit 2 Mol.-Gew. Kali, 3 Mol.-Gew.  $CH_3J$  und Holzgeist (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 25 I, 98). — Glänzende, trikline (ARTINI, *G.* 25 I, 99) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $208^\circ$ . 100 Thlc. Wasser lösen bei  $10^\circ$  0,586 Thlc. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Fumarsäure (S. 321) und Methylamin (S. 596). — Na.Ä. Sehr leicht löslich. Täfelchen.

**Methylester**  $C_6H_9O_3N = C_5H_6NO_3\cdot CH_3$ . Glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $150^\circ$  (unter Zersetzung) (K., M.).

\* **Chlorfumaraminsäureäthylester**  $C_6H_9O_3NCl$  (S. 1389). Besitzt die Constitution  $NH_2\cdot CO\cdot CCl\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 17, 63).

**Aminofumaraminsäureäthylester**  $C_6H_{10}O_3N_2 = NH_2\cdot CO\cdot C(NH_2)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . Nach THOMAS-MAMERT (*Bl.* [3] 13, 854) entsteht bei 24-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  von Chlorfumaraminsäureester mit 2 Mol.-Gew. wässrigem Ammoniak von 6% der Ester  $NH_2\cdot CO\cdot C(NH_2)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  (vgl.: TH.-M., *Bl.* [3] 17, 63). Derselbe schmilzt bei  $139,5^\circ$  und löst sich sehr schwer in Aether und Benzol. Bei der Verseifung durch 1 Mol.-Gew. Kalilauge entsteht das entsprechende Salz  $NH_2\cdot CO\cdot C(NH_2)\cdot CH\cdot CO_2K$ , und dieses wird von Aluminiumamalgam und Wasser in inactives  $\alpha$ -Asparagin  $NH_2\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$  (S. 770) umgewandelt (TH.-M., *Bl.* [3] 17, 63). Beim Versetzen seiner heissen wässrigen Lösung mit  $CuSO_4$  fällt das Kupfersalz des Oxaleessigsäureesters (S. 372) aus.

Bleibt Aminofumarsäureester (S. 669) 5—6 Tage lang mit wässrigem conc. Ammoniak stehen, so entsteht ein isomerer Ester  $C_6H_{10}N_2O_3$  (Aminomaleinaminsäureäthylester?), der aus Holzgeist in Tafeln krystallisiert, bei  $118,5^\circ$  schmilzt und mit  $CuSO_4$  kein Salz des Oxaleessigsäureesters liefert. Dieser Ester ist in Holzgeist ziemlich leicht löslich und liefert mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali das Salz  $K\cdot C_4H_5O_3N_2$ . Er liefert nach Abspaltung der Aethylgruppe durch Reduction gleichfalls inactives  $\alpha$ -Asparagin, besitzt mithin auch die Structur  $NH_2\cdot CO\cdot C(NH_2)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . —  $Cu(C_4H_5O_3N_2)_2$ .

Die im Hptv. Bd. I, S. 1389, Z. 30—22 v. u. als Methyl-, bezw. Aethyl-Fumarimid beschriebenen beiden Verbindungen gehören der Maleinsäure zu und sind daher hier zu streichen. Vgl. S. 778.

**Aminobutendiamid, Aminofumaramid**  $C_4H_7O_2N_3 = NH_2\cdot CO\cdot C(NH_2)\cdot CH\cdot CO\cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln von 1 Thl. Chlorfumarsäureester (S. 322) mit 10 Thl. conc. wässrigem Ammoniak unter Abkühlen (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 11, 96; PERKIN, *Soc.* 53, 703). — Prismen. Schmelzp.:  $190—195^\circ$  (unter Zersetzung (TH.-M.)). Wird von verdünnter Schwefelsäure in Butanondiamid (S. 785) umgewandelt. Phenylhydrazin erzeugt Butanondiamidphenylhydrazon (Hptv. Bd. IV, S. 713, Z. 24 v. o.). Kalte Kalilauge erzeugt ein Salz  $K\cdot C_4H_5N_3O_2$ . In der heissen wässrigen Lösung des Amids bewirkt  $CuSO_4$  einen grünen, krystallinischen Niederschlag. —  $Cu(C_4H_5O_3N_2)_2$ .

2) \* **Amide der Maleinsäure** (S. 1389—1391). **Methylmaleinaminsäure**  $C_5H_7O_3N = NH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_4\cdot CO_2H$ . B. Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596), gelöst in Alkohol, in die Lösung von 1 Thl. Maleinsäureanhydrid (S. 323) in 5 Thln. Benzol (PIETRI, GIUSTINIANI, *G.* 26 II, 434). Durch Auflösen von Maleinsäuremethylimid (s. u.) in kalter, conc. Kalilauge (*G.* 22 I, 171). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $149^\circ$ . Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen auf  $160^\circ$  entsteht das Imid  $C_5H_5NO_2$ . Wird von Aetzbaryt in Methylamin und Maleinsäure gespalten. Mit conc. Aetzkali entstehen Methylamin und Fumarsäure (S. 321). — Ag.Ä. Amorph.

**Aethylmaleinaminsäure**  $C_6H_9O_3N = NH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_4\cdot CO_2H$ . B. Aus Maleinsäureanhydrid und Aethylamin (S. 600) (P., G., *G.* 26 I, 437). Beim Erhitzen von Maleinäthylimid (s. u.) mit Kalilauge (P., *G.* 18, 485). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $126^\circ$ . Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

**Maleinursäure**  $C_5H_6O_4N_2 = \begin{matrix} H\cdot C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Durch Addition von Harnstoff (S. 725) zu Maleinsäureanhydrid (S. 323) beim Erwärmen auf  $100—105^\circ$  (DUNLAP, PHELPS, *Am.* 19, 492). — Farblose Krystalle. Schmelzp.:  $167,5—168,0^\circ$ . Löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Dichlormaleinursäure**  $C_5H_4O_4N_2Cl_2 = CO_2H\cdot CCl\cdot CCl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ . B. Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf  $90—95^\circ$  von 1 Mol.-Gew. Dichlormaleinsäureanhydrid

(S. 324) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff (S. 725) (D., *Am.* 18, 333). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

**Dibrommaleïnursäure**  $C_5H_4O_4N_2Br_2 = CO_2H.CBr:CBr.CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Analog der Dichlormaleïnursäure (D., *Am.* 18, 335). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, Benzol,  $CS_2$  und Ligroïn, leicht löslich in Aceton.

**Aminomaleïnaminsäureäthylester** s. Aminofuraminsäureäthylester S. 777.

**Maleïnsäuremethylimid**  $C_5H_5O_2N = C_2H_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} N.CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylmaleïnaminsäure (s. o.) auf 160° (PIETTI, GIUSTINIANI, *G.* 26 II, 435). Durch Erhitzen von saurem Äpfelsäurem (S. 354) Methylamin (S. 596) auf 200° (G., *G.* 22 I, 170). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90—92°. Sehr wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Leicht flüchtig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen.

**Maleïnsäureäthylimid**  $C_6H_7O_2N = C_2H_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} N.C_2H_5$ . *B.* Analog dem vorigen. (P., G., *G.* 18, 483, 26 I, 438). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 45,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Beim Erhitzen mit Kali entsteht Aethylmaleïnaminsäure (s. o.).

\* **Dichlormaleïnsäureimid**  $C_4HO_2NCl_2$  (S. 1390). *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäureoxim (S. 192) auf 100° (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 304). Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 110° von 5 g Dichlormaleïnsäureanhydrid (S. 324) mit 3 g Harnstoff (S. 725) (DUNLAP, *Am.* 18, 340). — *Darst.*: ANSCHÜTZ, SCHRÖTER, *A.* 295, 79. {Liefert mit  $PCl_5$ } beim Erhitzen Pentachlorpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 65) und {Perchlorpyrrolechlorid}

**Dichlormaleïnimidchlorid**  $C_4HONCl_4 = \begin{matrix} \text{CCl.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl.CO} \end{matrix} NH$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 160° von 8 g Dichlormaleïnimid mit 10 g  $PCl_5$  (ANSCHÜTZ, SCHRÖTER, *A.* 295, 79). Entsteht auch bei der Einwirkung von 4 Mol.-Gew.  $PCl_5$  auf in  $CHCl_3$  vertheiltes Succinimid (S. 770) (A., S., *A.* 295, 87). — Prismen (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 147 bis 148°. Wird durch Wasser oder Aether in Dichlormaleïnimid zurückverwandelt. Phenol erzeugt den Aether  $C_4HCl_2NO(OC_6H_5)_2$  (Spl. zu Bd. II, S. 666). Mit Anilin entsteht Dichlormaleïnimidanil  $C_{10}H_6Cl_2ON_2$  (Spl. zu Bd. II, S. 417).

\* **Brommaleïnsäureimid**  $C_4H_2O_2NBr = C_4HBrO_2.NH$  (S. 1390). *B.* Durch vorsichtige Erhitzung von Brommaleïnsäurealdoximanhydrid (S. 192) (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 658). — Schmelzp.: 149—150°.

\* **Dibrommaleïnsäureimid**  $C_4HO_2NBr_2 = \begin{matrix} \text{CBr.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CBr.CO} \end{matrix} NH$  (S. 1390—1391). *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäureoximanhydrid (S. 193) auf 140° (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 290). Beim Erhitzen von Dibrommaleïnsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 705) mit Harnstoff (S. 725) auf 135° (DUNLAP, *Am.* 18, 335). —  $Ag.C_4O_2NBr_2$ . Niederschlag (H., C.). —  $Ag.C_4O_2NBr_2.NH_3$ .

**Verbindung**  $C_4H_2O_3 + C_3H_4(NH_2)_2$ . *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Maleïnsäureanhydrid (S. 323) und Aethylendiamin (S. 625) (ANDERLINI, *G.* 24 I, 403). — Schmelzp.: 90—110° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

### 3. \*Amide der Säuren $C_5H_6O_4$ (S. 1391).

2) \* **Amide der Citraconsäure**  $CO_2H.C(CH_3):CH.CO_2H$  (S. 1391).

Die im Hptw. Bd. I, S. 1391, Z. 30—28 v. u. als Citraconthiocarbaminsäure beschriebene Verbindung von Pike ist identisch mit Thiohydantoin- $\alpha$ -Propionsäure  $CH_3.CH(CO_2H).CH.CO.NH$

(vgl. ANDREASCH, M. 18, 60) und daher hier zu streichen. Vgl. S. 745.

$S \cdot \cdot \cdot C:NH$

**Aminocitraconsäureimid**  $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} NH_2.C.CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.C.CO \end{matrix} NH$ . *B.* Beim Erhitzen von

Methyloxallessigsäureäthylester (S. 378) mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak auf 110° (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 194). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein unlösliches Oel, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge entwickelt sich Ammoniak und oxalsaures Natrium scheidet sich ab.

4) **Amide der Glutaconsäure**  $CO_2H.CH:CH.CH_2.CO_2H$ . **Perchlorglutaconsäureimid**  $C_5HO_2NCl_4 = CCl \begin{matrix} \text{CCl.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl}_2.CO \end{matrix} NH(?)$ . *B.* Entsteht neben 1,3,3,5-Tetrachlor-4-Imino-

Cyclopentenon (2) (S. 522) beim Versetzen der Trichloracetyltetrachlorerconsäure (S. 256), vertheilt in Wasser, mit verdünntem Ammoniak bei 0° (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 1675). — Schmelzp.: ca. 80°. Löslich in Natronlauge.

$\alpha\alpha'$ -Dicyanoglutaconamid C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.C(CN):CH.CH(CN).CO.NH<sub>2</sub>. B. Aus Cyanacetamid (S. 701), Chloroform und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (ERRERA, G. 27 II, 412). — Gelbe Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: über 280° unter Zersetzung. Wird durch conc. Schwefelsäure in  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Carboxylglutaconsäureamid (S. 788) verwandelt.

#### 4. \*Amide der Säuren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (S. 1392).

2) *Amide der  $\beta$ -Methylglutaconsäure, 3-Methyl-Penten(2)-Disäure* CO<sub>2</sub>H. CH:C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Cyanmethylglutaconimid C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C(CN).CO} \\ \text{CH}_2\text{.C(OH)} \end{matrix} \rangle$  N. *Vielleicht identisch mit der im Hptw. Bd. I, S. 1223, Z. 32 v. u. aufgeführten Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> von Held. B. Aus Acetessigester (S. 237), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI, C. 1896 I, 601). — Nadeln. Bräunt sich bei 295°, verkohlt bei 300—304°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch FeCl<sub>3</sub> violett gefärbt. — NH<sub>4</sub>.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Krystalle. — Na.Ä + 4H<sub>2</sub>O. — Ba.Ä<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O. Nadeln. — Cu.Ä<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O. — Kupferammoniakverbindung (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cu.4NH<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. B. Durch Mischung einer conc. Lösung des Cyanmethylglutaconimidammoniaks mit Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung (GUARESCHI, C. 1897 I, 368). Blauviolette Prismen aus 10%igem Ammoniak. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° und dann auf 125° 2H<sub>2</sub>O + 2NH<sub>3</sub> und hinterlässt einen grünen Rückstand (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cu.2NH<sub>3</sub>. — Ag.Ä. Niederschlag, aus Prismen bestehend.*

N-Methylderivat, Cyanmethylglutaconmethylimid C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =

CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C(CN).CO} \\ \text{CH:C(OH)} \end{matrix} \rangle$  N.CH<sub>3</sub>. B. Aus Acetessigester, Cyanessigester und Methylamin (S. 596) (GUARESCHI, C. 1896 I, 601). — Schmelzp.: ca. 285°. FeCl<sub>3</sub> bewirkt eine blauviolette Färbung. — Ag.C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

N-Aethylderivat, Cyanmethylglutaconäthylimid C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =

CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C(CN).CO} \\ \text{CH:C(OH)} \end{matrix} \rangle$  N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *Vielleicht identisch mit dem im Hptw. Bd. I, S. 1223, Z. 18 v. u. aufgeführten Aethyl ester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — Schmelzp.: gegen 242° (G.). — Ba.Ä<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadeln.*

N-Allylderivat, Cyanmethylglutaconallylimid C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =

CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C(CN).CO} \\ \text{CH:C(OH)} \end{matrix} \rangle$  N.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Schmelzp.: 222° (G.).

$\alpha\alpha'$ -Dicyan- $\beta$ -Methylglutaconimid C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C(CN)} & \text{CO} \\ \text{CH(CN).C(OH)} \end{matrix} \rangle$  N. B.

Aus Cyanessigester (S. 677) bei der Einwirkung von Ammoniak und Acetaldehyd oder aliphatischen Ketonen (G., GRANDE, QUENDA, PASQUALI, C. 1897 I, 903, 927). — Glänzende Blättchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert mit 2½H<sub>2</sub>O. Schmilzt wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250—252°. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. — Salze: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. — (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Ba + 4H<sub>2</sub>O. — (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Mg + 4½H<sub>2</sub>O. — (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Cu + 9H<sub>2</sub>O.

3) *Iso- $\alpha$ -Methylglutaconamidsäure* C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H)(CO.NH<sub>2</sub>) + H<sub>2</sub>O (vgl. S. 330). Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 182—183° (SMOLUCHOWSKI, M. 15, 66). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in warmem Essigäther.

4) *Derivat der Aethylidenbernsteinsäure (Methylitaconsäure), 3-Methylsäure-Penten(2)-Säure(5)* CH<sub>3</sub>.CH:C(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Lactam der Aminoäthylidensuccinaminsäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C <  $\begin{matrix} \text{C.CO.NH}_2 \\ \text{NH.CO.CH}_2 \end{matrix} \rangle$ .

B. Durch längere Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak in der Kälte auf Acetylbernsteinsäureester (S. 376) (RUHEMANN, HEMMY, Soc. 71, 331). — Farblose Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 250°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure (S. 282).

5) *Aminoäthylmaleinsäureimid* C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{.C.CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.C.CO} \end{matrix} \rangle$  NH. B. Beim Erhitzen von Aethylxolessigsäureäthylester (S. 376) mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (WISNIGENUS, KIESEWITTER, B. 31, 195). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 204°.

6) *Tetramethylendicarbonsäureamid*  $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ . Durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 228° (PERKIN, *Soe.* 65, 584). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

5. \* *Amide der Säuren*  $C_7H_{10}O_4$  (S. 1392).

S. 1392, Z. 9 v. o. statt: „49“ lies: „492“.

2) *Derivate der Dimethylglutaconsäure, 2,3-Dimethyl-Penten(3)-Disäure*  $CO_2H \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

*Dimethylcyanglutaconimid*  $C_8H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CN) \\ \diagdown CH(CH_3) \cdot C(OH) \end{matrix} \cdot N$ . B. Aus Methylacetessigester (S. 242), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI, B. 29 Ref., 655). — Schmelzp.: 270—272°. —  $NH_4 \cdot C_8H_7O_2N_2$ . Krystalle. — Na.Ä. Glänzende Prismen. — Ba.Ä<sub>2</sub>. — Cu.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ziegelrother krystallinischer Niederschlag. — Kupferammoniakverbindung  $(C_8H_7O_2N_2)_2Cu \cdot 4NH_3 \cdot 4H_2O$  (G., C. 1897 I, 368). — Ag.Ä.

*N-Methylderivat, Dimethylcyanglutaconmethylimid*  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CN) \\ \diagdown C(CH_3) \end{matrix} \cdot \begin{matrix} CO \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \cdot N \cdot CH_3$ . B. Aus Methylacetessigester, Cyanessigester und Methylamin (S. 596) (G.). — Schmelzp.: 264—265°. Wird durch FeCl<sub>3</sub> erst gefärbt und dann zu einer Verbindung vom Schmelzpunkt 235° oxydiert. — Ag.Ä.

3) *Derivate der Cis-Cyclopentandicarbonsäure (1,3)*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

(vgl. S. 334). *Imid*  $C_7H_9O_2N = C_5H_5 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} \cdot NH$ . Sechsstellige Tafeln und Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 154—155°. Destillirt oberhalb 360° (POSPISCHILL, B. 31, 1957).

*Diamid*  $C_7H_{12}O_2N_2 = C_5H_5(CO \cdot NH_2)_2$ . Nadelchen aus Wasser. Schmelzp.: 224° bis 226° (P.).

4) *3,3-Dimethyl-1,2-Dicyantrimethylendicarbonimid*  $C_8H_7O_2N_3 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(CN) \cdot CO \\ \diagdown C(CN) \cdot CO \end{matrix} \cdot NH$ . B. Beim Erhitzen des  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -Dicyan-glutarimids (S. 775) mit 40%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (GUARESCHI, GRANDE, C. 1899 II, 439). — Kleine, harte Prismen. Schmelzp.: 242° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. — Silber-salz. Weisser Niederschlag.

6. \* *Amide der Säuren*  $C_8H_{12}O_4$  (S. 1392).

2) *Derivate der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylglutaconsäure*  $CO_2H \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *Methyläthylcyanglutaconimid*  $C_9H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CN) \\ \diagdown CH(CH_3) \cdot C(OH) \end{matrix} \cdot \begin{matrix} CO \\ | \\ N \end{matrix}$ . B. Aus Propionylpropionsäureester (S. 243) (oder -amid) durch Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester (S. 677) (SABBATANI, C. 1897 I, 905). — Krystalle aus siedendem Wasser. Bräunt sich bei 250°. Schmilzt unter Zersetzung bei 261—262°. Löst sich in 381 Thln. kaltem Wasser. Färbt sich leicht an der Luft roth, röthet Lackmuspapier, braust mit Carbonaten auf, wird von Eisenchlorid blau, von Kupfersulfat roth gefällt. — Na.Ä. — Ba.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. — Cu.Ä<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

*N-Methylderivat, Methyläthylcyanglutaconmethylimid*  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CN) \\ \diagdown C(CH_3) \cdot C(OH) \end{matrix} \cdot \begin{matrix} CO \\ | \\ N \end{matrix} \cdot CH_3$ . B. Man schüttelt Propionylpropionsäureester mit Methylamin (S. 596) und versetzt den gelösten Theil, welcher das Propionylpropionmethylamid enthält, mit Cyanessigester. Das so entstehende Methylaminsalz wird durch Salzsäure zerlegt (S., C. 1897 I, 905). — Einbasische Säure. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 198° unter Zersetzung. — Methylaminsalz  $C_{10}H_{12}O_2N_2 \cdot CH_5N$  (bei 100°). Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

3) *Derivat der  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylglutaconsäure*  $CO_2H \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *Aethylmethylcyanglutaconimid,  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethyl- $\alpha'$ -Oxy- $\alpha\beta'$ -Dihdropyridin*  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CN) \\ \diagdown CH(C_2H_5) \cdot C(OH) \end{matrix} \cdot \begin{matrix} CO \\ | \\ N \end{matrix}$ . B. Aus Aethylacetessigsäureamid (Hptw. Bd. I, S. 1355), Cyanessigester (S. 677) und Ammoniak (GUARESCHI,

*C.* 1896 I, 601. — Schmelzpt.: 234—235°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $NH_4$ ,  $C_9H_9O_2N_2$ . —  $Cu$ .  $C_9H_9O_2N_2$ . —  $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2$ . —  $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2 \cdot 4NH_3$  (G., *C.* 1897 I, 369).

4) **3-Methyl-3-Aethyl-1,2-Dicyantrimethylcarbonsäureimid (Dicyan-homocaronimid)**  $C_{10}H_9O_2N_3 = (CH_3)_3C_2H_5C \begin{matrix} \diagup C(CN).CO \\ \diagdown C(CN).CO \end{matrix} NH$ . *B.* Aus dem Imid der  $\alpha\alpha'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -Dicyan- $\beta\beta$ -Methyläthylglutarsäure (S. 775) durch kurzes Erhitzen auf 110° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Rhombische Prismen. Schmelzpt.: 210°. Schwer löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert sauer; neutralisirt mit Ammoniak, giebt sie mit  $AgNO_3$  einen in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Natronlauge verliert das Imid 1 Mol.-Gew. Ammoniak und liefert eine Säure vom Schmelzpt.: 184°.

## 7. \*Amide der Camphersäure (S. 1392—1393).

\*Campheraminsäure  $C_{10}H_{17}O_3N = NH_2.CO.C_9H_{14}.CO_2H$  (S. 1392). a) \* *$\alpha$ -Amid-derivat* ( $CO_2H = \beta$ ) (S. 1392). *B.* Beim Stehen von Camphersäureanhydrid (S. 342) mit conc. Ammoniak (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1517; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 259). — Glänzende Nadeln (aus  $CHCl_3 +$  Aceton). Schmelzpt.: 174—175°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in heissem Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Für die Lösung in Alkohol ( $c = 6$ ) ist  $[\alpha]_D: +45^\circ$ . Beim Versetzen mit Brom und Natronlauge entsteht Dihydroaminocampholytsäure (S. 664). Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure entsteht Camphersäure. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid wird  $\alpha$ -Camphersäureisoimidhydrochlorid (s. u.) gebildet. —  $Cu.A_2 + 4H_2O$  (H., v. D.). —  $Ag.A$ . Krystallinisch.

Methylester  $C_{11}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.CH_3$ . *B.* Man stellt aus Camphersäureanhydrid und Natriummethylat das Natriumsalz des Camphersäuremonomethylesters dar, versetzt 1 Thl. des trockenen Salzes mit etwas weniger als 1 Thl.  $POCl_3$  und fügt unter Abkühlen conc. Ammoniak hinzu. Aus dem erhaltenen Gemisch wird durch Natronlauge von 10% beigemengtes Campherimid ausgezogen (NOYES, *Am.* 16, 308). Beim Sättigen (unter Kühlung) der Lösung von 3 g Cyanlauronsäure (S. 681) in 15 g Methylalkohol mit  $HCl$ -Gas (VAN D. MEULEN, *R.* 15, 331). Man versetzt salzsaures  $\alpha$ -Camphersäureisoimid (s. u.), gelöst in absolutem Methylalkohol, mit Wasser, darauf mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und verdampft die abgehobene ätherische Lösung (v. d. M.). — Nadeln oder Prismen. Schmelzpt.: 152—153°. Sehr wenig löslich in wasserfreiem Aether. Liefert mit  $NaBrO$  den Ester der Dihydroaminocampholytsäure (S. 665).

b)  *$\beta$ -Amidderivat* ( $CO_2H = \alpha$ ). *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 25 g Camphersäureimid (s. u.) mit 80 cc Natronlauge von 15% (NOYES, *Am.* 16, 310, 503; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 265). — Prismen und Tafeln. Schmelzpt.: 180—181°. Sehr löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Für die Lösung in Alkohol ( $c = 6$ ) ist  $[\alpha]_D: +60^\circ$ . Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht  $\beta$ -Camphersäureisoimidhydrochlorid. Mit Brom und Natronlauge wird Aminolauronsäure (S. 665) gebildet.

Methylester  $C_{11}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.CH_3$ . *B.* Beim Sättigen der Lösung von  $\beta$ -Campheraminsäure in Methylalkohol mit  $HCl$ -Gas (VAN D. MEULEN, *R.* 15, 333). Aus salzsaurem  $\beta$ -Camphersäureisoimid, wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung (v. d. M.). — Nadeln. Schmelzpt.: 138—142°. Sehr wenig löslich in wasserfreiem Aether.

Aethylester  $C_{12}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}NO_3.C_2H_5$ . *B.* Analog dem entsprechenden Methylester (v. d. M., *R.* 15, 334). Beim Sättigen der Lösung von Dihydrocyanampholytsäure (S. 681) in absolutem Alkohol mit  $HCl$ -Gas (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 15, 328). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Campherethylaminsäure  $C_{11}H_{19}O_3N = C_9H_{14}(CO_2H).CO.NH.CH_3$ . a)  *$\alpha$ -Amid-derivat* ( $CO_2H = \beta$ ). *B.* Aus 5 g Camphersäureanhydrid und 6 g einer 33%igen Methylaminlösung (S. 596) (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1523). — Glasglänzende Prismen (aus verdünntem Aceton). Schmelzpt.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, Benzol und absolutem Aceton.

Methylester  $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3.NH.CO)_\alpha.C_9H_{14}(CO_2H)_\beta$ . *B.* Man erwärmt kurze Zeit die Lösung von 4 g  $\alpha$ -Campherethylisoimid (s. u.) in 15 g Methylalkohol (VAN DER MEULEN, *R.* 15, 332). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol.

b)  *$\beta$ -Amidderivat*  $C_{11}H_{19}O_3N + H_2O$  ( $CO_2H = \alpha$ ). *B.* Entsteht neben der  $\alpha$ -Amidsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 g Camphersäuremethylemid (s. u.) mit

100 ccm Natronlauge von 8% (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 268). — Tafeln. Schmelzpt.: 177—178°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol und Aceton (Unterschied von der  $\alpha$ -Amidsäure).

Methylester  $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3.NH.CO)_\beta.C_8H_{14}(CO_2.CH_3)_\alpha$ . *B.* Beim Sättigen der Lösung von (1 Thl.) wasserfreier  $\beta$ -Camphermethyaminsäure in 5 Thln. Methylalkohol mit HCl-Gas (VAN DER MEULEN, *R.* 15, 335). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpt.: 68°.

$\alpha$ -Campherdimethylaminsäure  $C_{12}H_{21}O_3N = C_8H_{14}(CO_2H).CO.N(CH_3)_2$ . Lange Prismen (aus Essigäther). Schmelzpt.: 186—187° (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1524). Leicht löslich in kaltem Alkohol und heissem Essigäther, sehr leicht in  $CHCl_3$ , schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Geht beim Aufkochen mit Wasser in Camphersäureanhydrid über.

\* Camphersäureimid  $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} NH$  (*S.* 1392). *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Campheraminsäure (s. o.) mit 8—10 Vol. Vitriolöl auf 100° (ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 423). Man leitet Ammoniak (durch Kochen von 75 ccm Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,9 bereit) in ein Gemisch aus 50 g Camphersäureanhydrid und 125 ccm Alkohol und destilliert das Product, bis das Thermometer ca. 300° zeigt; dann wird der Rückstand in kalter Natronlauge von 10% gelöst und die Lösung sofort durch  $CO_2$  gefällt (NOYES, *Am.* 16, 502). — Kp: 300° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 12).

Camphersäureisimidhydrochlorid  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:NH.Cl \\ \diagdown O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ . a)  $\alpha$ -Derivat. *B.* Beim Kochen von 1 Thl.  $\alpha$ -Campheraminsäure mit 4 Thln. Acetylchlorid (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 261). Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Cyanlauronsäure (*S.* 681) (ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 415). — Krystallinisch. Unbeständig. Schmelzpt.: 156—158° (unter Zersetzung). Wird von Wasser rasch in  $\alpha$ -Campheraminsäure übergeführt. Alkalien scheiden Cyanlauronsäure ab. —  $C_{10}H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$  (bei 65°). Gelbe Krystalle. Schmelzpt.: 120—130° (H., v. D.); 130—140° (O., L.). — ( $C_{10}H_{15}O_2N.HCl$ ) $_2.PtCl_4$  (bei 70°). Niederschlag, aus goldgelben Schüppchen bestehend.

b)  $\beta$ -Derivat. *B.* Aus  $\beta$ -Campheraminsäure und Acetylchlorid (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 266). — Liefert mit Ammoniak Dihydrocyanampholytsäure (*S.* 681). —  $C_{10}H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Camphersäuremethylimid  $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N.CH_3$ . Krystalle. Schmelzpunkt: 40—42°. Kp: 270° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 13). Unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge entsteht  $\beta$ -Camphermethyaminsäure (s. o.).

Camphersäuremethylisomid  $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:NCH_3 \\ \diagdown O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ . a)  $\alpha$ -Methylisomid (:N.CH<sub>3</sub> =  $\alpha$ ). *B.* Bei 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 80° von 1 Thl.  $\alpha$ -Camphermethyaminsäure mit 3 Thln. Acetylchlorid (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 15). — Tafeln (aus Äther). Schmelzpt.: 134—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird schon von kaltem Wasser in  $\alpha$ -Camphermethyaminsäure umgewandelt. Mit Methylamin entsteht Camphersäure-bis-Methylamid (s. u.). Geht bei der Destillation in Camphersäuremethylimid über. —  $C_{11}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$ . Gelbe Krystalle (H., v. D., *R.* 14, 268).

b)  $\beta$ -Methylisomid (:N.CH<sub>3</sub> =  $\beta$ ). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf 65° von 1 Thl.  $\beta$ -Camphermethyaminsäure mit 2 Thln.  $POCl_3$  (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 14, 269). — Fläche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 85—86,5°. Kp: 255—258° (unter geringer Zersetzung). —  $C_{11}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$ . Gelber Niederschlag.

Camphersäureäthylisomid  $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:N.C_2H_5 \\ \diagdown O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ . Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 80—82° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 17).

\* Camphersäureamid  $C_{10}H_{15}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$  (*S.* 1393). Beim Versetzen mit 2 At.-Gew. Brom und dann mit Kalilauge von 10% entsteht ein gegen 235° schmelzender Körper  $C_{10}H_{15}O_2N_2$  (ERRERA, *G.* 24 II, 349).

ab-Dimethylderivat, Camphersäure-bis-Methylamid  $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.CH_3)_2$ . *B.* Aus Camphersäuremethylisomid (s. o.) und Methylamin (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 16). — Krystallpulver. Schmelzpt.: 244—247°.

Campherhydroximsäureanhydrid  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:N.OH \\ \diagdown CO \end{matrix} O =$  „Camphonitrophenol“, *s.* Bd. III, S. 493 u. Spl. dazu.

**8. Monamid einer Carboxycampholsäure, Hydroxycamphocarbamidsäure**  $C_{11}H_{19}O_3N = NH_2.CO.CH_2.C_8H_{14}.CO_2H$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von Cyancampholsäure (S. 681) mit alkoholischem Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] 30, 530; [7] 2, 401). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—210°. Für die Lösung von 0,918 g in 10 cem Alkohol ist  $[\alpha]_D^{20}$ : 63,5°.

**9. 3,3-Methylhexyl-1,2-Dicyantrimethyldicarbonimid**  $C_{14}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_{13})C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C(N).CO \\ C(N).CO \end{matrix} NH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta\beta$ -Methylhexyl- $\alpha\alpha'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -Dicyan-glutarimid (S. 776) mit 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

### M. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (S. 1393—1396).

**I. \* Amide der Tartronsäure**  $C_3H_4O_5$  (S. 1393—1395).

\* Tartronylharnstoff, Dialursäure  $C_4H_4O_4N_2 = CO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} CH.OH$  (S. 1394).

Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 720.

Dimethyldialursäure  $C_5H_6O_4N_2 = CO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{matrix} CH.OH$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter jeweiligem Zusatz von Wasser und Kühlung) von Natriumamalgam (von 2½%) in mit Wasser angerührte Amalinsäure (S. 787) (TECHOW, *B.* 27, 3082). Man löst das Product in heisser, verdünnter Salzsäure und filtrirt schnell. — Prismen. Schmelzp.: ca. 170° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reducirt Silber-Lösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Wird durch Barytwasser nicht gefärbt (Unterschied von der Amalinsäure). Oxydirt sich in feuchtem Zustande schon an der Luft zu Amalinsäure. —  $K_2C_5H_6O_4N_2$ . Flocken (durch Füllen mit Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich feucht an der Luft bald tiefblau. —  $Ba(C_5H_7O_4N_2)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Kryställchen. Schwer löslich in Wasser.

Methylisodialursäure  $C_5H_6O_5N_2 = CO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NH.CH(OH) \\ N(CH_3).CO \end{matrix} C(OH)_2$  (?). *B.* Man versetzt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Methylisobarbitursäure (Hptw. Bd. I, S. 1347), vertheilt in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Brom, schüttelt die klare Lösung mit Aether und digerirt dann mit  $Ag_2CO_3$  (v. LOEBEN, *A.* 298, 183). — Strahlige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Barytwasser giebt einen veilchenblauen Niederschlag.

**2. \* Amide der Säuren**  $C_4H_6O_5$  (S. 1395).

1) \* *Amide der Äpfelsäuren*  $CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$  (S. 1395). Formylmalursäure  $C_6H_8O_6N_2 = CHO.NH.CO.NH.CO.C_2H_3(OH)CO_2H$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 9-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äpfelsäure (S. 354) mit 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff (S. 731) und 1 Thl. Eisessig auf dem Wasserbade (GORSKI, *B.* 29, 2049). — Oel. Miscbar mit Wasser. —  $NH_4.C_6H_7O_6N_2 + H_2O$  (bei 95°). Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 128—130° —  $Ag.C_6H_7O_6N_2$  (bei 65°). Niederschlag.

Crassulaceen-Äpfelsäureamid  $C_4H_6O_5N_2 = C_4H_4O_3(NH_2)_2$ . *B.* Durch sehr langes Erhitzen der alkoholischen Lösung des Dimethylesters der Säure (vgl. S. 356—357) mit Ammoniak auf 100° (ABERSON, *B.* 31, 1436). — Krystalle, die unscharf zwischen 174° und 178° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2) \* *Methyltartronsäure*  $C_4H_7O_4N = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$  (S. 1395). Ist nach PUSCH (*Ar.* 232, 206) kein einheitlicher Körper.

**2a. Oxyäthylmalonsäureamid**  $C_7H_{10}O_5N_2 = HO.CH_2.CH_2.CH(CO.NH_2)_2$ . Nadeln aus 94%igem Alkohol. Schmelzp.: 150° (TRAUBE, LEHMANN, *B.* 32, 721).

**3. \* Amide der Säuren**  $C_6H_{10}O_5$  (S. 1395—1396).

2) *Chloroxypropylmalonsäurediamid*  $C_6H_{11}O_5N_2Cl = Cl.CH_2.C_2H_3(OH).CH(CO.NH_2)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Reactionsproduct aus Natriummalonester (S. 281) und Epichlorhydrin (S. 114) (TRAUBE, LEHMANN, *B.* 32, 721). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°.



**Acetyl-Uracilcarbonsäureäthylester**  $C_8H_{10}O_5N_2 =$

$CO(N_2H.C_2H_5O) \left\langle \begin{array}{l} C(CO_2.C_2H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle CH$ . B. Aus Uracilcarbonsäureäthylester und Essigsäureanhydrid (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 492). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Löslich in absolutem Alkohol, leicht in Eisessig.

*Derivate der Uracilcarbonsäure s. ferner Hptw. Bd. I, S. 1352—1353 u. Spl. dazu.*

**Butanondiamid**  $C_4H_8O_3N_2 = NH_2.CO.CO.CH_2.CO.NH_2$ . B. Beim Auflösen von Aminobutendiamid (S. 777) in verdünnter Schwefelsäure (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **11**, 98). — Nadelchen. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung).

### 1. \* Derivate der Säuren $C_5H_6O_5$ (S. 1396—1397).

2) **Acetylmalonaminsäureäthylester**  $C_7H_{11}O_4N = CH_3.CO.CH(CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$ . B. Man gießt allmählich und unter Abkühlen 50 g Vitriolöl in ein Gemisch aus 15,5 g Acetylcyanessigsäureäthylester und 9,4 g Phenol und fällt nach 24 Stunden durch Eis (HELD, *B.* **26** Ref., 314). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 110°.

### 2. \* Derivate der Säuren $C_7H_{10}O_5$ (S. 1397).

*S. 1397, Z. 25 v. o. statt: „ $C_7H_{10}N_2O_5$ “ lies: „ $C_7H_{10}N_2O_2$ “.*

2) **Derivate der  $\beta$ -Acetylglutarsäure**  $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$ .

**$\beta$ -Acetylglutaraminsäure**  $C_7H_{11}O_4N = CH_3.CO.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ CH_2.CO_2H \end{array} \right\rangle$ . B. Das Ammonsalz entsteht beim Auflösen von  $\beta$ -Acetylglutarsäureanhydrid (S. 375) in verdünntem Ammoniak in der Kälte (EMERY, *A.* **295**, 111). —  $NH_4.C_7H_{10}O_4N$ . Nadelchen (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Aether, Alkohol,  $CHCl_3$  und Ligroin. Bei 155° entsteht das Diimid  $C_7H_{10}O_2N_2$ . Mit 1 Mol.-Gew. verdünnter Essigsäure entsteht das Imid  $C_7H_9O_3N$ .

**$\beta$ -Acetylglutarsäureimid**  $C_7H_9O_3N = CH_3.CO.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array} \right\rangle NH$ . B. Beim Versetzen des  $NH_4$ -Salzes der  $\beta$ -Acetylglutaraminsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure (EMERY, *A.* **295**, 112). — Kurze Prismen (aus Holzgeist). Stark lichtbrechend. Schmelzp.: 144° bis 145°. In Wasser löslich mit saurer Reaction, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether und Ligroin. Liefert beim Erhitzen mit trockenem Ammoniak das Diimid (s. u.). Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Wird durch Kochen mit Wasser kaum merklich verändert.

**$\beta$ -Acetylglutarsäurediimid**  $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_2.CO.NH \\ | \\ CH - C.CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.NH \end{array}$ . B. Bei mehrstündigem

Erhitzen von 1 Vol.  $\beta$ -Acetylglutarsäureester mit 5 Vol. conc. alkoholischem Ammoniak auf 100° (EMERY, *A.* **295**, 113). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetylglutaraminsäure mit Ammoniak auf 150°. Beim Erhitzen des Imids  $C_7H_9O_3N$  (s. o.) im  $NH_3$ -Strom auf 150° (E.). — Platten (aus Wasser). Schmelzp.: oberhalb 279° (unter Schwärzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin.

**Acetylderivat**  $C_9H_{12}O_3N_2 = C_7H_9O_2N_2.C_2H_3O$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen des Diimids mit Essigsäureanhydrid auf 155° (E.). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 142—144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Benzol.

### 3. \* Amide der Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ (S. 1397—1398).

1) \* **Derivate der Oxycamphersäuren**, vgl. S. 381—383 (S. 1397—1398). \* **Oxycampheraminsäure**  $C_{10}H_{17}O_4N + H_2O = OH.C_9H_{13} \left\langle \begin{array}{l} CO.NH_2 \\ CO_2H \end{array} \right\rangle + H_2O$  (S. 1397). — Schmilzt bei 155—156° (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1528), dabei in Camphansäureamid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als dieses Amid. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in heissem Aether,  $CHCl_3$ , Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

\* **Camphansäureamid**  $C_{10}H_{15}O_3N = NH_2.CO.C_9H_{13} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle$  (S. 1397, Z. 2 v. u. [Oxycamphersäureimid]). B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine siedende Lösung von Bromcamphersäureanhydrid (S. 342) in  $CHCl_3$  (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1527). — Unlöslich in Ligroin.

**Oxycampheramethylaminsäure**  $C_{11}H_{19}O_4N = CO_2H.C_9H_{13}(OH).CO.NH.CH_3$ . B. Bei 2 Minuten langem Kochen von Camphansäure-Methylamid (S. 786) mit 10%iger Kalilauge

(AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1529). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 156°, unter Zerfall in das Amid  $C_{11}H_{17}O_3N$  und Wasser. Leicht löslich in heissem Wasser, mässig in Aether.

**Camphansäure-Methylamid**  $C_{11}H_{17}O_3N = CH_3.NH.CO.C_9H_{13}$   $\left\langle \begin{array}{l} CO \\ \cdot \\ O \end{array} \right.$ . *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Bromcamphersäureanhydrid mit einer 30%igen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin (S. 596) (A., S., *B.* 26, 1528). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 133°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

$\pi$ -Brom- $w$ -Camphansäureamid  $C_{10}H_{14}O_3NBr = NH_2.CO.C_8H_{12}Br$   $\left\langle \begin{array}{l} CO \\ \cdot \\ O \end{array} \right.$ . *B.* Durch Digeriren von  $\pi w$ -Dibromcamphersäureanhydrid (S. 344) oder  $\pi$ -Brom- $w$ -Camphansäuremethylester (S. 381) mit wässerigem Ammoniak (KIPPING, *Soc.* 75, 142). — Durchsichtige Nadeln. Schmelzpunkt: 161—162°. Giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure  $\pi$ -Bromcamphansäure.

**Rechts-Trans- $\pi$ -Camphansäureamid**  $C_{10}H_{16}O_3N = NH_2.CO.C_8H_{13}$   $\left\langle \begin{array}{l} CO \\ \cdot \\ O \end{array} \right.$ . *B.* Beim Stehen von  $\pi$ -Bromcamphersäuredimethylester (S. 344) mit conc. wässerigem Ammoniak (KIPPING, *Soc.* 69, 936). — Kleine, glasglänzende, rhombische Oktaeder (POPE, *Soc.* 69, 937; *Z. Kr.* 31, 119). Schmelzp.: 107,5—108,5°. Destillierbar. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, leicht in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser.

## P. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ (S. 1398—1405).

### I. \* Amide der Mesoxalsäure $C_3H_4O_6 = (OH)_2C(CO_2H)_2$ (S. 1398—1404).

**Mesoxal-Methylaminsäure**  $C_4H_7O_6N = HO_2C.CO.CO.NH.CH_3$  oder  $(HO_2C)_2C:NH.CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Allocaffursäure (Spl. zu Bd. III, S. 963) mit Barytwasser auf 40° (TORREY, *B.* 31, 2161). — Syrup.

**Mesoxalamidhydraton**  $C_3H_6O_5N_4 = NH_2.N:C(CO.NH_2)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Dibrommalonanid (S. 763) mit Alkohol und Hydrazinhydrat (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1003). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung).

\* **Mesoxalylharnstoff, Alloxan**  $C_4H_2O_4N_2 = CO \left\langle \begin{array}{l} NH.CO \\ \cdot \\ NH.CO \end{array} \right\rangle CO$  (S. 1398—1399). *B.* Durch Behandlung von Harnsäure (S. 747) mit Jod (VITALI, *C.* 1898, I, 665). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 721. Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat entsteht Alloxansemicarbazid  $C_5H_5O_6N_5$  (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

\* **Methylalloxan**  $C_5H_4O_4N_2 = CO \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3).CO \\ \cdot \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CO$  (S. 1400). *B.* Durch Einwirkung von  $KClO_3 + HCl$  auf  $\zeta$ -Methylharnsäure (S. 749) (E. FISCHER, ACH, *B.* 32, 2731). Durch vorsichtige Oxydation von Dimethylalloxantin (dargestellt aus Theobromin (Hptw. Bd. III, S. 954) durch  $HCl + KClO_3$ ) mit verdünnter Salpetersäure (F., CLEMM, *B.* 30, 3090). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 156° (unter Zersetzung). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 721.

\* **Dimethylalloxan**  $C_6H_6O_4N_2 + 2H_2O = CO \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3).CO \\ \cdot \\ N(CH_3).CO \end{array} \right\rangle C(OH)_2 + H_2O$  (S. 1400). *B.* Aus Dichlordimethylbarbitursäure (S. 766) bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien oder  $Ag_2O$  (TECHOW, *B.* 27, 2083). Durch Schmelzen der Dimethylnitrobarbitursäure (S. 766) (HOLLEMAN, *R.* 16, 162). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 721. Liefert mit  $NH_3.O.HCl$  Dimethylviolursäure (S. 766). Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat entsteht in der Kälte Dimethylalloxansemicarbazid; beim Kochen mit salzsaurem Semicarbazid und Wasser entsteht Anhydrodimethylalloxansemicarbazid (Spl. zu Bd. I, S. 1483).

**Additionsproduct mit Methylaminsulfit**  $C_6H_6O_4N_2 + (NH_2.CH_3)_2SO_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von neutralem Methylaminsulfit auf Dimethylalloxan (E. FISCHER, *B.* 30, 564). — Farblose Nadeln bezw. derbe Prismen aus wenig Wasser. Beim längeren Stehen seiner wässrigen Lösung oder leichter beim Erwärmen derselben auf 60—70° wandelt es sich in trimethylthionursaures Salz bezw. Trimethyluramil (S. 767) um.

**Diäthylalloxan**  $C_8H_{10}O_4N_2 = CO \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5).CO \\ \cdot \\ N(C_2H_5).CO \end{array} \right\rangle CO$ . *B.* Beim Erwärmen von Malonyldiäthylharnstoff (S. 767) mit Salpetersäure, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, neben einer Verbindung  $C_{16}H_{20}O_9N_6$  (SEMBRITZKI, *B.* 30, 1820). Durch vorsichtige

Oxydation von Tetraäthylalloxantin (s. u.) mit Salpetersäure (S.). — Krystalle. Wird von H<sub>2</sub>S zu Tetraäthylalloxanthin reducirt.

Methyläthylalloxan C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = CO <  $\frac{N(CH_3) \cdot CO}{N(C_2H_5) \cdot CO}$  > CO. B. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Aethyltheobromin (Hptw. Bd. III, S. 955) (POMMEREHNE, C. 1897 I, 284; Ar. 235, 492). — Syrupartig. Giebt eine gut krystallisirende Kaliumdisulfidverbindung C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.KHSO<sub>3</sub>.

\* Alloxantin C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (RITTHAUSEN, B. 29, 892) (S. 1401—1402). V. Zuweilen in kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, B. 29, 2653). — B. Aus Alloxan (S. 786) durch HJ (VITATI, C. 1898 I, 665). Beim Kochen von Convicin (Hptw. Bd. III, S. 952) mit Schwefelsäure (1:2) (RITTHAUSEN, B. 29, 894). — Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 720. Reaction auf Alloxantin: RITTHAUSEN, B. 29, 893.

\* Amalinsäure, Tetramethylalloxanthin C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> = CO <  $\frac{N(CH_3) \cdot CO}{N(CH_3) \cdot CO}$  > C(OH) C(OH) <  $\frac{CO \cdot N(CH_3)}{CO \cdot N(CH_3)}$  > CO (S. 1402). B. Bei der Elektrolyse von Caffein (Hptw. Bd. III, S. 957) in schwefelsaurer Lösung (POMMEREHNE, Ar. 235, 365). — Darst. Man oxydirt Caffein mit KClO<sub>3</sub> + HCl, leitet Luft durch und versetzt allmählich mit nicht überschüssigem salzsaurem Zinnchlorür (ANDREASCH, M. 16, 19). — Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Dimethylalidursäure (S. 783). Beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> entsteht Dichlordimethylbarbitursäure (S. 766).

Tetraäthylalloxantin C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = CO <  $\frac{N(C_2H_5) \cdot CO}{N(C_2H_5) \cdot CO}$  > C(OH) C(OH) <  $\frac{CO \cdot N(C_2H_5)}{CO \cdot N(C_2H_5)}$  > CO. B. Bei der Reduction von Diäthylalloxan (s. o) mit H<sub>2</sub>S (SEMBRITZKI, B. 30, 1821). — Glasglänzende Krystalle aus Wasser. Schmilzt gegen 162° unter Zersetzung; löslich unter theilweiser Zersetzung in 30—40 Thln. heissem Wasser. Wird von HNO<sub>3</sub> zu Diäthylalloxan oxydirt.

\* Murexoin C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub> (?) (S. 1403). B. Beim Behandeln des aus Desoxyamalinsäure (s. u.) und Brom dargestellten Productes mit NH<sub>3</sub> (E. FISCHER, ACh, B. 28, 2477).

\* Desoxyamalinsäure C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = CO <  $\frac{N(CH_3) \cdot CO}{N(CH_3) \cdot CO}$  > CH.CH <  $\frac{CO \cdot N(CH_3)}{CO \cdot N(CH_3)}$  > CO (S. 1404). B. Entsteht neben γ-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) beim Erhitzen auf 170° von 20 g Dimethylpseudoharnsäure (S. 752), gelöst in 60 g geschmolzener Oxalsäure (E. FISCHER, ACh, B. 28, 2476). Man extrahirt das Product mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug und wäscht den Rückstand mit Wasser. Destillirt in geringer Menge unzersetzt. Liefert mit Brom ein Bromderivat, das mit Ammoniak in Murexoin (s. o.) übergeht. — Na<sub>2</sub>.C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (im Vacuum). Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol).

## 2. \* Amide der Weinsäuren C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (S. 1404).

Formylracemursäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CHO.NH.CO.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O. B. Aus Traubensäure (S. 399) und Formylharnstoff, wie Formylmalonursäure (S. 765) (GORSKI, B. 29, 2050). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 256° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether.

d-Methyltartrimid C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N =  $\frac{OH \cdot CH \cdot CO}{OH \cdot CH \cdot CO}$  > N.CH<sub>3</sub>. B. Entsteht neben Traubensäuremethylimid beim Erhitzen von Methylaminbitartrat (S. 597) auf 170° (LADENBURG, B. 29, 2711). — Nadeln (aus Alkohol); rhombische (HERZ, B. 29, 2712) Säulen aus Wasser. Schmelzp.: 178°. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 17° 2,37 Thle. und 100 g Alkohol von 95% bei 19° 4,03 Thle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. [α]<sub>D</sub>: +133,69° in 9%iger, wässriger Lösung; für die Lösung in absolutem Alkohol ist, bei c = 1,71, [α]<sub>D</sub>: 5,68°.

Traubensäuremethylimid C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N =  $\frac{OH \cdot CH \cdot CO}{OH \cdot CH \cdot CO}$  > N.CH<sub>3</sub>. B. Beim Erhitzen auf 190° von saurem, traubensaurem Methylamin (S. 597) (LADENBURG, B. 29, 2715; WENDE, B. 29, 2719). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in Wasser.

d-Aethyltartrimid C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erhitzen von Aethylaminbitartrat (LADENBURG, B. 29, 2715). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 171—174°. Für die wässrige Lösung ist, bei c = 5,74, [α]<sub>D</sub>: 164,9°; bei c = 7,32, ist [α]<sub>D</sub>: 165,6°.

Traubensäureäthylimid  $C_6H_9O_4N = C_4H_4O_4:N.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem, traubensäurem Aethylamin (S. 601) auf 160–162° (WENDE, *B.* 29, 2720). — Schmelzpunkt: 179°.

Traubensäurepropylimid  $C_7H_{11}O_4N = C_4H_4O_4:N.C_3H_7$ . Glasglänzende Nadeln (WENDE, *B.* 29, 2720).

### Q. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ (S. 1405).

#### 1. \* Amide der Säuren $C_6H_8O_6$ (S. 1405).

2) *Carboxylglutarsäuretriamid*  $C_6H_{11}O_8N_3 = CH(CO.NH_2)_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Ester (S. 404) durch alkoholisches Ammoniak bei 110–120° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 432). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 181°. In Wasser ziemlich löslich.

#### 2. \* Amide der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ (S. 1405).

\* Camphoronimidsäure  $C_9H_{13}O_4N = CO_2H.C_6H_{11} < \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > NH$  (S. 1405 Z. 23–21 v. u.).

*B.* Beim Kochen des Ammonsals des Camphoronimidsäure-Monoäthylesters (s. u.) mit Kalilauge und Eindampfen des Productes mit Schwefelsäure (HESS, *B.* 28, 2690). Das Ammonsalz entsteht bei 10-stdg. Erhitzen auf 125° der mit Ammoniak gesättigten, alkoholischen Lösung von Camphoronsäurediäthylester (S. 409), und bei 10-stdg. Erhitzen auf 140° der mit Ammoniak gesättigten Lösung von Anhydrocamphoronsäure (S. 409) in Benzol. — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak und Camphoronsäure. —  $NH_4.C_9H_{12}O_4N$ . Grosse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

\* Camphoronimidsäure-Monoäthylester  $C_{11}H_{19}O_5N = C_6H_{11}(CO.NH_2)(CO_2.C_2H_5)$ .  $CO_2H$  (S. 1405, Z. 14–10 v. u.). *B.* Das Ammonsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine absolut-alkoholische Lösung von Camphoronsäurediäthylester (HESS, *B.* 28, 2690; vgl. HJELT, *B.* 13, 798). — Beim Kochen des Ammonsals mit Kalilauge und Eindampfen des Productes mit Schwefelsäure entsteht Camphoronimidsäure. Das Ammonsalz zerfällt beim Eindampfen mit  $HCl + PtCl_4$  in Ammoniak und Camphoronsäure. —  $NH_4.C_{11}H_{18}O_5N$ .

Camphoronsäureamidimid  $C_9H_{14}O_3N_2 = NH_2.CO.C_6H_{11} < \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ . *B.* Entsteht in geringer Menge bei 20-stdg. Erhitzen auf 180° der mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Camphoronsäuretriäthylester (HESS, *B.* 28, 2693). — Krystalle. Schmelzp.: 210–218°.

### R. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ (S. 1405).

2) *Derivate der  $\alpha$ -Carboxylglutaconsäure*  $C_6H_8O_6 = (CO_2H)_2C:CH.CH_2.CO_2H$  oder  $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$ .  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Carbonamid-Glutaconsäurediäthylester  $C_{11}H_{14}O_8N_2 = (C_2H_5.CO_2)(NH_2.CO).C:CH.CH(CN).CO_2.C_2H_5$  oder  $C_2H_5.CO_2.C(CN):CH.CH(CO.NH_2)(CO_2.C_2H_5)$ . *B.* Aus Dicyanglutaconsäureester (S. 687) durch Kochen mit Alkohol (ERRERA, *G.* 27 II, 393). — Weisse Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in allen Mitteln; zersetzt sich ohne zu schmelzen. Verliert selbst bei 160° kein Wasser.

Triamid der  $\alpha$ -Cyan- $\alpha'$ -Carboxylglutaconsäure  $C_7H_9O_8N_4 + \frac{1}{2}H_2O = (NH_2.CO)_3C_3H_2(CN) + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Aus Dicyanglutaconamid (S. 779) durch conc. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* 27 II, 412). — Gelbe Krystalle aus Wasser. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol kaum löslich.

3) *Derivat der Pseudoaconitsäure*  $C_6H_8O_6 = CO_2H.CH < \begin{smallmatrix} CH.CO_2H \\ \diagdown \diagup \\ CH.CO_2H \end{smallmatrix} >$ . Dimethyl-estermonamid  $C_8H_{11}O_8N = C_3H_5(CO_2.CH_3)_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim kurzen Stehen von trans-1,2,3-Trimethyltricarbonyltrimethylester (S. 416) mit alkoholischem Ammoniak (BUCHNER, WITTER, *A.* 284, 223). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°.

### S. \* Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_7$ (S. 1405–1406).

2) *Galactonsäureamid*  $C_8H_{13}O_8N = C_6H_{11}O_5.CONH_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen der unter Kühlung mit Ammoniak gesättigten Lösung von Pentaacetylgalactonsäureäthylester (S. 425) in absolutem Alkohol (KOHN, *M.* 16, 341). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 172–173° (unter Zersetzung).

T. \* Amide der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>7</sub> (S. 1406—1407).\* Amide der Citronensäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (S. 1406—1407).

1) \* Citromonaminsäure C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N = OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CONH<sub>2</sub> (S. 1406). \* Citrazin-säure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = CO<sub>2</sub>H.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}:\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH}:\text{C}(\text{OH}) \end{array}\text{N} \text{ (S. 1406). B. Durch Schmelzen von Di-chlorisonicotinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 147) mit Kali (SELL, DOOTSON, Soc. 71, 1074). — Durch längeres Kochen mit PCl<sub>5</sub> bzw. einer Lösung von PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> entstehen die Chloride der Chloroxyisonicotinsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 154), Dichlorisonicotinsäure und Tetrachlorisonicotinsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 147) sowie Pentachlorpicolin (Spl. zu Bd. IV, (S., D., Soc. 71, 1068). Liefert mit Diazobenzolechlorid + Natriumacetat einen Nieder-schlag Na<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Einwirkungsprodukte von salpetriger Säure und Salpetersäure: s. u. Mit CHCl<sub>3</sub> und Natron entsteht 3-Methylalpyridindiol(2,6)-Carbonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 173, Nr. 4). — Salze (S., EASTERFIELD, Soc. 63, 1040): NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N + H<sub>2</sub>O. — 2NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N + 2H<sub>2</sub>O. — Na<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N (im Vacuum getrocknet). — K<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N (bei 100°). Nadeln.

\* Amid, Dioxyisonicotinsäureamid C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N (S. 1406). Darst. Man erhitzt 1 Mol.-Gew. getrocknete Citronensäure (S. 428) mit 3 Mol.-Gew. Harnstoff (S. 725) 1—2 Stunden lang auf 155—160°, löst das Product in Soda und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure (SELL, EASTERFIELD, Soc. 63, 1037). Aus Citrazinsäure-ester und conc. Ammoniak bei 120° (E., S., Soc. 65, 29). — Beim Behandeln mit Natrium-amalgam entstehen Citrazinalkohol und Citrazinhydrobenzoin (Hptw. Bd. IV, S. 127). Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° entsteht Aconitsäure (S. 414). — NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Kleine Nadeln (S., E.). — Na.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. — K.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Nadeln (S., E.). — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Verliert bei 100° 4H<sub>2</sub>O. — Citrazinsaures Salz C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Nadeln (S., E.).

Diacylderivat C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183—185° (unter Zersetzung) (S., E.).

Trichlorcitrazinsäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. B. Beim Einleiten von Chlor in in Wasser vertheilte Citrazinsäure (S., E., Soc. 63, 1041). — Rhomboëder. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin scheidet sich ein rothes Pulver C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ClO<sub>4</sub>N<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (?) aus.

\* Trichlorcitrazinsäureamid C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> = NH<sub>2</sub>.CO.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{CCl}\_2-\text{CO} \\ \text{CCl}:\text{C}(\text{OH}) \end{array}\text{N} \text{ (S. 1406, Z. 3 v. u.). B. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol entsteht Chloreitrazin-amid-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 726). Mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S entsteht Dihydrodichlorhydroxy-citrazinamid (s. u).

Dihydrodichlorhydroxycitrazinsäureamid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CO.NH<sub>2</sub>. CH<math display="block">\begin{array}{c} \text{CCl}\_2-\text{CO} \\ \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH}) \end{array}\text{N} + \text{H}\_2\text{O}. \text{ B. Das Ammonsalz entsteht beim Einleiten von H}\_2\text{S in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trichlorcitrazinamid (s. o.) (RUHMANN, ORTON, B. 27, 3450). — Nadeln. Zersetzt sich bei 98°. Unbeständig. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin die Verbindung C}\_{24}\text{H}\_{21}\text{O}\_3\text{N}\_7. — C}\_6\text{H}\_5\text{O}\_4\text{N}\_2\text{Cl}\_2\text{.NH}\_3. \text{ Nadeln. — Anilin-salz C}\_6\text{H}\_5\text{O}\_4\text{N}\_2\text{Cl}\_2\text{.C}\_6\text{H}\_5\text{NH}\_2. \text{ Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135°.

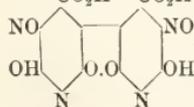
Tribromcitrazinsäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Krystalle (SELL, EASTERFIELD, Soc. 63, 1042).

β-Nitrosocitrazinsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub>H.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2-\text{CO} \\ \text{C}(\text{NO})\text{C}(\text{OH}) \end{array}\text{N} + \text{H}\_2\text{O? (S., E.,

Soc. 75, 507). B. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 10 g Citrazin-säure und 50 ccm Wasser (S., E., Soc. 63, 1046). — Unbeständige Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (und auch durch H<sub>2</sub>S) in CO<sub>2</sub> und Tetrahydroxydioxy-Dipyridyl (s. u).

Acetyl-β-Nitrosocitrazinsäure C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>H.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}\_2-\text{CO} \\ \text{C}(\text{NO})\text{C}(\text{OC}\_2\text{H}\_5\text{O}) \end{array}\text{N}. \text{ B. Ni-trosocitrazinsäure wird mit Acetylchlorid und etwas Essigsäureanhydrid gekocht (S., JACK-son, Soc. 75, 513). — Grau-weiße Krystalle. Explosiv.

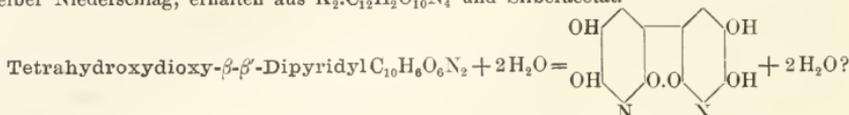
Dinitrosodihydroxydioxy-β-β'-Dipyridyldicarbonensäure C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub> =



B. Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man Citrazinsäure mit

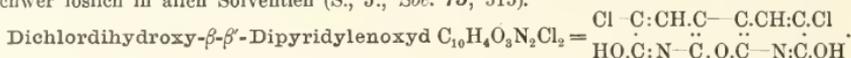
überschüssigem  $\text{KNO}_2$  versetzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, langsam bis zum Kochen erhitzt und dann abkühlt (S., *EASTERFIELD, Soc. 63, 1045*). — *Darst.* Durch Oxydation der Nitrosocitrazinsäure mit Salpetersäure (S., *JACKSON, Soc. 75, 514*). — Schwefelgelbe, seidenglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Salzsäure.

Hydroxylaminsalz  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ . Goldgelbe Nadeln. —  $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_4$ . Citronengelbe Kristalle. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Tafeln, erhalten aus dem Kaliumsalz (gelöst in verdünnter Salpetersäure) und  $\text{AgNO}_3$ . —  $\text{Ag}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_4$ . Schwefelgelber Niederschlag, erhalten aus  $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_4$  und Silberacetat.

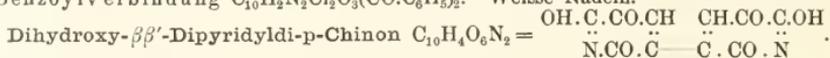


*B.* Man versetzt 2 Mol.-Gew. Citrazinsäure mit der verdünnten Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\text{KNO}_2$ , fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt (*SELL, EASTERFIELD, Soc. 63, 1044*). Entsteht auch beim Erwärmen der Dinitrosodihydroxydipyridyldicarbonensäure mit verdünnter Schwefelsäure (S., E.). Durch Reduction von Nitrosocitrazinsäure oder von Dinitrosodihydroxydioxy- $\beta\text{-}\beta'$ -Dipyridyldicarbonensäure (S., *JACKSON, Soc. 75, 514*). — Bronze-grünes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Beim Kochen mit  $\text{HJ} + \text{Phosphor}$  wird eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$  (Diglutarsäure) gebildet.

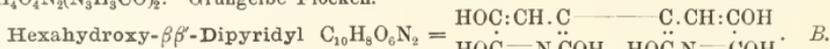
Benzoylverbindung  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Dunkelbraune Platten. Schwer löslich in allen Solventien (S., *J., Soc. 75, 515*).



*Darst.* Tetrahydroxydioxydipyridyl wird mit Chlorsulfonsäure auf  $100^\circ$  erhitzt und in  $50\%$ ige Essigsäure gegossen (S., *J., Soc. 75, 517*). — Weisse, feine Nadeln aus Eisessig. Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. —  $\text{Na}$ -Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. — Acetylverbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Weisse Kristalle. — Benzoylverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Weisse Nadeln.

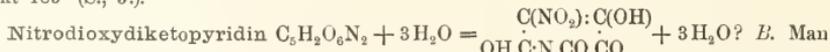


*B.* Beim Behandeln von Tetrahydroxydioxydipyridyl mit Salpetersäure (S., *J., Soc. 75, 516*). — Goldgelb. — *Dioxim*  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2(\text{NOH})_2$ . Blutrot. — *Semicarbazon*  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2(\text{N}_3\text{H}_3\text{CO})_2$ . Grün gelbe Flocken.

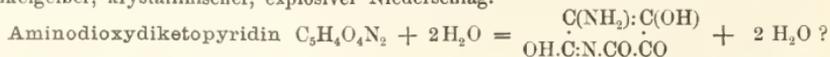


Das Hydrojodid scheidet sich aus bei 29-stdg. Stehen von Tetrahydroxydipyridyl mit rauchender Jodwasserstoffsäure (S., *EASTERFIELD, Soc. 65, 830*). Beim Behandeln von Tetrahydroxydioxydipyridyl mit Zinnchlorür und Salzsäure (S., *JACKSON, Soc. 75, 516*). — Nadeln. —  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ . Kristalle. Verliert beim Versetzen mit Wasser alle Säure.

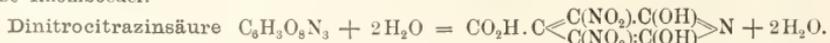
Hexabenzoylverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6$ . Weiss, krystallinisch. Schmelzpunkt  $185^\circ$  (S., *J.*).



*B.* Man trägt allmählich 10 g Citrazinsäure in 30 cm Salpetersäure (D: 1,42), die im Kältegemisch steht, ein, lässt 1 Tag bei  $0^\circ$  stehen, saugt dann die gebildeten Kristalle ab, wäscht sie mit Aether, löst sie in Wasser und fällt durch conc. Salzsäure (S., *EASTERFIELD, Soc. 65, 832*). — Rhomboëder. Explodirt oberhalb  $200^\circ$ . Unlöslich in Aether. Starke, zweibasische Säure. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{HO}_6\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{K} \cdot \text{C}_5\text{HO}_6\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_5\text{HO}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Citronengelbe Schuppen, aus der Säure und  $\text{AgNO}_3$ . —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_5\text{O}_6\text{N}_2$ . Dunkelgelber, krystallinischer, explosiver Niederschlag.



*B.* Aus Nitrodioxydiketopyridin mit Zinkstaub und Essigsäure (S., E., *Soc. 65, 833*). — Gelbe Rhomboëder.



*B.* Entsteht neben Nitrodioxydiketopyridin bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von 10 g

Citrazinsäure in 30 ccm (im Kältegemisch befindlicher) Salpetersäure (D: 1,42) (S., E., *Soc.* 65, 833). Das erhaltene Product giebt an Aether Dinitrocitrazinsäure ab. — Hellgelbe Nadeln. Verpufft bei 115—120°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Sulfocitrazinsäure  $C_{10}H_6O_{16}N_2S_3$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf 110—120° von 1 g Citrazinsäure mit 5 ccm rauchender Schwefelsäure (S., E., *Soc.* 65, 834). —  $Na_2C_{10}O_{16}N_2S_3 + 10H_2O$ . Wenig löslich. Nadeln. — K<sub>3</sub>.Ä. — Ag<sub>3</sub>.Ä.

### T α. Amid einer Säure $C_nH_{2n-6}O_7$ .

Triamid der Acetotricarballylsäure  $C_9H_{13}O_7N_3 = CH_2.CO.CH(CONH_2).CH(CONH_2).CH_2(CONH_2)$ . B. Aus der Lösung des entsprechenden Triäthylesters (S. 431) in conc. wässrigen Ammoniak scheiden sich die Krystalle des Amids ab (RÜHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 728). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 248° (unter Gasentwicklung).

## U. \* Amide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff (S. 1407—1408).

2. \* Derivate der Dioxeweinsäure, Dioxobernsteinsäure  $C_4H_6O_6 = CO_2.H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$  (S. 1407).

Harnstoffderivate der Dioxobernsteinsäure.

Monoureindioxybernsteinsäure  $C_5H_6O_7N_2 = \begin{matrix} CO_2.H.C(OH)-C(OH).CO_2H \\ NH.CO.NH \end{matrix}$ . Dimethyl-

ester  $C_7H_{10}O_7N_2 = C_5H_4N_2O_7(CH_3)_2$ . B. Aus Harnstoff und Dioxobernsteinsäuremethyl-ester in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, *A.* 306, 63). — Rhombische Krystalle (MONKE) aus Methylalkohol. Schmelzp.: 179—180° (unter Zersetzung). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht in geringer Menge Parabansäure.

Diäthylester  $C_9H_{14}O_7N_2 = C_5H_4N_2O_7(C_2H_5)_2$ . B. 6 g Harnstoff werden in 18 g Eisessig gelöst und zu der lauwarmen Lösung 20,2 g Dioxobernsteinsäureester gegeben. Dann wird 6 Stunden lang auf 70° erwärmt (G., A., *A.* 306, 43). — Rhombische Krystalle (MONKE) aus Wasser. Schmelzp.: 164—165° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aether und Chloroform.

Monoureindimethoxybernsteinsäure-Dimethylester  $C_9H_{14}O_7N_2 = CH_3.CO_2.C(OCH_3).C(OCH_3).CO_2CH_3$ . B. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Diurein-

bernsteinsäureesters (s. u.) aus Dioxobernsteinsäuredimethylester, Harnstoff und methylalkoholischer Salzsäure (G., A., *A.* 306, 66). — Weisse Krusten aus Chloroform. Schmelzpunkt: 200—201° unter Zersetzung.

Monoureindiäthoxybernsteinsäurediäthylester  $C_{13}H_{22}O_7N_2 = C_2H_5.CO_2.C(OC_2H_5).C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von Monoureindioxybernstein-

säureester mit alkoholischer Salzsäure (G., A., *A.* 306, 50). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Monoureindiacetdioxobernsteinsäureäthylester  $C_{13}H_{18}O_9N_2 = C_2H_5.O_2.C.C(O.CO.CH_3).C(O.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen des Monoureindioxy-

bernsteinsäureesters mit Eisessig und Acetylchlorid (G., A., *A.* 306, 48). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Aether.

Verbindung  $C_9H_{12}O_8N_2 = \begin{matrix} C_2H_5.O_2.C.C & = & C.CO_2.C_2H_5 & \text{oder} & C_2H_5.O_2.C.C & - & CH.CO_2.C_2H_5 \\ NH.CO.NH & & & & N.CO.NH & & \end{matrix}$

B. Aus Monoureindioxybernsteinsäureester oder Monoureindiäthoxybernsteinsäureester und  $PCl_3$  (G., A., *A.* 306, 56). — Gelbliche weisse Nadelchen aus Aceton. Schmelzp.: 200° bis 201°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Monoureindioxysuccinamid  $C_8H_6O_5N_4 = \begin{matrix} NH_2.CO.C(OH).C(OH).CO.NH_2 \\ NH.CO.NH \end{matrix}$ . B. Aus

Monoureindioxybernsteinsäureester durch Ammoniak in Alkohol (G., A., *A.* 306, 49). — Weisses Pulver. Zersetzt sich bei 179°. Löslich in heissem Wasser.

Monoureindiaminosuccinamid  $C_9H_{10}O_3N_6 = \begin{matrix} NH_2.CO.C(NH_2).C(NH_2).CO.NH_2 \\ HN.CO.NH \end{matrix}$ . B. Durch

längere Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monoureindiäthoxybernsteinsäureester bei gewöhnlicher Temperatur (G., A., A. 306, 55). — Weisse Krystallwarzen. Schmilzt noch nicht bei 290°.

Diureinbernsteinsäure  $C_6H_6O_6N_4 = \begin{matrix} NH.CO.NH \\ CO_2H.C - C.CO_2H \end{matrix}$ . Darst. Der aus der

Lösung des Ammonsalzes (s. u.) mit Bleiacetat fallende Niederschlag wird mit  $H_2S$  zersetzt (G., A., A. 306, 60). — Krystallaggregate aus heissem Wasser. Zersetzt sich bei 183—184°. —  $(NH_4)_2.C_6H_6O_6N_4 + 2H_2O$ . B. Man trägt in die heisse, wässrige Lösung des Diäthylesters Ammoniumcarbonat ein, dampft ein und fällt mit Alkohol. Rhombische Kryställchen (+ 1  $H_2O$ ) aus Wasser. —  $Ag_2.C_6H_6O_6N_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester  $C_8H_{10}O_6N_4 = C_6H_4N_4O_6(CH_3)_2$ . B. Bei wiederholtem Eindampfen von Dioxobernsteinsäuremethylester mit salzsäurehaltiger, methylalkoholischer Harnstofflösung (G., A., A. 306, 68). — Kleine Nadeln aus heissem Wasser. Zersetzt sich gegen 280°.

\* Diäthylester, Dioxyweinsäurediäthylesterdicarbamid  $C_{10}H_{14}O_6N_4 = C_6H_4N_4O_6(C_2H_5)_2$  (S. 1407, Z. 24—21 v. u.). B. Entsteht direct aus Dioxobernsteinsäureäthylester durch Behandlung mit Harnstoff in alkoholischer Lösung nur bei Gegenwart von Salzsäure (G., A., A. 306, 42). Aus Monoureindioxybernsteinsäurediäthylester durch Erwärmen mit Harnstoff und salzsäurehaltigem Alkohol auf 100° (G., A.). — Löslich in 30 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig. Färbt sich bei 240° gelb. Zersetzt sich bei 268—269°.

Monomethyldiureinbernsteinsäurediäthylester  $C_{11}H_{16}O_6N_4 = \begin{matrix} NH.CO.N(CH_3) \\ CO_2H.C - C.CO_2H \end{matrix}$

$C_2H_5.O_2.C - C.CO_2.C_2H_5$ . B. Durch öfteres Eindampfen einer salzsäurehaltigen

alkoholischen Lösung von Monoureindiäthoxybernsteinsäureester mit Methylharnstoff (G., A., A. 306, 68). — Warzen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 248—249° unter Zersetzung.

Verbindung  $C_9H_{14}O_6N_2S$ . B. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioharnstoff und Dioxobernsteinsäureester (G., A., A. 306, 69). — Weisse, rhombische Kryställchen (Monke) aus Essigester. Schmelzp.: 150—151° unter Zersetzung.

$OH.CH - CH.OH$   $OH.CH.CH.OH$   
 S. 1407, Z. 2 v. u. statt:  $NH_2.CO.CH - CH.CO.NH_2$  lies:  $NH_2.CO.CH.O.CH.CO.NH_2$ .

### 5a. Derivat der Propantetracarbonsäure $C_7H_8O_8 = CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ .

Diaminoimid der Propantetracarbonsäure  $C_7H_8O_4N_3 = NH \begin{matrix} CO.CH.CH_2.CO.NH_2 \\ CO.CH.CO.NH_2 \end{matrix}$ .

B. Aus Propantetracarbonsäureester (S. 440) durch Ammoniak (RUHMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1007). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 237—238°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

### 6. \* Amide der Säuren $C_8H_{10}O_8$ (S. 1408).

2) *Derivate der Butantetracarbonsäure*  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Butantetracarbondiamidsäure  $C_8H_{12}O_8N_2 = C_4H_6(CO.NH_2)_2(CO_2H)_2$ . a) *Derivat der  $\alpha$ -Säure*. B. Aus dem Diäthylester der  $\alpha$ -Butantetracarbonsäure (S. 440) und conc. wässrigem Ammoniak (AUWERS, BREDT, B. 28, 887). — Lanzettförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 169° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Erhitzen entsteht das Diimid.

b) *Derivat der  $\beta$ -Säure*. Dünne Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 181° (dabei in Wasser und Butantetracarbonsäurediimid zerfallend). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Diimid  $C_8H_8O_4N_2 = C_4H_6 \begin{matrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix} NH_2$ . B. Beim Erhitzen auf 190° von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Butantetracarbondiamidsäure (s. o.) (AUWERS, BREDT, B. 28, 885). Entsteht neben dem Tetramid (S. 792) beim Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 140° (A., B.). — Mikroskopische Blättchen oder breite Nadeln. Verkohlt gegen 320°, ohne zu schmelzen. Löslich in siedendem Wasser und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

$\beta$ -Butantetracarbonsäuretetramid  $C_8H_{14}O_4N_4 = NH_2.CO.CH_2.CH(CO.NH_2).CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Entsteht neben dem Diimid beim Erhitzen auf  $140^\circ$  von  $\beta$ -Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak (AUWERS, BREDT, *B.* 28, 883). Bei 1- bis 2-tägigem Stehen bei  $55^\circ$  von 1 g  $\beta$ -Butantetracarbonsäuremethylester mit 3—4 ccm Ammoniak (A., *B.*) — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei  $280^\circ$  und verkohlt bei ca.  $310^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

3)  $\beta$ -Methylpropantetracarbonsäuretetramid  $C_8H_{14}O_4N_4 = (NH_2.CO)_2CH.C(CH_3)(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\beta$ -Methyl- $\alpha\beta$ -Dicarboxylglutarsäureäthylester (S. 441) (RUHEMANN, *Soc.* 75, 246). — Farblose Prismen. Schmelzp.:  $270^\circ$  unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Alkohol.

## 7. Derivat einer Propentetracarbonsäure $C_7H_8O_5 = (CO_2H)_2CH.CH:C(CO_2H)_2$ .

Verbindung  $C_{17}H_{27}O_7N = (CO_2.C_2H_5)_2CH.CH:C[CO.N(C_2H_5)_2].CO_2.C_2H_5$  (?). *B.* Aus 6-Aethoxyeumalin-3,5-Dicarbonsäureester (S. 445) und Diäthylamin (S. 602), gelöst in Aether (HAUSSMANN, *A.* 285, 101). — Gelbes Oel.

Verbindung  $C_{16}H_{27}O_5N = (CO_2.C_2H_5).C \begin{matrix} \swarrow C(O.C_2H_5).N(C_2H_5)_2 \\ \searrow CH:CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Entsteht neben Isaconitsäureester (S. 415) beim Schütteln von 67 g 6-Aethoxyeumalin-3,5-Dicarbonsäureester mit 315 ccm wässriger Diäthylaminlösung von 2% (HAUSSMANN, *A.* 285, 99). — Rothbraunes Oel.

## V. Derivate einer Säure mit zehn Atomen Sauerstoff.

### Propanpentacarbonsäuretriamidimid $C_8H_{10}O_5N_4 = NH \begin{matrix} \swarrow CO.CH.CO.NH_2 \\ \searrow CO.CH.CH(CO.NH_2)_2 \end{matrix}$ . *B.*

Durch längere (8—10 tägige) Einwirkung von wässrigem, conc. Ammoniak auf Propanpentacarbonsäureäthylester (S. 448) (RUHEMANN, *Soc.* 75, 247). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $212^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in kochendem Wasser.

## XXXXV. \* Säurenitrile (Cyanide) (S. 1408—1482).

### A. \* Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (S. 1408—1468).

*Bildungsweisen:* Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali auf Alkyldichloramine (S. 595) (BERG, *A. ch.* [7] 3, 343):  $C_2H_5.CH_2.NCl_2 + 2KOH = C_2H_5.CN + 2KCl + 2H_2O$ . — Durch Erhitzen von Phospham mit Fettsäuren:  $PN_2H + 2R.CO.OH = H_3PO_4 + 2R.CN$  (VIDAL, D.R.P. 101391; *C.* 1899 I, 960).

Nitrile von Amidoxylsäuren entstehen durch directe Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Aldoxime und Ketoxime (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1545):  $C_2H_5.CH:N.OH + HCN = C_2H_5.CH(NH.OH).CN$ . Diese Nitrile lösen sich in rauchender Salzsäure, dabei in die entsprechenden Säuren übergehend. Sie lösen sich in Vitriolöl, wobei aber sofort das Amid einer Isonitrososäure entsteht:  $C_2H_5.CH(NH.OH).CN + H_2SO_4 = C_2H_5.C:N.OH.CO.NH_2 + SO_2 + H_2O$ .

Einfache Nitrile (nicht substituirte Nitrile) verbinden sich in salzsaure Lösung mit Kupferchlorür unter Bildung von krystallinischen Verbindungen, welche durch Einwirkung von viel  $H_2O$ , von Alkali, von Eisenchlorid oder von  $H_2S$  unter Rückbildung des betreffenden Nitrils zersetzt werden (geeignet zur Abscheidung der Nitrile) (RABAUT, *B.* [3] 19, 785).

Fettsäurenitrile und Fettsäuren reagieren in Gegenwart von Chlorwasserstoff nach der Gleichung:  $R.CN + R_1.CO.OH + HCl = R.CO.NH_2.HCl + R_1.CO.Cl$  (COLSON, *A. ch.* [7] 12, 251).

### I. \* Ameisensäurenitril (S. 1409—1454).

\* Cyanwasserstoff, Formonitril, Blausäure  $HCN$  (S. 1409—1412). Zur Constitution vgl. auch: KIESERITZKY, *Ph. Ch.* 28, 406. *B.* Durch Erhitzen von Phospham mit Ameisensäure (S. 140) auf  $150$ — $200^\circ$  (VIDAL, D.R.P. 101391; *C.* 1899 I, 960). Durch Verpuffen eines Gemisches von Acetylen (S. 21) und Stickoxyd mittels des elektrischen Funkens (HUNTINGTON, D.R.P. 93852; *C.* 1897 II, 1166). Durch Behandlung von Sulfocyaniden mit warmer, verdünnter Salpetersäure (UNITED ALKALI COMP., D.R.P. 97896; *C.* 1898 II, 837).

Beim Schmelzen von Natriumacetat mit Natriumnitrit entstehen HCN und NaCN (KERR, *B.* 30, 610). — Darstellung von wasserfreier Blausäure durch Zutropfen einer kalten Mischung gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser zu Cyankalium-Stücken: WADE, PANTING, *Soc.* 73, 255. — Bildung und Darstellung von Cyaniden s. u.: Cyanmetalle. — Thermochemische Untersuchung über die Bildungswärme von Cyanverbindungen: VARET, *Bl.* [3] 15, 207.

Reine, über  $P_2O_5$  entwässerte Blausäure schmilzt bei  $-10^\circ$  bis  $-12^\circ$  und siedet bei  $25,2^\circ$  (NEF, *A.* 287, 327). Sie ist haltbar.

*S.* 1410, *Z.* 13 v. o. statt: „(von  $+14^\circ$  bis  $-9^\circ$ )“ lies: „(bis zu  $9,7^\circ$ , wenn die Anfangstemperatur  $14^\circ$  ist)“.

{Beim Erhitzen von wässriger Blausäure mit etwas Essigsäure . . . . Xanthin . . . . Methylxanthin . . . . u. a. Körper (GAUTIER, *Bl.* 42, 142)} (*S.* 1410, *Z.* 17—15 v. u.) vgl. dagegen: E. FISCHER, *B.* 30, 3131. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $190^\circ$  entsteht Diacetyldicyanid (*S.* 814). Cyanwasserstoff liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin Benzoylcyanid und Dibenzoyldicyanid (Hptw. Bd. II, *S.* 1156—1157 u. Spl. dazu) (CLAISEN, *B.* 31, 1024).

\* Quantitative Bestimmung der Blausäure. {Durch Füllen mit Silberlösung . . . . Filter}. Besser ist es, den Niederschlag als Silber zu wägen (ROSE; vgl. GREGOR, *Fr.* 33, 34).

\* Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* 77, 102). Bei dieser Methode wendet man an Stelle von NaCl besser KJ an (DENIGÈS, *A. ch.* [7] 6, 384; SHARWOOD, *Am. Soc.* 19, 400).

Volumetrische Bestimmung nach der Rhodanmethode. Man versetzt die Blausäurelösung mit Ammoniak, setzt überschüssige  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung hinzu, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und titriert im Filtrate das überschüssige Silber mit Rhodanammiumlösung (GREGOR, *Fr.* 33, 45).

\* Sesquihydrochlorid der Blausäure  $2HCN \cdot 3HCl$  (*S.* 1411) ist salzsaures Dichlormethylformamidin ( $HN:CH.NH.CHCl_2$ ) $\cdot HCl$  (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* 31, 1770). Ist im verschlossenen Gefäß über Schwefelsäure gut haltbar. Reagiert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von  $AlCl_3$  lebhaft unter Bildung von Diarylmethyl-Formamidinen. Liefert mit Dimethylanilin Hexamethylleukanilin (Hptw. Bd. IV, *S.* 1195).

\* Verbindungen von Blausäure mit Chloriden (*S.* 1411).  $AlCl_3 \cdot 2CNH$ . Mikroskopische Krystalle, erhalten durch Eintragen von  $AlCl_3$  in wasserfreie Blausäure bei  $0^\circ$  (PERRIER, *C. r.* 120, 1423). Unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. —  $AlCl_3 \cdot CNH$ . Krystallpulver, erhalten durch Eintragen von  $AlCl_3$  in ein Gemisch aus HCN und  $CS_2$  (P.). —  $Cu_2Cl_2 \cdot HCN + 2H_2O$ . Farblose, an der Luft leicht oxydirbare Krystalle (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786).

\* Cyanmetalle (*S.* 1412—1433). *B.* Alkalicyanide entstehen durch Glühen eines Gemisches von Alkalicarbonat und Zink im  $NH_3$ -Strom (HOOD, SALOMON, D.R.P. 87613; *B.* 29 Ref., 722). Zur Herstellung von Alkalicyaniden mittels des Stickstoffs der Luft aus mit metallischem Eisen und Kohle versetzten geschmolzenen Alkalien (V. ADLER, D.R.P. 12351, 18945, 24334, 32334) vgl.: TÄUBER, *B.* 32, 3152. Cyanide entstehen aus den Carbiden der Alkalien oder alkalischen Erden (*S.* 23) durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Wasserdampf oder in einem Strom von trockenem Ammoniak bezw. Stickoxyd (CARO, FRANK, D.R.P. 88363, 92587; *B.* 29 Ref., 816; *C.* 1897 II, 654). Durch Erhitzen der Lösung von Rhodaniden (*S.* 720) mit Eisenfeile bei Gegenwart von  $FeCl_2$  (CONROY, *C.* 1898 I, 917). Durch 2—3-stdg Erhitzen von 15 g neutralem Kupferacetat mit 30 g Ammoniak (von  $21^\circ$  Be.) entsteht Kupfercyanür (VITTENET, *Bl.* [3] 21, 261). Vgl. ferner unten: Ammoniumcyanid und Kaliumcyanid.

Die bei Rothgluth beständigen Cyanide von Ba, Ca, Sr, Mg, K und Na reagiren mit Magnesium bei Rothgluth unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Magnesiumnitrid und Metallcarbide. Die bei Rothgluth unbeständigen Cyanide geben unter Explosion Magnesiumnitrid, Metall und Kohle (EIDMANN, *J. pr.* [2] 59, 1).

Thermochemische Verhältnisse der Doppelcyanide: BERTHELOT, *C. r.* 128, 630. Einwirkung von  $H_2S$  und von Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide: *B.*, *C. r.* 128, 706.

\* Ammoniumcyanid  $NH_4CN$  (*S.* 1413). *B.* Beim Leiten eines Gemenges von  $NH_3$ , H und N über Kohle, welche auf  $1100^\circ$  erhitzt ist. 70% des entstehenden Cyans bilden sich auf Kosten des freien Stickstoffs, wenn das Gasgemenge in dem folgenden Verhältniss gemischt ist:  $NH_3 = \frac{1}{26}$  des Gemisches von 1 N:10 H (LANCE, *C. r.* 124, 819; vgl. LANCE, DE BOURGADE, D.R.P. 100775; *C.* 1899 I, 766).

\* Kaliumcyanid KCN (*S.* 1413—1414). *B.* Durch Erhitzen von Phospham  $PN_2H$  mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Kohle (VIDAL, D.R.P. 95340; *C.* 1898 I, 542). Borstickstoff, erhalten durch Glühen von Borax mit Salmiak, wird mit  $K_2CO_3$  und Kien-

russ gemengt und auf Dunkelrothglut erhitzt (Moïse, D.R.P. 91708; C. 1897 II, 156). Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Rhodankalium (S. 720) bei Gegenwart von 1—2% Actzkali (LÜTTKE, D.R.P. 89607; B. 29 Ref., 1197). — Cyankalium kann man von Verunreinigungen, wie Sulfiden, Carbonaten, durch Verschmelzen mit Zinckyanid befreien (CROWTHER, D.R.P. 83320; B. 28 Ref., 950).

Beim 3-stdg. Erhitzen mit Normalkali (1 Mol.-Gew.) auf 100° werden nur 14% des Salzes verseift (E. FISCHER, B. 31, 3276). Beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von KCN in wässrigem Alkohol entstehen  $CNCl$  (S. 799), Cyaniminokohlensäureäthyläther und Diiminooxaläthyläther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) (NEF, A. 287, 296).

Nachweis kleiner Mengen  $KCNO$  im KCN: SCHNEIDER, B. 28, 1540.

$KCN + KNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kurze Prismen (HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 260). Explodirt heftig bei 400—500°, aber nicht durch Schlag. — Verbindungen mit Quecksilberhaloïden —  $HgCl_2 \cdot 2KCN$  und  $HgBr_2 \cdot 2KCN$  — vgl.: HARTH, Z. a. Ch. 14, 346, 349. — Chromtetroxydecyanalkalium  $CrO_4 \cdot 3KCN$ . B. 5 g krystallisiertes Chromtetroxyd-ammoniak  $CrO_4 \cdot 3NH_3$  (1 Mol.-Gew.) und 6 g reines KCN (3 Mol.-Gew.) werden mit 30 ccm Wasser auf ca. 60° erwärmt; die entstandene braunrothe Lösung wird abfiltrirt und unter Röhren mit Alkohol versetzt (WIEDE, B. 32, 379). — Monoklin-prismatische Krystalle (ZURN-GIEBL), im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden rubinroth. Aeusserst explosiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in anderen Solventien. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme unter Reduction zu Chromsulfat; in der Kälte wird Chromtetroxyd-cyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, welche von Aether mit violetter Farbe gelöst wird. —  $MoO_2 \cdot 4KCN \cdot NH_3O + H_2O$ . Violette Schuppen, monokline Krystalle, erhalten aus Molybdänsäure, Kalilauge und  $NH_3O \cdot HCl$  (HEIDE, HOFMANN, Z. a. Ch. 12, 282). Die wässrige Lösung ist roth gefärbt. —  $MoO_2 \cdot 4KCN + 10H_2O$ . Rothe Federfahnen oder grosse, trimetrische Tafeln, erhalten aus  $MoO_3$ , KCN und Kalilauge (H., H., Z. a. Ch. 12, 285). Die wässrige Lösung ist blau gefärbt. Wird durch Kalilauge nicht zersetzt. —  $Mo_2S_3 \cdot 6KCN + 5H_2O$ . Seideglänzende, grüne Nadelchen, erhalten durch Füllen einer Lösung von  $MoS_2$  in KCN mit Alkohol (H., H.). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Mo_2SO$  ( $CN$ ),  $4KCN + 4H_2O$ . Beim Verdunsten der Lösung von  $MoS_2$  in KCN im Vacuum. Rothbraune Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. Beim Stehen dieses Salzes in der Mutterlauge bildet sich das Salz  $Mo_2S_4(CN)_3 \cdot 5KCN + 7H_2O$ . Lange, schwarze Tafeln.

S. 1414, Z. 19 v. u. statt: „Bl. 49, 631“ lies: „A. ch. [7] 10, 6“.

\* Quecksilbercyanid  $Hg(CN)_2$  (S. 1414—1416). Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung, gerichtlich-chemischer Nachweis: PRUSSIA, G. 28 II, 113. — Bildungswärme der Doppelsalze: VARET, A. ch. [7], 8, 243.

\*  $NH_4Cl \cdot Hg(CN)_2 = NH_4 \cdot CN + HgCl \cdot CN$  (?) (S. 1415, Z. 26 v. o.) ist  $2Hg(CN)_2 + 2NH_4Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$  (V., A. ch. [7] 8, 259). —  $Hg(CN)_2 + NH_4Br + H_2O$  (V., A. ch. [7] 8, 251). —  $2Hg(CN)_2 + 2NH_4J + \frac{1}{2}H_2O = Hg(CN)_2 + 2NH_4 \cdot CN + HgJ_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Perlmutterglänzende Tafeln (V., A. ch. [7] 8, 244). —  $OHg_2H_3N \cdot CN$  (Cyanid der MILLON'schen Base). Hellgelbe, sehr lichtempfindliche Nadelchen (K. A. HOFMANN, MARBURG, Z. a. Ch. 23, 130). — \*  $NaCl + Hg(CN)_2$  (Z. 25 v. u.) ist  $2Hg(CN)_2 + 2NaCl + 2\frac{1}{2}H_2O$  (VARET). — \*  $NaBr + Hg(CN)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (Z. 24 v. u.). Hält  $2H_2O$  (V.). — \*  $NaJ + Hg(CN)_2 + 2H_2O$  (Z. 24 v. u.) =  $Hg(CN)_2 + 2NaCN + HgJ_2 + 4H_2O$  (V., A. ch. [7] 8, 243). —  $Hg(CN)_2 + 2KCl$  und  $Hg(CN)_2 + 2KBr$  (HARTH, Z. a. Ch. 14, 348, 351). — \*  $KJ + Hg(CN)_2$  (Z. 19 v. u.). Entspricht der Formel  $Hg(CN)_2 + 2KCN + HgJ_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (VARET). — \*  $MgCl_2 \cdot 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (statt  $2H_2O$ ) (Z. 6 v. u.). — \*  $CaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 5H_2O$  (Z. 3 v. u.). Hält  $7H_2O$  (V.). — \*  $CaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (Z. 3 v. u.) =  $Hg(CN)_2 + Ca(CN)_2 + HgJ_2 + 7H_2O$  (V., A. ch. [7] 8, 247). — \*  $SrJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (Z. 1 v. u.) =  $Hg(CN)_2 + Sr(CN)_2 + HgJ_2 + 7H_2O$  (V.). — \*  $BaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$  (S. 1416, Z. 1 v. o.). Hält  $5H_2O$  (V.). — \*  $BaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (Z. 3 v. o.). Hält  $7H_2O$  (V.). — \*  $BaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$  (Z. 3 v. o.). Entspricht der Formel:  $Hg(CN)_2 + Ba(CN)_2 + HgJ_2 + 6H_2O$  (V., A. ch., [7], 8, 246). —  $ZnCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$  (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch., 8, 460). —  $CdCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$  (K., U.). — \*  $HgCl_2 \cdot Hg(CN)_2$ , Oktaëder und Prismen aus Wasser (PRUSSIA, G. 28 II, 113). —  $HgBr_2 \cdot Hg(CN)_2$ . Prismen. Schwer löslich in Wasser (P.). —  $Hg(NO_3)_2 \cdot Hg(CN)_2$ . Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (P.). —  $Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot Hg(CN)_2$ . Prismen. Löslich in Alkohol (P.). —  $CoCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$  (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 459). —  $NiCr_2O_7 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$  (K., U., Z. a. Ch. 8, 460). —  $CuCr_2O_7 + Hg(CN)_2 + 5H_2O$  (K., U.). —  $Hg(CN)_2 + AgNO_3 + 2H_2O$ . Kryställchen (SCHMIDT, Z. a. Ch. 9, 424). Durch Vermischen von  $AgNO_3$  mit einer Lösung von  $Hg(CN)_2$  in  $NH_3$  entstehen  $CN \cdot Hg \cdot NO_3$  +  $OH \cdot Hg \cdot NO_3$  +  $10AgCN$  und  $OH \cdot Hg \cdot NO_3$  +  $20AgCN$  +  $5Ag_2O$  +  $7H_2O$  (SCH.). —  $OH \cdot Hg \cdot NO_3$  +  $AgCN$  +  $2H_2O$ . Seideglänzende Nadelchen, erhalten aus  $AgNO_3$  und einer mit  $HNO_3$  angesäuerten Lösung von  $Hg(CN)_2$  in  $NH_3$  (SCH.). —  $2OH \cdot Hg \cdot NO_3 + 2AgCN + 4Ag_2O + 3NH_4 \cdot CN$ . Kry-

stallinischer Niederschlag, erhalten aus ammoniakalischem  $\text{AgNO}_3$  und ammoniakalischem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (SCH.). —  $4 \text{OH} \cdot \text{Hg}(\text{CN}) + 3 \text{AgCN} + 2 \text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{CN} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in  $\text{NH}_3$  (SCH.). —  $\{^* \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{Hg}(\text{CN})_2$  (DARBY...); KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* 8, 456).

*S. 1416, Z. 12 v. o. statt: „4—5 H<sub>2</sub>O“ lies: „4,5 H<sub>2</sub>O“.*

*S. 1416, Z. 13 v. o. statt: „7 und 8 H<sub>2</sub>O“ lies: „8 H<sub>2</sub>O“.*

*S. 1416, Z. 24 v. u. statt: „V., Soc. 58, 464“ lies: „Varet, A. ch. [7], 8, 270“.*

Cyanvanadin.  $\text{K}_3\text{V}(\text{CN})_6$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zersetzt sich rasch in wässriger Lösung (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 20, 601).

\*Cyanchrom (*S. 1417*). Dichlorotetramminkobaltchromcyanid  $3(\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3) \cdot \text{Cr}(\text{CN})_6$ . Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (WERNER, *Z. a. Ch.* 14, 40).

Cyanmolybdän. Verbindungen von Cyankalium mit molybdänhaltigen Complexen *s. S. 795*.

\*Cyanmangan (*S. 1417—1418*). —  $4 \text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (Kaliummanganocyanid). *Darst.* Man tröpfelt die Lösung von 15 g Manganacetat in 90 g Wasser in eine heisse Lösung von 25 g KCN (von 98%) in 50 g Wasser, giebt dann noch 25 g festes KCN allmählich hinzu, hierauf etwas Wasser und filtrirt die gelbe Lösung (STRAUS, *Z. a. Ch.* 9, 6). —  $3 \text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$  (Kaliummanganocyanid). Man trägt allmählich 15 g  $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in eine heisse Lösung von 40 g KCN (von 98%) in 150 cem Wasser und fügt weiterhin 20 g KCN hinzu (ST., *Z. a. Ch.* 9, 7; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 168). Man wäscht das auskrystallisirte Salz mit Alkohol von 75%. — Monokline Säulen, etwas tafelförmig verbreitert (TRETZE, *C.* 1898 II, 1082).

\*Cyaneisen (*S. 1418—1427*). \*Verbindungen des Eisencyanürs  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  (*S. 1419—1422*). \*Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure  $4 \text{HCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  (*S. 1419*). Neutralisationswärme: MÜLLER, *C. r.* 129, 962. —  $4 \text{NaCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . 100 g Wasser lösen bei 20° 17,87 Thle., bei 60° 42,5 Thle., bei 98,5° 63,0 Thle. wasserfreies Salz (CONROY, *C.* 1898 I, 982). — Prussidnatrium  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$  *s. S. 797*. —  $^* \text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6$  (*S. 1421, Z. 13 v. o.*) hält  $3 \text{H}_2\text{O}$  (nicht entsprechend WYROUBOFF'S Angabe 5). —  $\text{Cs}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Rhomboeder. Sehr schwer löslich in Wasser (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 33).

\*Zinkkaliumferrocyanide (*S. 1421*): STONE, INGEN; MILLER, MATTHEWS, *C.* 1897 II, 538.

\*Mangankaliumferrocyanide (*S. 1421*): ST., I.; M., M., *C.* 1897 II, 538. —  $3 \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2 \text{Mn}(\text{CN})_2$ . Blauer, unbeständiger Niederschlag, erhalten aus  $3 \text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$  und  $\text{FeSO}_4$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* 9, 9).

\* $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (*S. 1421, Z. 2 v. u.*). Hellbrauner Niederschlag, braungelbe Nadeln (aus kalten verdünnten Lösungen) (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 390). —  $^* 2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 8 \text{NH}_3$  (*Z. 1 v. u.*). Enthält kein Wasser. Schwarze, im durchfallenden Lichte smaragdgrüne Prismen, die sich rasch an der Luft zersetzen (M.). —  $2 \text{NH}_4\text{CN} + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Kleine Prismen, erhalten durch Kochen von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  mit  $4 \text{NH}_4\text{CN} + \text{Fe}(\text{CN})_2$  und etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (M., *Z. a. Ch.* 8, 381). Sehr unbeständig. —  $^* 2 \text{NH}_4\text{CN} + \text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{Fe}(\text{CN})_2$  (*S. 1422, Z. 1 v. o.*). Braunrothe, sehr unbeständige Würfel, erhalten durch Kochen von Ferrocyan kupfer mit  $4 \text{NH}_4\text{CN} + \text{Fe}(\text{CN})_2$  (M.). —  $^* 2 \text{NaCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Blättchen, erhalten durch Kochen von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  mit  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  (M., *Z. a. Ch.* 8, 371). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCN unter Zersetzung. —  $2 \text{NaCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . —  $2 \text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Würfel (M.) —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Prismen, erhalten durch Kochen von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  mit  $2 \text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  (M., *Z. a. Ch.* 8, 384). —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Violettbraunes Krystallpulver (M.). —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Braune, mikroskopische Prismen (M.). —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  (M.). —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  (M.).

\*Carbonylferrocyanwasserstoff  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{H}_3$  (*S. 1422*). Neutralisationswärme: MÜLLER, *C. r.* 129, 963. —  $^* \text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{K}_3 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (*S. 1422*). *Darst.* Eine Lösung von 200 g Kaliumferrocyanid in 1 L. Wasser wird mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge  $\text{CO}$  48 Stunden auf 130° erhitzt (M., *C. r.* 126, 1422; *Bl.* [3] 21, 472). Das Kaliumcarbonylferrocyanid wird durch Bleinitrat und Bleiacetat nicht gefällt. Cu-Acetat bewirkt Fällung der entsprechenden Cu-Verbindung von der Formel  $\text{Cu}_3\text{Fe}_3(\text{CN})_{10} \text{C}_2\text{O}_3$  (zur quantitativen Bestimmung geeignet; vgl. MÜLLER, *Bl.* [3] 21, 475). *S. 1422, Z. 24 v. o. statt: „Fe(CN)<sub>10</sub>(CO)<sub>2</sub>(UrO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + x H<sub>2</sub>O“ lies: „Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>(CO)<sub>2</sub>(UrO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 5 H<sub>2</sub>O“.*

\*Verbindungen des Eisencyanids  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  (*S. 1422—1424*). \*Ferricyanwasserstoffsäure  $3 \text{HCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$  (*S. 1422*). —  $^* 3 \text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* Aus  $3 \text{AgCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (TARBOI, *G.* 26 II, 27). Grüne Kryställchen.

\* $3 \text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$  ( $\alpha$ -Kaliumferricyanid, Rothes Blutlaugensalz) (*S. 1422*). B. Durch Oxydation von Ferrocyan kalium mit Persulfaten (BECK, D.R.P. 81927, 83966;

*B.* 28 Ref., 698, 1036). — *Darst.* Man tröpfelt 2 g  $KMnO_4$ , gelöst in 300 ccm Wasser, in die abgekühlte Lösung von 26 g Ferrocyanium in 200 ccm Wasser und 8 ccm conc. Salzsäure (WALKER, *Am.* 17, 68). Man neutralisirt mit  $CaCO_3$  oder  $BaCO_3$ .

*β*-Kaliumferricyanid  $3KCN.Fe(CN)_3 + H_2O$  (im Vacuum). *B.* Man versetzt eine heisse Lösung von 50 g gewöhnlichem (*α*-)Kaliumferricyanid in 100 ccm Wasser mit 18 ccm conc. Salzsäure (D: 1,19), die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, lässt fünf Minuten im Wasserbad stehen, kühlt dann ab und füllt mit dem gleichen Volum 95%igen Alkohols (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 21, 193, 413). — Kleine, grünlichgelbe Nadeln, die ca. 12% Wasser enthalten. Gibt mit den Metallsalzen Fällungen, welche den gewöhnlichen Ferricyaniden ähneln und leicht in diese übergehen. Mit Wismuthnitrat entsteht indess kein Niederschlag, mit Zinnchlorür ein Niederschlag im Gegensatz zu gewöhnlichem, rothem Blutlaugensalz. Mit  $AgNO_3$  bildet sich ein charakteristischer dunkelbrauner Niederschlag, der leicht in das gewöhnliche Silberferricyanid übergeht.

Hexaminiridiumferricyanid  $Jr(NH_3)_6.Fe(CN)_6$ . Orangerothe, mikroskopische Prismen (PALMAER, *Z. a. Ch.* 10, 383). Kaum löslich in kaltem Wasser.

\* Eisencyanürcyanide (S. 1424).

\* Lösliches Berlinerblau  $KFe_3(CN)_6 + 7/4 H_2O$  (S. 1424). Wird rein erhalten {durch Oxydation des „weissen Rückstandes“  $KCN.Fe(CN)_2$  mit verdünnter (1 Vol.  $HNO_3$ , 20 Vol.  $H_2O$ ) Salpetersäure} oder besser durch Oxydation mit Eisenoxydsalzen (MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 138; vgl. {WILLIAMSON, *A.* 57, 228}).

\* Berlinergrün  $FeFeCy_6$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 133) (S. 1425). *B.* Beim Kochen von rothem Blutlaugensalz mit Chlorwasser oder Salpetersäure. Durch Oxydation des „weissen Rückstandes“ von der Blausäurebereitung (Hptw. Bd. I, S. 1425). — Oxydirt sich leicht schon an der Luft zu Berlinerblau (Hptw. Bd. I, S. 1424).

\* Superferridcyanalkium  $KCN.Fe(CN)_4 + H_2O$  (S. 1425) ist ein Zersetzungsproduct des *β*-Kaliumferricyanids (s. o.) (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 21, 193).

Prussidnatrium  $FeC_5N_5Na_3 + 6H_2O$ . *B.* Durch 4-tägiges Stehen bei 0° von 1 Thl. quaternärem Nitroprussidnatrium (s. u.), gelöst in 5 Thln. Wasser, mit 2 Thln. Phenylhydrazin (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 148). Man fällt durch Alkohol zunächst Nitroprussid-salz als gelbes Oel, und dann durch mehr Alkohol das Prussidnatrium. — Röhlich gelbe Kugeln, aus feinen Nadeln bestehend. Verliert im Vacuum 1  $H_2O$ . Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in  $Fe(OH)_3$  und Ferrocyanatnatrium. Verbindet sich mit  $NaN_3$  zu  $Fe.Na_4(CN)_5NO_2$ , ebenso mit  $Na_2SO_3$  zu  $Na_5Fe(CN)_5SO_3$  und mit  $NaAsO_2$ . Stickoxyd erzeugt Nitroprussidnatrium (s. u.). Ammoniak erzeugt Aminoprussidnatrium (s. u.).

\* Nitroprussidwasserstoff  $C_5H_2O_5N_5Fe + H_2O = Fe(CN)_5(NO).H_2 + H_2O$  (S. 1426). *B.* Bei 1-stdg. Einleiten von NO in eine wässrige Lösung von Prussidnatrium (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 152).

\* Gewöhnliches Nitroprussidnatrium  $Na_5Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$  (S. 1426, *Z.* 21 v. o.). *Darst.* HYDE (*Am. soc.* 19, 23) erhitzt in einer Schale 60 g gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 150 g Salpetersäure (D: 1,42) und 100 ccm Wasser. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam bei 0° entsteht Aminoprussidnatrium (s. u.); dieses Salz entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin u. s. w. in Nitroprussidnatriumlösung (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 10, 267). Beim Versetzen mit einer alkalischen Lösung von  $Na_2SO_3$  entsteht Sulfitprussidnatrium (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt Prussidnatrium (s. u.). — Quaternäres Nitroprussidnatrium, Nitritprussidnatrium  $C_5O_2N_6Fe.Na_4 + 10H_2O$ . *Darst.* Man vermischt 10 g Nitroprussidnatrium, gelöst in 100 ccm Wasser, mit 30 ccm Natronlauge von 15% und fällt durch Alkohol (H., *Z. a. Ch.* 11, 279). Durch Vermischen von Prussidnatrium mit  $NaNO_2$  (H., *Z. a. Ch.* 12, 152). Gelbrothe, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit intensiv rothgelber Farbe. — Quaternäres Silbersalz  $C_5O_2N_6Fe.Ag_4 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag, erhalten aus  $C_5O_2N_6Fe.Na_4$  und  $AgNO_3$  (H., *Z. a. Ch.* 11, 281).

Der violette Körper, auf dessen Bildung die Färbung von Nitroprussidnatrium mit Alkalisulfiden beruht, ist ein schwefelfreies Reductionsproduct des Nitroprussidnatriums, denn er entsteht auch aus Ammoniak-Prussidnatrium (s. u.) mit Jod u. s. w. (H., *Z. a. Ch.* 12, 165).

Nitroprussidwasserstoff-Methylester, Methylnitritprussidwasserstoff  $C_5H_5O_2N_6Fe + H_2O = Fe.Cy_3H_3.NO_2CH_3 + H_2O$ . *B.* Beim Sättigen eines eiskalt gehaltenen Gemisches aus 1 Thl. krystallisiertem Nitroprussidnatrium und 20 Thln. reinem Methylalkohol mit Salzsäuregas (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 11, 285; 12, 167). Man lässt 1 Tag lang stehen, verdunstet die filtrirte Lösung im Vacuum, über Kalilauge und Schwefelsäure. — Rothe Körner. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Aethylester  $C_7H_8O_2N_6Fe + 2H_2O$ . Hellrothe Blättchen (H.).

Propylester  $C_8H_{10}O_2N_6Fe + 2H_2O$ . Hellrothe Krystalle (H.).

**Aminoprussidnatrium, Ammoniakprussidnatrium**  $C_5H_5N_6FeNa_3 + 6H_2O = Fe(CN)_5Na_3NH_3 + 6H_2O$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 250 g Natriumamalgam (mit 4% Na) in eine unter 0° abgekühlte Lösung von 12 g Nitroprussidnatrium (S. 797) in 100 g Wasser (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 10, 263). Man fällt durch etwas Alkohol. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Nitroprussidnatrium in 4 Thle. Wasser (H.). — Nadeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet,  $2\frac{1}{2}H_2O$ . Zersetzt sich in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von  $NH_3$ ,  $Fe(OH)_3$  und Ferrocyaniumnatrium. Mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine rothviolette Lösung.  $FeCl_3$  erzeugt eine blaugrüne Fällung. Beim Stehen mit  $NaNO_2$  wird quaternäres Nitroprussidnatrium und mit  $Na_2SO_3$  Sulfitprussidnatrium (s. u.) gebildet. Liefert mit  $AgNO_3$  einen aus mikroskopischen Schüppchen bestehenden Niederschlag  $C_5H_5N_6Fe.Ag_3 + 3H_2O$ . Essigsäureanhydrid und  $C_6H_5SO_2Cl$  sind in der Kälte ohne Wirkung auf das Natriumsalz. Wird von alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung, salpetriger Säure oder  $NO$  zu Nitroprussidnatrium oxydirt.

**Sulfitprussidnatrium**  $Na_5Fe(CN)_5SO_3 + 9H_2O$ . *B.* Durch Stehen im Exsiccator von 20 g Nitroprussidnatrium (s. o.), gelöst in Natriumsulfit (50 g  $NaHSO_3$ -Lösung von 40%) neutralisirt mit Natron und versetzt mit 20 ccm Natronlauge von 10% (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 11, 31). — Lange, gelbliche Nadeln. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entweicht  $SO_2$ . Beim Behandeln mit  $NO$  oder salpetriger Säure entsteht Nitroprussidnatrium.

**Arsenitprussidnatrium**  $Na_4Fe(CN)_5AsO_2 + 10H_2O$ . Beim Stehen in der Kälte einer Lösung von 3 Thln. Nitroprussidnatrium (s. o.) mit 4 Thln.  $As_2O_3$ , gelöst in Natronlauge (von 10%) (HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 154). — Röhlich gelbe Körner.  $FeCl_3$  erzeugt eine violette Färbung. Mit  $Na_2SO_3$  entsteht das Salz  $Na_5Fe(CN)_5SO_3 - K_4Fe(CN)_5AsO_2 + 5H_2O$ . Gelbe Aggregate.

\* **Cyankobalt** (S. 1427).

\* **Kobaltcyanwasserstoff**  $3HCN.CO(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (S. 1427). Ueber Kobaltcyanide vgl. auch: MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 62. — \*  $3KCN.CO(CN)_3$ . Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entsteht ein Salz  $KH_2Co_9Cy_{11}$  (s. u.) (JACKSON, CORNEY, *B.* 29, 1020).

**Kobaltkobaltcyanwasserstoff**  $H_2Co_2(CN)_{11} - KH_2Co_2(CN)_{11} + H_2O$ . Dunkelrothe, gelatinöse Masse, erhalten bei 2-stdg. Kochen einer wässrigen Lösung von Kobaltcyanalkalium mit conc. Salpetersäure (J., C., *B.* 29, 1020; *Am.* 19, 271). Im Vacuum getrocknet grün, nimmt leicht unter Rothfärbung Wasser auf. Das rohe Salz ist unlöslich in Wasser. Nach dem Waschen mit Wasser löst es sich aber langsam in Wasser von 60°, dabei in eine lösliche Modification übergehend. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge langsam  $Co(OH)_2$  ab und geht in Kaliumkobaltcyanid über. —  $K_3HCo_2(CN)_{11} + 2H_2O$ . Heilroth. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $BaHCo_2(CN)_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Lachsfarben. Unlöslich bis schwer löslich in Wasser. —  $ZnHCo_2(CN)_{11} + 3H_2O$ . Lachsfarben. Unlöslich. —  $Cu_3[Co_2(CN)_{11}]_2 + 4H_2O$ . Grünblau, unlöslich. —  $Ag_3Co_2(CN)_{11} + H_2O$ . Feucht: lachsfarben, trocken: schiefergrau. Unlöslich.

Kobaltnitrocyanverbindungen sind durch Einwirkung von Alkalicyaniden auf Kobaltdoppelnitrite und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kaliumkobaltcyanid erhalten worden (ROSENHEIM, KOPPEL, *Z. a. Ch.* 17, 63). —  $Na_6Co_4(NO_2)(CN)_{10} + 11H_2O$ . Braungraue, verfilzte Nadeln; explodirt beim Erhitzen. —  $K_4Co_2(NO_2)(CN)_9 + 3H_2O$ . Tiefrothes, krystallinisch erstarrendes Oel. In Wasser sehr leicht löslich. In Lösung sehr zersetzlich. —  $Ag_5Co_2(NO_2)(CN)_{10} + xH_2O$ .

**Tetramminkobaltisulfitcyanid**  $Co(NH_3)H(SO_3)(CN).2H_2O$  (HOFMANN, REINSCH, *Z. a. Ch.* 16, 391).

\* **Cyannickel** (S. 1428). Tripropylendiaminnickelcyanid  $[Ni(C_3H_7N_2)_3(CN)_2]$ . *B.* Bei Zusatz von KCN zu einer conc. Lösung von Tripropylendiaminnickelsulfat (S. 630, Z. 6 v. o.) (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 218). — Rosagefärbte Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser.

\* **Ruthencyanwasserstoff**  $4HCN.Ru(CN)_2$  (S. 1428). Monokline (DUFET, *Bl.* [3] 13, 511) Tafeln. —  $Sr_2Ru(CN)_6 + 15H_2O$ . Blasser, strohgelbe Platten (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 29). —  $Ba_2Ru(CN)_6 + 6H_2O$ . Blassgelbe, monokline Krystalle (H., *Am. Soc.* 18, 986). Verliert bei 100°  $5\frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $K_3BaRu(CN)_6 + 3H_2O$ . Rhomboëder. Löslich in Wasser. —  $Cs_2BaRu(CN)_6 + 3H_2O$ . Rhomboëder.

\* **Rhodiumcyanid**  $Rh(CN)_3$  (S. 1428). \*  $3KCN.Rh(CN)_3$ . *Darst.* Man löst Rhodiumsesquioxhydrat in Kalilauge und giesst in überschüssige wässrige Blausäure (LEIDIE, *C. r.* 130, 87).

\* **Platinblausäure**  $2HCN.Pt(CN)_2$  (S. 1429). — \*  $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ . *Darst.* Man löst Platinsulfid in erwärmter Cyankaliumlösung (SCHERTEL, *B.* 29, 204). — \*  $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2$ . Ueber die Hydrate des Magnesiumplatinocyanürs und deren Löslichkeit:

BUXHÖVDEN, TAMMANN, *Z. a. Ch.* 15, 319. Verbindung mit Glycerin:  $MgPt(CN)_2 + C_3H_5O_3 + 5H_2O$ . Monokline Nadeln (REUTER, *C.* 1899 II, 178). — \*  $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4H_2O$ . *Darst.* Man löst Platinsulfid in erwärmter Cyanbaryumlösung (SCHERTEL, *B.* 29, 205). Zu einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure fügt man die nach der Gleichung  $H_2PtCl_6 + 4HCN + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPt(CN)_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O$  berechnete Menge von Baryt und Blausäure und leitet unter Erwärmung  $SO_2$  ein, bis die Flüssigkeit farblos ist; man filtrirt warm von  $BaSO_4$  und engt etwas ein (BERGSOË, *Z. a. Ch.* 19, 318). —  $Gd(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ . Kirschlorthe, rhombische (TORSE) Krystalle (BENEDICKS, *Z. a. Ch.* 22, 405).

\* Osmiumcyanwasserstoff (*S.* 1431). — \*  $4KCN.Os(CN)_2 + 3H_2O$ . Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (DUFER, *Bl.* [3] 13, 511).

\* Cyankupfer (*S.* 1431—1432).

$Cu(CN) + NH_4.CN + NH_3 + 2H_2O$ . Tafeln. Unlöslich in Wasser (FLEURENT, *Bl.* [3] 9, 333). — Kupfercyanürammoniak  $Cu_2(CN)_2 + 2NH_3$  (?). *Darst.* Entsteht neben dem blauen Kupfercyanüramidammoniak (s. u.) beim Erhitzen einer ammoniakhaltigen Lösung von 21 g Kupferchlorid, 3 g  $NH_4Cl$  und 27 g KCN zu 350 ccm auf  $140-145^\circ C.$ , oder besser auf  $160-170^\circ$  (MALMBERG, *Ar.* 236, 259). Weisse, wenig beständige Krystalle. Gehen mit Ammoniak in das violette, grüne oder blaue Kupfercyanüramidammoniak über. — Grünes Kupfercyanüramidammoniak  $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ . *Darst.* Eine mit KCN annähernd entfärbte ammoniakalische Kupfersulfatlösung wird in offenen Gefässen stehen gelassen, wobei sich tiefgrüne Krystalle abscheiden (SCHMIDT, *M.*, *Ar.* 236, 246 u. 250). Bildet unter Ammoniakabgabe ein violettes, und unter Ammoniakaufnahme ein blaues Salz. — Violettes Kupfercyanüramidammoniak  $Cu_3(CN)_4 + 2NH_3$ . *B.* Durch Kochen der grünen Verbindung  $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$  mit Wasser oder mit Wasser und etwas Ammoniak (*M.*, *Ar.* 236, 256). Violette, luftbeständige Krystalle, welche mit Ammoniak in das grüne bzw. blaue Kupfercyanüramidammoniak übergehen. — Blaues Kupfercyanüramidammoniak  $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$ . *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des grünen  $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$  mit Lösung von Ammoniak und  $(NH_4)_2CO_3$  auf dem Wasserbad unter Druck (*M.*, *Ar.* 236, 257). Tiefblaue, an der Luft unter Ammoniakentwicklung sich zersetzende Krystalle.

*S.* 1432, *Z.* 3 v. o. bis *Z.* 10 v. o. (Fleurent) ist zu streichen und durch die obigen Angaben zu ersetzen; vgl. Schmidt, *Ar.* 236, 246 und Malmberg, *Ar.* 236, 248.

\*  $2KCN.Cu_2(CN)_2$ . Prismen, unlöslich in Wasser (FLEURENT, *Bl.* [3] 9, 333). —  $2KCN + Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + xH_2O$ . Krystalle, erhalten durch Erwärmen von  $3KCN.Cu(CN)$  mit  $CuSO_4$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* 9, 15). —  $2NH_4.CN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$ . Prismen, erhalten aus dem entsprechenden Natriumsalz und  $NH_4Cl$  (Str., *Z. a. Ch.* 9, 14). —  $2Na.CN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$ . Prismen, erhalten aus  $3NaCN.Cu(CN)$  und Manganacetat (Str.). —  $2KCN + Cu_2(CN)_2 + Mn(CN)_2 + xH_2O$ . Würfel, erhalten aus  $3KCN.Cu(CN)$  und  $MnSO_4$  (Str.). Unlöslich in Wasser. —  $2[2KCN.Ni(CN)_2] + 2KCN.Cu_2(CN)_2 + xH_2O$ . Tafeln, erhalten durch Erhitzen von  $3KCN.Cu(CN)$  mit  $Ni(NO_3)_2$  (Str., *Z. a. Ch.* 9, 16).

Kupfereisencyanüre s. *Spl.* zu *S.* 1421—1422.

*S.* 1432, *Z.* 23 v. o. statt: „*Bl.* [3] 4, 384“ lies: „*A. ch.* [7] 8, 272“.

\* Cyansilber (*S.* 1432). Verbindungen von Cyansilber mit basischem Mercurinitrat s. bei Quecksilbercyanid *S.* 795—796.

*S.* 1433, *Z.* 3 v. o. statt: „*Himl*“ lies: „*Himly*“.

\* Chlorcyan  $CNCl$  (*S.* 1433). *Darst.* Man versetzt Chlorwasser bei  $0^\circ$  mit KCN, sättigt dann bei  $0^\circ$  mit Chlor und trägt wieder KCN ein. Ueberschuss von KCN ist zu vermeiden (HANTZSCH, *MAI*, *B.* 28, 2471). Man erwärmt schliesslich im Wasserbade. — Man leitet Chlor in eine auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von 200 g KCN und 90 g krystallisiertem Zinkvitriol in 8 L. Wasser (HELD, *Bl.* [3] 17, 290). — Mol. Verbrennungswärme: +126,1 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 430). Reines  $CNCl$  ist beständig; in Gegenwart von wenig Salzsäure geht es in  $(CNCl)_2$  (s. u.) über. Beim Einleiten von  $CNCl$  in eine verdünnte Lösung von Natron in wässriger Alkohol entstehen Urethan (*S.* 710) und Iminkohlen säureäthyläther (Hptw. Bd. I, *S.* 1490, *Z.* 8 v. o.) (NEF, *A.* 287, 296).  $CNCl$  oder  $CNBr$  wirkt auf alkoholfreies  $C_2H_5ONa$  nicht ein (*N.*, *A.* 287, 312); bei Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht bei  $-10^\circ$  Iminkohlen säureäther und bei gewöhnlicher Temperatur daneben noch Triäthylcyanurat (*S.* 720). Einwirkung auf Aether: COLSON, *A. ch.* [7] 12, 232.

\* Cyanurchlorid  $CNCl_2$  (*S.* 1433). (Nachweis der symmetrischen Structur: DIELS, *B.* 32, 691). *Darst.*  $CNCl$  (s. o.) wird mit Aether, mit Salzsäure gesättigt, 12 Stunden lang stehen gelassen (HANTZSCH, *MAI*, *B.* 28, 2472). Man sättigt 400 g  $CHCl_3$ , das 1% Alkohol enthält, in der Kältemischung mit Cl und lässt dann unter weiterem Einleiten von Cl 100 g wasserfreie Blausäure (*S.* 794) innerhalb 4—5 Stunden eintropfen, worauf das

Reactionsproduct, ohne dass man die Kältemischung erneuert, 12—14 Stunden stehen bleibt. Ausbeute ca. 115 g (DRELS, *B.* 32, 693; vgl. KLASON, *J. pr.* [2] 34, 154; FRIES, *B.* 19, 2056). — Mol. Verbrennungswärme: +292,4 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 342).

\* Bromcyan CNBr (*S.* 1434). *Darst.* Beim Eintröpfeln, unter Umschütteln und unter Kühlung, einer auf 0° abgekühlten Lösung von 65 g KCN (von 96—98%) in 120 g Wasser in, mit wenig Wasser überschichtetes Brom (150 g) (SCHOLL, *B.* 29, 1823). Man destilliert das Product.

*S.* 1434, *Z.* 21 r. o. statt: „*B.* 2, 149<sup>a</sup> lies: „*B.* 2, 159<sup>a</sup>“.

\* Cyanamid CN.NH<sub>2</sub> = C(NH)<sub>2</sub> (*S.* 1435—1437). *B.* Beim Behandeln von Harnstoff (*S.* 725) mit SOCl<sub>2</sub> (MOURET, *Bl.* [3] 11, 1069). Beim Kochen von Aminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FREUND, SCHANDER, *B.* 29, 2503). — *Darst.* Eine wässrige Lösung des Cyanamids lässt sich leicht darstellen durch allmähliches Eintragen von 5,5 Thln. Bleiacetat, gelöst in 11 Thln. Wasser, in eine Lösung von 1 Thl. Thioharnstoff (*S.* 737) in Kalilauge (3 Thle. KOH, 25 Thle. Wasser) (WALTHER, *J. pr.* [2] 54, 511). — Lange Nadeln. Erstarrt, über den Schmelzpunkt erhitzt, bei 180—190° und schmilzt dann bei 205° (F., Sch.). Leicht löslich in CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Mol. Verbrennungswärme: 171,5 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 402). — Methylalkoholische Salzsäure erzeugt Methylisoharnstoff (*S.* 728) (STIEGLITZ, Mc. KEE, *B.* 33, 810).

Silbercyanamid \*Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>. Bildungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 406. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich heftig schon unterhalb 200°, im Vacuum bleibt es noch bei 360° unverändert.

Dimethylcyanamid, Cyandimethylamin C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.CN. *B.* Beim Eintragen von gepulvertem KCN in eine alkoholische Lösung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCl (*S.* 598) (BERG, *A. ch.* [7] 3, 352). Aus Bromcyan (*S.* o.) und Dimethylamin (*S.* 598) in Aether (WALLACH, *B.* 32, 1873). — Oel. Kp<sub>14</sub>: 52° (W.). Kp: 163,5° (B.).

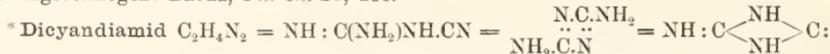
\* Diäthylcyanamid C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> = CN.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 1437). *B.* Aus Bromcyan und Diäthylamin (*S.* 602) in Aether (W., *B.* 32, 1873). — Oel. Kp<sub>10</sub>: 68°.

\* Dipropylcyanamid C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> = CN.N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 1437). *B.* Aus Bromcyan und Dipropylamin (*S.* 605) in Aether (W., *B.* 32, 1873). — Oel. Kp<sub>10</sub>: 88—90° (W.). Kp<sub>13</sub>: 104°. D<sup>0</sup>: 0,887 (BERG, *A. ch.* [7] 3, 354). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.

\* Dipropylcarbodiimid C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> = C(N.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 1437). Brechungsvermögen: B., *Ph. Ch.* 16, 218.

\* Diisobutylcyanamid C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> = CN.N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 1437). Erstarrt im Kältemischung krystallinisch und schmilzt bei -23°. Kp<sub>20</sub>: 116—117° (BERG, *A. ch.* [7] 3, 355).

\* Diisoamylcyanamid C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> = CN.N(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 1437). *B.* Aus Bromcyan und Diisoamylamin (*S.* 610) in Aether (WALLACH, *B.* 32, 1873). — Oel. Kp<sub>10</sub>: 130—132°. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.



NH (?) (*S.* 1440). *B.* Aus Thioharnstoff (*S.* 737) und Mercurioanilin (Spl. zu Bd. II, S. 312) (MONTECCHI, *G.* 28 II, 434). Beim Kochen von Aminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Anilin (FREUND, SCHANDER, *B.* 29, 2503). — Mol. Verbrennungswärme: 328,7 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 408). Giebt mit Salpeterschwefelsäure Nitrodicyandiamidin (*S.* u.) (THIELE, UHLFELDER, *A.* 303, 108). Mit Zn + HCl entsteht Guanidin (*S.* 637) und Methylamin (*S.* 596). Beim Kochen mit NH<sub>2</sub>O.HCl entstehen Guanylharnstoff, (Hptw. Bd. I, S. 1441) HCN, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* 26, 1584). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydrazin und Alkohol auf 100° entsteht Guanazol (Hptw. Bd. IV, S. 1312).

Nachweis von Dicyandiamid. Man kocht die zu untersuchende Lösung einige Stunden lang mit verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung dann mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat (*B.*, *S.*, *B.* 26, 1587).

Nitrodicyandiamidin C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> = NH.C(NH<sub>2</sub>).NH.CO.NH.NO<sub>2</sub>. *B.* Dicyandiamid (25 g) wird in ein kalt gehaltenes Gemisch aus (40 ccm) reiner Salpetersäure (D: 1,4) und (100 ccm) conc. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen; nach einigem Stehen wird auf Eis gegossen; das in der Mutterlauge Gelöste wird durch Mercurinitrat gefällt (THIELE, UHLFELDER, *A.* 303, 108). — Fein krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und Ammoniak. Reagirt neutral. Verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit Wasser in N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und Guanidin (*S.* 637) zerlegt: NO<sub>2</sub>.NH.CO.NH.C<<NH>>NH<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> + NH<sub>2</sub>.

C<<NH>>NH<sub>2</sub>. — Silbersalz Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Aus Nitrodicyandiamidin, gelöst in der berechneten Menge Kalilauge und AgNO<sub>3</sub>. Amorpher, später feinpulverig werdender Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

\* **Melamin, Cyanuramid**  $[CH_2N_2]_3$  (S. 1443). Mol. Verbrennungswärme: 468 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] 16, 409).

\* **Isotrimethylmelamin**  $C_6H_{12}N_6 + 3H_2O$  (S. 1444). B. Beim Erwärmen von Methylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2498). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt bei  $123-124^\circ$  (rasch erhitzt), wird dann wieder fest und schmilzt bei  $179^\circ$ . Sehr hygroskopisch.

\* **Isotriäthylmelamin**  $C_9H_{18}N_6 + 4H_2O$  (S. 1445). B. Beim Kochen von Äthylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit Wasser (FR., SCHW., B. 29, 2499). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $90-92^\circ$ .

**Cyanuraminomethylaminoäthylamid (Methyläthylmelamin)**  $C_6H_{12}N_6 = C_3N_3(NH_2)(NH_2CH_2)(NH_2CH_2)$ . B. Aus Cyanuraminomethylaminochlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1316) und 33% iger Äthylaminlösung durch 3-4-stdg. Erhitzen auf  $100-110^\circ$ . Aus Cyanuraminomethylaminochlorid und Methylamin bei  $120-125^\circ$ . Aus Cyanuraminomethylaminomethylaminochlorid und conc. wässrigem Ammoniak bei  $110^\circ$  (DIELS, B. 32, 698, 700, 702). — Undeutliche Kryställchen aus ziemlich viel  $CHCl_3$  oder 2-3 Thln. siedendem Wasser, die von  $169^\circ$  an sintern und bei  $176^\circ$  (corr.) schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Chlorhydrat. Büschelförmige Nadeln aus Salzsäure. — Nitrat. Nadeln. Schmelzp.:  $166^\circ$ . — Oxalat. Farnkraut- oder wedelartig angeordnete Krystalle. Schmelzpunkt:  $230^\circ$  (corr.). Ziemlich schwer löslich. — Platinsalz. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. — Silbersalz. Zweigartig verwachsene Blättchen aus Wasser.

\* **Ammelin**  $C_3H_5ON_5 = C_3N_3(OH)(NH_2)_2$  (S. 1446). B. Neben Formoguanamin (Hptw. Bd. IV, S. 1316) bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure +  $PH_4J$  auf Chlorcyanuramid (s. u.) (DIELS, B. 32, 694).

\* **Chlorocyanamid, Chlorcyanuridamid**  $C_3H_4N_5Cl = C_3N_3(NH_2)Cl$  (S. 1447). Feine, weisse Nadeln. 100 ccm  $H_2O$  lösen 0,626 g. Mol. Verbrennungswärme: 401,3 Cal. (bei const. Vol.), 400,3 Cal. (bei const. Druck) (LEMOULT, C. r. 125, 822). Liefert beim Schütteln mit rauchender  $HJ + PH_4J$  Formoguanamin (Hptw. Bd. IV, S. 1316) neben Ammelin (s. o.) (DIELS, B. 32, 694).

Alkylderivate des Chlorcyanuridamids s. Spl. zu Bd. IV, S. 1316.

\* **Melanurensäure**  $C_3H_4O_2N_4 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$  (S. 1449). B. Durch Kochen von Cyanuraminodichlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) mit Wasser, verdünnten Alkalien oder Säuren (DIELS, B. 32, 696).

**Melanurensäurechlorid**  $(CN)_3(NH_2)Cl_2$  s. Cyanuraminodichlorid, Spl. zu Bd. IV, S. 1242.

\* **Dithiomelanurensäure**  $C_3H_4N_4S_2 = C_3N_3(NH_2)(SH)_2$  (S. 1451). B. Durch Einwirkung von Schwefelalkalinen auf Cyanuraminodichlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) (DIELS, B. 32, 696).

2) \* **Acetonitril, Methylcyanid**  $C_2H_3N = CH_3CN$  (S. 1454). B. Aus HCN und Diazomethan (Spl. zu Bd. I, S. 1491) (v. PECHMANN, B. 23, 857). Beim Uebergiessen von Stickstoffmagnesium mit Essigsäureanhydrid (EMMERLING, B. 29, 1635). — Schmelzp.:  $-44,4^\circ$  (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 234).  $Kp_{760}$ :  $81,54^\circ$  (LOUGUININE, C. r. 128, 366).  $D^{14}_4$ : 0,7906. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214; EYKMAN, R. 12, 172. Spec. Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, C. 1900 I, 451. — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 785. Durch 3-stdg. Erhitzen mit Normalkali (1 Mol.-Gew.) auf  $100^\circ$  werden bereits mehr als 90% des Nitrils verseift (E. FISCHER, B. 31, 3276). Beim Einleiten von HCl-Gas in ein abgekühltes Gemisch aus Acetonitril und Eisessig entsteht Acetylchlorid (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57):  $CH_3CN + C_2H_5O.OH + 2HCl = C_2H_5OCl + CH_3.CO.NH_2.HCl$ . Rauchende Schwefelsäure erzeugt Acetyl-sulfoacetamidinsäure (S. 633); mit  $SO_3$  entsteht die Verbindung  $(CH_3.CN)_2.2SO_3$  (Krystalle; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol); versetzt man die conc. wässrige Lösung dieses Körpers mit Alkohol und Aether, so scheidet sich die Verbindung  $(CH_3.CN)_2.2SO_3 + H_2O$  in Flocken aus (EITNER, B. 26, 2834). Verbindet sich mit Hydrazin bei  $150^\circ$  zu Dimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) (CORTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 255; 52, 272). Ueber Einwirkung von Benzoylchlorid + Natrium vgl.: SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 129.

Verbindungen:  $2C_2H_3N.AlCl_3$ . Krystalle, erhalten durch Eintragen von  $AlCl_3$  in Acetonitril. Schmelzp.:  $50-55^\circ$ . Unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin (PERRIER, *Bl.* [3] 13, 1031). Bei 2-stdg. Kochen von  $AlCl_3$  mit einer Lösung von Acetonitril in  $CS_2$  entsteht ein Krystallpulver  $C_2H_3N.AlCl_3$ , das bei  $104-105^\circ$  schmilzt und sehr wenig löslich ist in  $CS_2$  und Ligroin. Beim Erhitzen von  $2C_2H_3N.AlCl_3$  oder  $C_2H_3N.AlCl_3$  destilliert die Verbindung  $C_2H_3N.2AlCl_3$  über. —  $*C_2H_3N.2AlCl_3$ . Schmelzp.:  $145-149^\circ$  (PERRIER). —  $(C_2H_3N)_2Cu_2Cl_2$ . Krystallinischer Niederschlag (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786).

S. 1454, Z. 22 v. u. statt: „ $C_2H_3N_2.Br_2$ “ lies: „ $C_2H_3N.Br_2$ “.

\* **Diacetonitril**  $C_4H_6N_2 = CH_3.C(NH).CH_2.CN$  (S. 1454). 100 g Benzol lösen bei 16,5° 8,57 g (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 84). Zerfällt leicht in Ammoniak und eine Base  $C_3H_5N_3$  (Hptw. Bd. IV, S. 1150, Nr. 5) (beim Kochen mit Äthylenchlorid; beim Behandeln einer Lösung in Benzol + Alkohol mit HCl-Gas; beim Behandeln mit  $COCl_2$ , Acetylchlorid u. s. w. und darauffolgendem Kochen mit Kalilauge). Absorbirt direct 1 Mol.-Gew. Salzsäure. Mit Phenylcarbonimid entstehen unter verschiedenen Bedingungen drei Verbindungen  $C_{11}H_{11}ON_3$  (Schmelzp.: 121—122°; 150°; 229°) (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 91). Beim Erwärmen mit Cyanamidlösung entsteht ein Körper  $C_6H_{10}ON_4$  (s. u.). Diacetonitril reagirt mit aromatischen Aldehyden in der Kälte unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:  $RCHO + 2C_2H_5N_2 = H_2O + RCH(CH(CN).C(NH).CH_3)_2$  bezw.  $RCH(C(CN):C(NH_2).CH_3)_2$ . Diese Producte werden durch Ammoniakabspaltung übergeführt in Dihydropyridinderivate:

$R.CH \begin{matrix} \diagup C(CN):C(CH_3) \\ \diagdown C(CN):C(CH_3) \end{matrix} NH$  (MOHR, *J. pr.* [2] 56, 124). Mit Diazobenzolchlorid + Natriumacetat

entsteht Phenylhydrazoncyanacetone (Hptw. Bd. IV, S. 1477). Hydrazin erzeugt zwei isomere Verbindungen  $C_8H_{10}N_4$ .

Labile Form. *B.* Entsteht neben der stabilen Form bei der Darstellung von Diacetonitril in Gegenwart von Benzol (statt Aether) (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 83). — Schmelzp.: 79—84°. 100 g Benzol lösen bei 16,5° 1,22 g. Geht beim Kochen mit Benzol in die stabile Form über.

S. 1454, Z. 6 v. u. statt: „ $C_6H_6N_2O_2$ “ lies: „ $C_6H_6N_2O_3$ “.

S. 1454, Z. 3 v. u. statt: „ $C_8H_{10}N_2O_3$ “ lies: „ $C_8H_{10}N_2O_4$ “.

\* Verbindung  $C_8H_8ON_2$  (S. 1455). 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,05 g; 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 0,54 g (M., *J. pr.* [2] 52, 90).

S. 1455, Z. 10 v. o. statt: „ $C_4H_6N_2$ “ lies: „ $C_8H_6N_2$ “.

Verbindung  $C_9H_9ON_4$ . *B.* Beim Stehen der lauwarmen, wässrigen Lösung von Diacetonitril und Cyanamid (M., *J. pr.* [2] 52, 92). — Feine Nadeln. Schmelzp.: ca. 145° (unter Zersetzung).

\* Chloracetonitril  $C_2H_3NCl = CH_2Cl.CN$  (S. 1455). *Darst.* Beim Erhitzen im Vacuum von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 1 Mol.-Gew.  $P_2O_5$  (SCHOLL, *B.* 29, 2417).

Chlordiacetonitril  $C_4H_7N_2Cl$ . *B.* Beim Verreiben einer wässrigeren Lösung von Diacetonitril (s. o.) mit überschüssigem Chlorkalk (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 85). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

\* Aminoperchlordimethylcyanidin  $C_5H_9N_2Cl_6 = NH_2.(CN)_2.(CCl_3)_2$  (S. 1455). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung in  $CHCl_3$  entsteht eine Säure  $C_5H_2O_2N_3Cl_5$  (s. u.).

Säure  $C_5H_2O_2N_3Cl_5 = C_5Cl_5N_3(OH)_2$ . *B.* Man leitet salpetrige Säure in die  $CHCl_3$ -Lösung von Aminoperchlordimethylcyanidin und lässt 12 Stunden stehen (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 116). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. und in Kalilauge.

Diäthylester  $C_8H_{10}O_2N_3Cl_5 = C_5Cl_5N_3(OC_2H_5)_2$ . Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212° (BR., *J. pr.* [2] 50, 118). Leicht löslich in Alkohol.

\* Tribromacetonitril  $C_3NBr_3 = CBr_3.CN$  (S. 1456). *B.* Beim Destilliren von 20 g Tribromacetamid mit 50 g  $P_2O_5$  (BR., *J. pr.* [2] 50, 100). — Wird von Ammoniak gänzlich in  $CHBr_3$  und  $NH_4Br$  zerlegt.

\* Trimolekulares Tribromacetonitril  $C_6N_3Br_9 = (CBr_3.CN)_3$  (S. 1456). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Ligroin. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen Mono- und Diaminoperbromdimethylcyanidin (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt eine Verbindung  $C_{10}H_6N_5Br_3$  (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 111).

Bromdiacetonitril  $C_4H_5N_2Br$ . *B.* Beim Schütteln von Diacetonitril (s. o.) mit einer Lösung von Brom in Kalilauge (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 86). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°.

Monoaminoperbromdimethylcyanidin  $C_5H_9N_4Br_6 = (CN.CBr_3)_2.(CN.NH_2)$ . *B.* Bei 12-stdg. Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über polymeres Tribromacetonitril bei 100° (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 106). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 184° bis 185° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Eisessig.

Methylaminoperbromdimethylcyanidin  $C_6H_4N_4Br_6 = (CN.CBr_3)_2.(CN.NH.CH_3)$ . *B.* Durch Stehen einer ätherischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit wässriger Methylaminlösung (BR., *J. pr.* [2] 50, 108). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol.

Diaminoperbrommonomethylcyanidin  $C_4H_4N_5Br_3 = (CN.CBr_3).(CN.NH_2)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer ätherischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit

conc. überschüssigem Ammoniak (BR., *J. pr.* [2] 50, 105). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin und  $CHCl_3$ . Bei längerem Erhitzen mit Alkohol entsteht Bromoform, mit Natronlauge entwickelt es sofort Ammoniak.

**Dimethyldiaminoperbrommonomethylcyanid**  $C_6H_8N_5Br_3 = (CN.CBr_3).(CN.NH.CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von polymerem Tribromacetonitril mit überschüssigem Methylamin (BR., *J. pr.* [2] 50, 108). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 263—264°. Leicht löslich in Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und Ligroin, sehr wenig in heissem Alkohol.

\* **Jodacetonitril**  $C_2H_3NJ = CH_3J.CN$  (*S. 1456*). *Darst.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 112 g Chloracetonitril (*S. 802*) mit 300 g gepulvertem KJ und 300 g Holzgeist (SCHOLL, *B. 29*, 2416). — Heftig riechendes Öl. Mit  $AgNO_2$  und Benzol entstehen Cyanmethazonsäure (s. u.) und eine Verbindung  $C_6H_4O_2N_4$ .

\* **Cyanmethazonsäure**  $C_6H_4O_3N_4 = C_6H_2N_2(CN)(NO_2)O$  (*S. 1456, Z. 14—7 v. u.*). *B.* {Entsteht neben einem Körper  $C_6H_4O_2N_4$  (s. u.) beim allmählichen Eintragen von 46 g  $AgNO_2$ , vermischt mit 46 g Sand, in ein bis zum Sieden erwärmtes Gemisch aus 50 g Jodacetonitril und 50 g Benzol (SCHOLL, *B. 29*, 2418). {Man verdunstet die abfiltrirte Lösung im Wasserbade und fractionirt den Rückstand (je 20 g) im Vacuum.} — Explodirt bei plötzlichem Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser entsteht der Körper  $C_6H_4O_2N_4$  (s. u.). Wird durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht zersetzt. Beim Auflösen in Alkalien entsteht HCN. Mit Benzylamin und Benzol entsteht Benzylamin-Nitrit.

**Verbindung**  $C_6H_4O_2N_4$ . *B.* Entsteht neben Cyanmethazonsäure (s. o.) aus Jodacetonitril und  $AgNO_2$  + Benzol (SCH., *B. 29*, 2420). Bei mehrstündigem Kochen von Cyanmethazonsäure mit viel Wasser (SCH.). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Löslich in ca. 20 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin und kaltem  $CS_2$ , schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , sehr leicht in Aceton. Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge HCN ab. Mit conc. Salzsäure entsteht Oxalsäure.

\* **Knallsäure, Carbyloxim**  $>C:N.OH$  (*S. 1456*). Zur Constitution s.: NEF, *A. 280*, 303, SCHOLL, *B. 32*, 3492. Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart einer Mischung von  $AlCl_3$ ,  $AlCl_3 + 6H_2O$  und  $Al(OH)_3$  entstehen Syn-Benzaloxim, Benzonitril und Benzaldehyd (SCHOLL, *B. 32*, 3492). Durch Eintragen von Knallquecksilber in erhitztes Phenol entsteht Carbamidsäurephenylester (Hptw. Bd. II, S. 663) (SCH., *KACER, B. 33*, 51).

\* **Knallnatrium** (*S. 1457*). *Darst.* Man schüttelt 32 g Knallquecksilber, vertheilt in 125 ccm Wasser, mit 75 g Natriumamalgam (von 8%) und verdunstet die resultirende Lösung auf Uhrgläsern über CaO und  $H_2SO_4$  (NEF, *A. 280*, 307; SCHOLL, *B. 27*, 2018; vgl. EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 231). — Liefert mit Salzsäure bei 0° Chlorformaldoxim (*S. 490*).

\* **Knallquecksilber**  $Hg_2C_2O_2N_2$  (*S. 1457*). *B.* Durch Einwirkung von  $HgCl_2$  auf Natriumnitromethan in wässriger Lösung bei 0° entsteht ein Niederschlag, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Knallquecksilber liefert (JONES, *Am. 20*, 33; vgl. NEF, *A. 280*, 276). — 1 L. wässrige Lösung hält bei 12° 0,71 g und bei 49° 1,7381 g Salz (HOLLEMAN, *R. 15*, 159). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B. 32*, 1864.

*S. 1457, Z. 3 v. u. statt: „S. 47, 77“ lies: „Soc. 47, 77“.*

**Ferroknallnatrium**  $Na_4Fe(CNO)_6 + 18H_2O$ . *Darst.* Aus Knallnatrium und  $FeSO_4$  (NEF, *A. 280*, 385). — Lange, gelbe Nadeln. Unbeständig. Die wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief purpurroth gefärbt.

\* **Knallsilber** (*S. 1458*). *B.* Durch Behandlung von Formylchloridoxim (*S. 490*) oder Acetylformylchloridoxim (*S. 697*) mit  $AgNO_3$  (NEF, *A. 280*, 310; BIDDLE, *A. 310*, 19). — *Darst.* Man löst 5 g Silber in 100 ccm Salpetersäure (D: 1,34), giesst die noch warme Lösung in 150 ccm Weingeist von 90% und erwärmt 5—10 Minuten (NEF, *A. 280*, 308). — 1 L. der wässrigen Lösung hält bei 13° 0,075 g und bei 30° 0,18 g Salz (HOLLEMAN, *R. 15*, 160). Bei 0° entsteht mit Salzsäure Formylchloridoxim; Jodäthyl erzeugt Aethylcyanat und Aethylcyanurat (NEF, *A. 280*, 339).

\* **Fulminursäure** (*S. 1459*) = Nitrocyanacetamid  $CN.CH(NO_2).CO.NH_2$  (?) (N., *A. 280*, 329).

\* **Desoxyfulminursäure, Nitrosocyanacetamid**  $C_3H_3O_2N_3 + H_2O = CN.C:(NOH).CO.NH_2 + H_2O$  (*S. 1460*). *B.* Aus Cyannitrosoessigester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (N., *A. 280*, 332). — Wird durch Kochen mit Natronlauge in Ammoniak, Cyanisonitrosoessigsäure und Isonitrosomalonsäure zerlegt.

\* **Isofulminursäure**  $C_3H_3O_2N_3 = O \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown C \\ \diagup C.O.NH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{matrix}$  (?) (*S. 1460*). *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim (*S. 490*) bzw. Cyanisonitrosoacetylhydroxamsäure (*S. 702*) (N., *A. 280*, 324; vgl. EHRENBURG, *J. pr.*

[2] 30, 55). Entsteht auch beim Erwärmen von Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit Wasser (N.).

\* Fulminuramid  $C_3H_4O_2N_4$  (S. 1460). {B. und Darst. siehe Isofulminursäure (EBENBERG, *J. pr.* [2] 30, 48; NEF, A. 280, 324). — Leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Wird durch  $FeCl_3$  tief blutroth gefärbt.

\* Dibromnitroacetonitril, Dibromglyoximhyperoxyd  $C_2O_2N_2Br_2 = \begin{matrix} Br.C:N.O \\ Br.C:N.O \end{matrix}$

(S. 1462). Liefert mit Anilin Oxaniliddioxim  $C_{14}H_{14}O_2N_4$ .

S. 1462, Z. 21 v. o. statt: „Scholl, *Privatmitth.*“ lies: „Scholl, B. 31, 643 Anm.“.

Aminoacetonitril  $C_2H_5N_3 = NH_2.CH_2.CN$ . B. Durch Einwirkung der berechneten Menge alkoholischer Normalsalzsäure auf Methylenaminoacetonitril (s. u.) (JAY, CURTIUS, B. 27, 60; C., B. 31, 2490). Beim Stehen von Methylencyanhydrin mit Ammoniak von 30% (ESCHWEILER, A. 278, 236). — Chlorhydrat  $C_2H_5N_3.HCl$ . Krystalle, die sich bei etwa 135° röthlich, bei 155° rothbraun färben und bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Hygroskopisch. Unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Aminoessigsäure-Hydrochlorid und  $NH_4Cl$ . Geht beim Stehen mit gesättigter, alkoholischer Salzsäure in das Dichlorhydrat des Glyciniminoäthers über. Wird von salptryger Säure in der kalten, wässrigen Lösung langsam in Diazoacetonitril übergeführt.

Dimethylaminoacetonitril  $C_4H_8N_3 = (CH_3)_2N.CH_2.CN$ . B. Aus  $NH(CH_3)_2$  und  $OH.CH_2.CN$  (ESCHWEILER, A. 279, 44). — Flüssig. Kp: 137—138°. D<sup>20</sup>: 0,865.

Methylenaminoacetonitril  $C_3H_4N_3 = CH_2:N.CH_2.CN$ . B. Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew.  $NH_4Cl$  in wenig Wasser (JAY, CURTIUS, B. 27, 59). Man säuert nach 2—3 Stunden mit Essigsäure ganz schwach an und lässt 12 Stunden stehen. — Zolllange, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 129,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, beträchtlich löslich in heissem Wasser oder Alkohol. Kalte Salzsäure spaltet in Formaldehyd und Aminoacetonitril. Liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure salzsaures Aminoacetonitril, bei Anwendung überschüssiger, gesättigter, alkoholischer Salzsäure vorwiegend salzsauren Glyciniminoäther (C., B. 31, 2490).

Iminoacetonitril  $C_4H_5N_3 = NH(CH_2.CN)_2$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin, gelöst in Wasser, mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, A. 278, 230). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Glykolsäurenitrillösung (E., A. 278, 238). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 75°. In Aether schwerer löslich als in Wasser und Alkohol, noch schwerer in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Mol. Verbrennungswärme: 590,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 498). Beim Kochen mit Baryt entstehen Iminoessigsäure  $NH(CH_2.CO_2H)_2$  und Ammoniak.

Methyldiglykolamidsäurenitril  $C_5H_7N_3 = CH_3.N(CH_2.CN)_2$ . B. Entsteht neben  $NH(CH_2)_2.CN$  aus Glykolsäure mit wässriger Methylaminlösung (ESCHWEILER, A. 279, 41). — Flüssig. Kp: 145—150° (nicht ganz unzersetzt). Kp<sub>45</sub>: 70°.

Nitriloacetonitril  $C_3H_5N_4 = N(CH_2.CN)_3$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Hexamethylentetramin in 500 ccm Wasser mit einer 30—40%igen Lösung von 120 g HCN und mit 450 g rauchender Salzsäure (E., A. 278, 233). Beim Erwärmen von Glykolsäurenitril mit  $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Ammoniak (E.). Man versetzt Formaldehyd-Lösung von 30—40% mit etwas über 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure, tröpfelt die conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN hinzu und lässt einen Tag stehen (E.). — Salmiakähnliche Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Mol. Verbrennungswärme: 846,2 Cal. (STOHMANN). Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht Nitroloessigsäure, beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben auch Iminoessigsäure.

**3. \* Propionitril, Aethylcyanid**  $C_3H_5N = C_2H_5.CN$  (S. 1462—1463). B. Beim Erhitzen von Aethylisocyanid auf 240° (NEF, A. 280, 296). — Schmelzp.: — 103,5° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). Mol. Brechungsvermögen 25,10 (EYKMAN, R. 12, 172; BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214; COSTA, *J.* 1891, 336). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUINE, C. 1900 I, 451. Gegenseitige Löslichkeit von Propionitril und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 453. Dissociirende Wirkung des Propionitrils auf Elektrolyte: DUROIT, ASTON, C. r. 125, 240. Salzsäuregas, in ein abgekühltes Gemisch aus Propionitril und Eisessig geleitet, wirkt nach der Gleichung:  $C_2H_5.CN + C_2H_5O.OH + 2HCl = C_2H_5O.Cl + C_2H_5.CO.NH_2.HCl$  (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57).

S. 1462, Z. 13 v. u. statt: „100—150“ lies: „100—105“.

Propionitril verbindet sich mit  $AlCl_3$  direct zu der Verbindung  $2C_2H_5.CN.AlCl_3$  (hexagonale Tafeln; Schmelzp.: 58—60°) und in Gegenwart von  $CS_2$  zu  $C_2H_5.CN.AlCl_3$  (Krystallpulver; Schmelzp.: 70—80°) (PERRIER, *Bl.* [3] 13, 1032). Aus beiden Verbindungen destillirt bei 360° die Verbindung  $C_2H_5.CN.2AlCl_3$  (Schmelzp.: 95°) über (P.).

\* **Ferrocyanäthyl**  $C_{14}H_{20}N_6Fe = (C_5H_5)_4Fe(CN)_6$  (S. 1463). Das Mol.-Gewicht wurde kryoskopisch bestimmt; es entspricht der einfachen Formel (Buehbock, *Ph. Ch.* 23, 157).

\* **Cyanurtriäthyl**  $(C_2H_5CN)_3$  (S. 1463). *B.* Entsteht neben der Base  $C_6H_{16}N_2$  (Hptw. Bd. IV, S. 532) bei mehrtägigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von festem 2,2-Dichlorpropionitril (s. u.) mit Zinkstaub + Alkohol (TROEGER, *J. pr.* [2] 50, 450). — Beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die Base  $C_9H_{16}N_2$ .

\* **2( $\alpha$ )-Chlorpropionitril**  $C_3H_4NCl = CH_3.CHCl.CN$  (S. 1463). *B.* Durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf  $\alpha$ -Milchsäurenitril (S. 812) (HENRY, *C.* 1898 II, 22). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{744}$ :  $122-123^\circ$ .  $D^{18.5}$ : 1,0792.

**Polymere Verbindung**  $(CH_3.CHCl.CN)_3$ . *B.* Man löst 100 g festes 2,2-Dichlorpropionitril (s. u.) in warmem Alkohol von  $95\%$ , trägt in die noch warme Lösung 300 g granuliertes Zink und 50 g Eisessig ein und erwärmt 2—3 Stunden lang auf  $100^\circ$  (TROEGER, *J. pr.* [2] 50, 447). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit Wasser und extrahirt mit Aether. — Flüssig. Flüchtig mit Wasserdampf. Destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt.

**3( $\beta$ )-Chlorpropionitril**  $C_3H_4NCl = CH_2Cl.CH_2.CN$ . *B.* Aus  $PCl_5$  und Hydrakrylsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) (HENRY, *C.* 1898 II, 22). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{752}$ :  $174-176^\circ$ .  $D^{18.5}$ : 1,1443.

\* **Festes 2,2-Dichlorpropionitril**  $(C_3H_3NCl_2)_3$  (S. 1464, sub C). Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid: TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] 57, 357.

**Acetyldithioacetylkyanidin**  $C_6H_6ON_2S_2 = (CH_3.CS.CN)_2(CH_3.CO.CN)$  (?). *B.* Bei der Einwirkung der berechneten Menge von Kaliumsulfidlösung auf die alkoholische Lösung des festen 2,2-Dichlorpropionitrils:  $(CH_3CCl_2CN)_3 + 2K_2S + H_2O = 4KCl + 2HCl + (CH_3CSCN)_2(CH_3COCN)$  (T., H., *J. pr.* [2] 57, 363). — Ockerbraune Masse, ohne Schmelzpunkt.

**Trithioacetylkyanidin**  $C_6H_6N_2S_3 = (CH_3.CS.CN)_3$ . *B.* Zu der alkoholischen Lösung des festen 2,2-Dichlorpropionitrils wird die berechnete Menge einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung nach und nach zugegeben, worauf man auf dem Wasserbade gelinde erwärmt (T., H., *J. pr.* [2] 57, 360). — Weisse, amorphe Masse, ohne Schmelzpunkt. Unlöslich in organischen Solventien, löslich in alkoholischem Kali und alkoholischem Kaliumsulfid.

**2,3-Dibrompropionitril**  $C_3H_3NBr_2 = CH_2Br.CHBr.CN$ . *B.* Aus Propennitril (S. 808) und Brom, beide vermisch mit  $CHCl_3$  (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 189). — Heftig riechendes Oel.  $D^0$ : 2,161.  $Kp_{55}$ :  $126-129^\circ$ .

**1( $\alpha$ )-Hydroxylaminopropionitril**  $CH_3.CH(NH.OH).CN$  s. Nitril  $C_3H_6ON_2$ , Hptw. Bd. I, S. 969, Z. II v. o.

#### 4. \* Butyronitrile $C_4H_7N$ (S. 1465—1466).

1) \* **Propylecyanid, Butannitril**  $CH_3.CH_2.CH_2.CN$  (S. 1465).  $Kp_{760}$ :  $116,3-117^\circ$  (i. D.).  $D^{15}$ : 0,796 (VAN ERP, *R.* 14, 15).

2) **( $\alpha$ )-Chlorbutyronitril**  $C_4H_6NCl = CH_3.CH_2.CHCl.CN$ . *B.* Aus  $PCl_5$  und  $\alpha$ -Oxybuttersäurenitril (S. 812) (HENRY, *C.* 1898 II, 22). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $142^\circ$  bis  $143^\circ$ .  $D^0$ : 1,0440.

3) **( $\beta$ )-Chlorbutyronitril**  $C_4H_6NCl = CH_3.CHCl.CH_2.CN$ . *B.* Aus  $PCl_5$  und  $\beta$ -Oxybuttersäurenitril (S. 812) (H., *C.* 1898 II, 22). —  $Kp_{760}$ :  $175-176^\circ$ .  $D^0$ : 1,0772.

\* 4) **( $\gamma$ )-Chlorbutyronitril**  $C_4H_6NCl = CH_3Cl.CH_2.CH_2.CN$  (S. 1465). Bei der Reduktion mit Natrium + absolutem Alkohol entstehen Butylamin (S. 606) und  $\gamma$ -Aethoxybutylamin (S. 650).

**3,4( $\beta\gamma$ )-Dichlorbutyronitril**  $C_4H_6NCl_2 = CH_2Cl.CHCl.CH_2.CN$ . *B.* Durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf eine kalte, ätherische Lösung des Nitrils  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CN$  (S. 812, Z. 2 v. u.) (LESPIEAU, *C. r.* 129, 225). — Flüssig.  $Kp_{25}$ :  $113-114^\circ$ .  $D^0$ : 1,314.

**Nitril**  $C_4H_4NClBr_2 = CH_2Br.CBrCl.CH_2.CN$  (?). *B.* Beim Erwärmen des Körpers  $C_4H_3ClN_2O_2$  (aus  $\alpha$ -Cyanzimmist säurechlorid) (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1417, Z. 15 v. o.) mit Bromwasser (FIQUER, *A. ch.* [6] 29, 460). — Täfelchen. Schmelzp.:  $116^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

**Cyanacetoxim (Isonitrosobutyronitril)**  $CH_3.C(N.OH).CH_2.CN$  s. S. 547.

4) **( $\gamma$ )-Nitrobutyronitril**  $C_4H_6O_2N_2 = NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ . *B.* Aus Jodbutyronitril und Silbernitrit (HENRY, *C.* 1898 II, 887). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und stüsslich stechendem Geschmack.  $Kp$ :  $236^\circ$  unter Zersetzung.  $Kp_{35}$ :  $160^\circ$ .  $D^{12}$ : 1,138. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und alkalischen Flüssigkeiten. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure auf  $50^\circ$  entsteht Nitrobuttersäure, auf höhere Temperatur Bernsteinsäure (S. 282) und  $NH_4OH$ ,  $HCl$ .

**1( $\alpha$ )-Hydroxylaminobutyronitril**  $C_4H_8ON_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.OH).CN$ . *B.* Man schüttelt 10 g Propionaldoxim (S. 491) mit der Hälfte seines Vol.  $HCN$  gut durch und

lässt das Gemisch 2 Tage lang stehen (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1548). — Krystallmasse (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Wird von kalter, rauchender Salzsäure in  $\alpha$ -N-Hydroxylaminobuttersäure (S. 671) übergeführt. Vitriolöl erzeugt in der Kälte,  $\alpha$ -Isonitrosobutyramid (S. 703).

2) \* **Isopropylcyanid, Methylpropannitril**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CN}$  (S. 1465—1466).

$\alpha$ -Nitrosoisobuttersäurenitril  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}).\text{CN}$ . B. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Hydroxylaminobuttersäurenitril (S. 547) (PILOTY, B. 31, 1879). — Weisse Masse. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 53° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Bei ca. 80° wird die Schmelze unter heftiger Gasentwicklung farblos und scheidet Krystalle ab. Leicht flüchtig mit Aether- und Wasser-Dämpfen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroïn. Zerfliesst an feuchter Luft zu einem Syrup, aus welchem sich dicke Tafeln abscheiden. Giebt bei weiterer Oxydation Nitroisobuttersäurenitril.

$\alpha$ -Nitroisobuttersäurenitril  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{CN}$ . B. Durch Oxydation von Nitroisobuttersäurenitril (P., B. 31, 1879). — Spiesse aus Ligroïn. Schmelzp.: 35°.  $\text{Kp}_{76}$ : 97°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Wird von conc. Salzsäure zu einer schön krystallisirenden Substanz verseift, die bei 110—112° unter Gasentwicklung schmilzt.

$\alpha$ -Hydroxylaminobuttersäurenitril  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH.OH}).\text{CN}$  s. Nitril  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$  Hptv. Bd I, S. 1029, Z. 12 v. u., und Spl. I, S. 547.

$\alpha$ -Hydrazoisobutyronitril  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}).\text{NH.NH.C}(\text{CH}_3)_2.\text{CN}$ . B. Beim Schütteln von 130 g Hydrazinsulfat, gelöst in wenig warmem Wasser, mit der conc. wässrigen Lösung von 130 g KCN und 116 g Aceton (THIELE, HEUSER, A. 290, 22). — Glänzende Blättchen. Grosse, glasglänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser HCN ab. Bromwasser erzeugt Azoisobuttersäurenitril (s. u.).

Dinitrosderivat  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}).\text{N}(\text{NO}).\text{N}(\text{NO}).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CN}$ . Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 43—44° (TH., H.). Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° entsteht Azoisobuttersäurenitril.

Isobuttersäurehydrazoisobutyronitril, Hydrazoisobutyronitrilsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{NH.NH.C}(\text{CH}_3)_2.\text{CN}$ . B. Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Hydrazinoisobuttersäure (S. 675) mit 1 Mol.-Gew. KCN, gelöst in wenig Wasser, und 1 Mol.-Gew. Aceton (TH., H., A. 290, 21). Man fällt nach 1 Tag durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure. — Nadeln. Flocken (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser HCN ab.

Azobisobuttersäurenitril  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}).\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CN}$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1660 cem Bromwasser in die mit Salzsäure (2:1) versetzte Lösung von 60 g Hydrazoisobutyronitril (s. o.) in wenig Alkohol (TH., HEUSER, A. 290, 30). — Lange, stark glänzende Nadeln und Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 105—106°, dabei in Stickstoff und Tetramethyläthyleneyanid zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{O}$ . Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure von 80% Tetramethylbernstensäure und deren Anhydrid.

Allophanyl-Hydrazoisobutyronitril  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO.NH.NH.C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ . B. Aus Acetonaminoburet und conc. HCN (THIELE, ÜHLEFELDER, A. 303, 103). — Wasserklare, prismatische Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Methylalkohol und Aether. Reducirt alkalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung schon in der Kälte. Wird durch  $\text{KMnO}_4$  zum Allophanylazobisobutyronitril (s. u.) oxydirt.

Allophanylazobisobutyronitril  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO.N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ . B. Allophanylhydrazoisobutyronitril (s. o.) wird in conc. wässriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung unter Eiskühlung durch  $\text{KMnO}_4$  oxydirt (TH., ÜHLEFELDER, A. 303, 104). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp. 127° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Mit Alkalien versetzte Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte unter Gasentwicklung.

5. \* **Valeriansäurenitrile**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$  (S. 1466).

1) \* **Normales Butylecyanid, Pentannitril**  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CN}$  (S. 1466).  $\alpha$ -Chlorvaleronitril  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NCl} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHCl.CN}$ . B. Durch  $\text{PCl}_5$  aus dem Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) (HENRY, C. 1899 I, 194). — Farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $D^{24}$ : 0,9995.  $\text{Kp}_{764}$ : 160°.

$\alpha$ -Dimethylaminovaleronitril  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2).\text{CN}$ . B. Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) (H., C. 1899 I, 194). —  $\text{Kp}$ : 175—176°.

$\alpha$ -Hydroxylaminovaleronitril C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NH.OH).CN. B. Bei 2-tägigem Stehen von Butyraldoxim (S. 491) mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1553). — Seideglänzende Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzpz.: 102°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

2) \* **Isobutylecyanid, 2-Methyl-Butannitril(4)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CN (S. 1466). 2-Methyl-3-Chlor-Butannitril(4),  $\alpha$ -Chlor-Isovaleronitril C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHCl.CN. B. Durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäurenitril (S. 813) (HENRY, C. 1898 II, 661). — Farblose, wie Amylverbindungen riechende Flüssigkeit. K<sub>p750</sub>: 154°. D<sup>12</sup>: 0,9922.

3) \* **Methyläthylacetoneitril, 2-Methyl-Butannitril(1)** (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH.CN (S. 1466). 2-Methyl-2-Dimethylamino-Butannitril(1),  $\alpha$ -Dimethylamino-Methyläthylacetoneitril C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].CN. B. Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäurenitril (S. 813) (H., C. 1899 I, 194). — K<sub>p702</sub>: 171°.

6. \* **Nitrile C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N (S. 1466—1467).**

1) \* **Capronitril, 2-Methyl-Pentannitril(5)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CN (S. 1466). K<sub>p760</sub>: 155,48° (LOUGUININE, C. r. 128, 366). D<sup>14,2</sup>: 0,8075. Mol. Brechungsvermögen: 47,83 (EYKMAN, R. 12, 172; BRÜHL, Ph. Ch. 16, 215). Spec. Wärme, latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, C. 1900 I, 451.

$\alpha$ -Chlorcapronitril C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>NCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CHCl.CN. B. Durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf  $\alpha$ -Oxyisobutylessigsäurenitril (S. 813) (HENRY, C. 1898 II, 661). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geschmack. K<sub>p755</sub>: 172—173°. D<sup>12</sup>: 0,984. Unlöslich in Wasser.

$\beta\gamma$ -Dibromcapronitril C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CHBr.CH<sub>2</sub>.CN. B. Aus dem Nitril (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CN (S. 809) und Brom (BRAUN, M. 17, 221). — Krystalle. Schmelzpz.: 30°.

$\alpha$ -Hydroxylaminocapronitril C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(NH.OH).CN. B. Bei 2-tägigem Stehen von Isovaleraldoxim (S. 419) mit höchst conc. HCN (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1555). — Krystallfäden (aus Aether + Ligroin). Schmelzpz.: 103—104°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

2) \* **Diäthylacetoneitril, 3-Methylnitril-Pentan** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CN (S. 1466).  $\alpha$ -Dimethylaminodiäthylacetoneitril C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].CN. B. Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Diäthyloxalsäurenitril (S. 813) (HENRY, C. 1899 I, 195). — K<sub>p784</sub>: 176—177°.

3) \* **Dimethyläthylcarbinolcyanid, 2,2-Dimethyl-Butannitril(1)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CN (S. 1467). \* Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanid C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CN).C(CH<sub>3</sub>):NOH (S. 1467). Liefert bei der Reduction mit Na und siedendem absolutem Alkohol 2-Methyl-3-Aminobutan (S. 611) (TRACCIATTI, G. 29 II, 93).

4) **Methylisopropylacetoneitril, 2,3-Dimethyl-Butannitril(1)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(CH<sub>3</sub>).CN.  $\alpha$ -Dimethylaminomethylisopropylacetoneitril C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(CH<sub>3</sub>)[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].CN. B. Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das entsprechende Oxynitril (S. 813, Z. 8 v. u.) (HENRY, C. 1899 I, 195). — K<sub>p</sub>: 176—177°.

7. \* **Nitrile C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N (S. 1467).**

2) **2-Methyl-Hexannitril(6)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CN. 2-Methyl-3,4-Dibromhexannitril C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NBr<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHBr.CHBr.CH<sub>2</sub>.CN. B. Aus  $\beta\gamma$ -Isoheptennitril (S. 809) durch Br in CS<sub>2</sub>-Lösung (STRASSMANN, M. 18, 727). — Perlmutterglänzende Plättchen aus Aether-Ligroin. Schmelzpz.: 67°.

8. \* **Caprylsäurenitril, Oktannitril C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CN (S. 1467).**

$\alpha$ -Chlorcaprylsäurenitril C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NCl = CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CHCl.CN. B. Durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf  $\alpha$ -Oxycaprylsäurenitril (S. 814) (HENRY, C. 1898 II, 662). — Farblose, wie Oenanthaldehyd riechende Flüssigkeit. K<sub>p38</sub>: 124°. K<sub>p755</sub>: 217°. D<sup>12</sup>: 0,959.

$\alpha$ -Hydroxylaminocaprylsäurenitril C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.CH(NH.OH).CN. B. Bei mehrtägigem Stehen von Oenanthaldoxim (S. 491) mit einem grossen Ueberschuss von höchst conc. HCN (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1557). — Papierähnliche Masse (aus Aether + Ligroin). Schmelzpz.: 92—93°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Aether.

9a. **Caprinsäurenitril C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.CN. B. Aus Dekylamin durch Brom und Alkali (EHERSTÄDT, Diss., Freiburg i. B. 1886). — Flüssig. K<sub>p</sub>: 235—237°.**

**9b. Undekannitril**  $C_{11}H_{21}N = C_{10}H_{20}.CN$ . *B.* Aus Undekylamin durch Behandlung mit Brom und Alkali (E., Diss., Freiburg i. B., 1886). Flüssig. Kp: 253—254°.

**10. \* Lauronitril, Dodekannitril**  $C_{12}H_{23}N = C_{11}H_{22}.CN$  (S. 1467). — Dilauronitrilhydrobromid  $(C_{12}H_{23}N)_2.HBr$ . Schmelzp.: 75,5—76° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2847). Schwer löslich in Aether und Ligroin.

**12. \* Myristonitril**  $C_{14}H_{27}N = C_{13}H_{26}.CN$  (S. 1467). Kp<sub>13</sub>: 169°. Kp<sub>0</sub>: 86° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324). — Dimyristonitrilhydrobromid  $(C_{14}H_{27}N)_2.HBr$ . Schmelzpunkt: 79,5—80,5° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2847).

**13. \* Palmitonitril**  $C_{16}H_{31}N = C_{15}H_{30}.CN$  (S. 1468). Kp<sub>13</sub>: 193°. Kp<sub>0</sub>: 108° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324). — Dipalmitonitrilhydrobromid  $(C_{16}H_{31}N)_2.HBr$ . Schmelzpunkt: 84—85° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2847).

**15. \* Stearonitril**  $C_{18}H_{35}N = C_{17}H_{34}.CN$  (S. 1468). Kp<sub>13</sub>: 214°. Kp<sub>0</sub>: 128° (K., W.). — Distearonitrilhydrobromid  $(C_{18}H_{35}N)_2.HBr$ . Schmelzp.: 88,5—89,5° (E., W.).

**15a. Cerotinsäurenitril**  $C_{26}H_{51}N = C_{25}H_{50}.CN$ . Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 209). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

**15b. Melissinsäurenitril**  $C_{26}H_{50}N = C_{25}H_{49}.CN$ . Schmelzp.: 70° (M., *A. ch.* [7] 7, 212). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol.

## B. \* Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (S. 1468—1469).

(Vorl.) **Propennitril**  $C_3H_5N = CH_2:CH.CN$ . *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Propenamid oder Hydracrylsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) mit 2 Thln.  $P_2O_5$  (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 187).

**I. \* Nitrile**  $C_4H_5N$  (S. 1468).

1) \* **Crotonsäurenitril, Buten(2)-Nitril(1)**  $C_4H_5N = CH_2.CH:CH.CN$  (S. 1468). *B.* Bei Einwirkung von  $P_2O_5$  auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxynormalbutyronitril (S. 812) (HENRY, *C.* 1898 II, 662). — Kp: 118—119°.

\* **Allylcyanidalkoholat,  $\beta$ -Aethoxylbuttersäurenitril**  $C_6H_{11}ON = CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$  (S. 1468). Bei der Reduction mit Natrium (+ absolutem Alkohol) entsteht  $\gamma$ -Aethoxybutylamin (S. 650) (LUCHMANN, *B.* 29, 1425).

2) **Vinylacetonitril, Buten(1)-Nitril(4)**  $CH_2:CH.CH_2.CN$ . **Brombuten(1)-Nitril(4)**  $C_4H_4NBr = CHBr:CH.CH_2.CN$ . *B.* Durch Einwirkung von CNK auf  $\beta$ -Epidibromhydrin (S. 50) (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 274). — Kp<sub>25</sub>: 95—98°.

3)  **$\alpha$ -Methylacrylsäurenitril, 2-Methyl-Propen(1)-Nitril(3)**  $CH_2:C(CH_3).CN$ . *B.* Durch Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Oxyisobuttersäurenitril (S. 498) (HENRY, *C.* 1898 II, 662). — Farblose, stark riechende und bitterschmeckende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 90—92°. D<sup>15</sup>: 0,7991. Unlöslich in Wasser.

4) **Aethylenacetonitril, Cyclopropan-carbonsäurenitril**  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CN$ . *B.*  $\gamma$ -Chlorbutyronitril (S. 805) wird wiederholt über Kaliumhydrat destillirt (H., *R.* 18, 228; vgl. *C.* 1898 II, 662; 1899 I, 975). — Farblose, angenehm riechende, stechend schmeckende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 135°. D<sup>15</sup>: 0,911. Liefert beim Kochen mit wässriger Kalilauge Trimethylencarbonsäure (S. 193).

**2. \* Nitrile**  $C_5H_7N$  (S. 1468).

1) \* **Tetramethylencarbonsäurenitril**  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CN$  (S. 1468). *Darst.* Kleine Portionen (6 g) von  $\alpha$ -Cyan-tetramethylencarbonsäure (S. 681) werden über 160° erhitzt und schliesslich mehrmals destillirt (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* 75, 932). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 145° bis 149°. Giebt beim Verseifen Tetramethylencarbonsäure (S. 195).

2) **Allylacetonitril, Penten(1)-Nitril(5)**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CN$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 140°. D<sup>15</sup>: 1,1803. Unlöslich in Wasser (HENRY, *C.* 1898 II, 663).

3)  $\beta$ -*Aethylacrylsäurenitril*, *Penten(2)-Nitril(1)*  $CH_3.CH_2.CH:CH.CN$ . *B.* Aus dem Pentanol(2)-Nitril(1) (S. 813) durch Destilliren über  $P_2O_5$  (H., C. 1899 I, 194). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.  $D^{24}$ : 0,8239.  $Kp_{760}$ : 140°.

4) *Pentennitril*  $CH_3.CH:CH.CH_2.CN$  oder  $CH_3.CH_2.CH:CH.CN$ . *B.* Man erhitzt die Nitrilsäure  $C_5H_7O_2N$  aus Cyanessigsäure und Propionaldehyd (S. 681, Nr. 2, 2) auf 100° (STRASSMANN, M. 18, 734). — Betäubend riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 147—150°. Addirt Brom.

5)  $\beta\beta$ -*Dimethylacrylsäurenitril*, *2-Methyl-Buten(2)-Nitril(4)*  $(CH_3)_2C:CH.CN$ . *B.* Durch Einwirkung von  $P_2O_5$  auf  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1471) (HENRY, C. 1898 II, 662). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 140—142°.  $D^{14}$ : 0,8292. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

6)  $\alpha\beta$ -*Dimethylacrylsäurenitril*, *2-Methyl-Buten(2)-Nitril(1)*  $CH_3.CH:C(CH_3).CN$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäurenitril (S. 813) durch Wasserentziehung mittels  $P_2O_5$  oder  $PCl_5$  (H., C. 1899 I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.  $Kp_{767}$ : 124—125°.  $D^{24}$ : 0,8143.

3. \* *Nitrile*  $C_6H_9N$  (S. 1468).

2) *2-Methyl-Penten(2)-Nitril(5)*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CN$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Cyan-4-Methylpenten(?) -Säure (S. 681) über den Schmelzpunkt (BRAUN, M. 17, 221). — Flüssig.  $Kp$ : 166°.  $Kp_{20}$ : 65°. Nimmt direct Brom auf. Beim Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht Isocapro lacton (S. 227).

3)  $\beta$ -*Isopropylacrylsäurenitril*, *2-Methyl-Penten(3)-Nitril(5)*  $(CH_3)_2CH.CH:CH.CN$ . Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{754}$ : 154—155°.  $D^{16}$ : 0,8268. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton (HENRY, C. 1898 II, 662).

4)  $\alpha$ -*Aethyl- $\beta$ -Methylacrylsäurenitril*, *2-Aethyl-Buten(2)-Nitril(1)*  $CH_3.CH:C(C_2H_5).CN$ . *B.* Aus dem Diäthoxalsäurenitril (S. 813) durch Destillation über  $P_2O_5$ , sowie durch Einwirkung von  $PCl_5$  und darauf folgende Destillation des entstandenen Chlorproductes über trockenem Kali (H., C. 1899 I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $Kp$ : 143—145°.  $D^{22}$ : 0,8343.

5) *Trimethylacrylsäurenitril*, *2,3-Dimethyl-Buten(2)-Nitril(1)*  $(CH_3)_2C:C(CH_3).CN$ . *B.* Aus dem 2,3-Dimethylbutanol(2)-Nitril(1) (S. 813) durch Destilliren über  $P_2O_5$ , sowie aus dem bei der Einwirkung von  $PCl_5$  intermediär entstehenden  $CN.C(CH_3)_2.Cl.CH(CH_3)_2$  durch Destillation über Kali (H., C. 1899 I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $D^{18}$ : 0,8447.  $Kp_{760}$ : 155—157°.

6) *Cyclopentancarbonsäurenitril*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.CN \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus Jodecyclopentan (S. 57) und KCN bei 200° (GÄRTNER, A. 275, 335). — Flüssig.  $Kp$ : 170—171°.

3a.  $\beta\gamma$ -*Isoheptennitril*, *2-Methyl-Hexen(3)-Nitril(6)*  $C_7H_{11}N = (CH_3)_2CH.CH:CH.CN$ . *B.* Aus dem 2-Cyan-5-Methylhexen(?) -Säure(1) (S. 681) durch Erhitzen auf 100° (STRASSMANN, M. 18, 726). — Wasserhelle Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 80°.  $Kp$ : 175°. Liefert ein Dibromid. Wird durch Kochen mit Kalilauge zu  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure (S. 199) verseift; daneben entsteht  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure (S. 229). Durch kalte, conc. Salzsäure entsteht  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure und Isoheptolacton (Hptw. Bd. I, S. 573, Z. 28 v. u.).

4. \* *Nitrile*  $C_8H_{13}N$  (S. 1469).

2) *n-Amylacrylsäurenitril*, *Okten(2)-Nitril(1)*  $CH_3.(CH_2)_4CH:CH.CN$ . *B.* Durch Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Oenantholhydrocyanid (Hptw. Bd. I, S. 1472) (HENRY, C. 1898 II, 663). — Farblose, unangenehm schmeckende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 197—200°.  $D^{16}$ : 0,8318. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

5. \* *Nitrile*  $C_{10}H_{17}N$  (S. 1469).

2) *Citronellsäurenitril*, *2,6-Dimethyl-Okten(2)-Nitril(8)*  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CN$ . *B.* Beim Kochen von Citronellaloxim (Hptw. Bd. III, S. 475) mit Essigsäureanhydrid (SEMMLER, B. 26, 2255; TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 905). —  $Kp_{14}$ : 104—106° (T., SCH., B. 30, 35).  $Kp$ : 229—231° (WALLACH, A. 296, 124).  $D^{20}$ : 0,8645 (T., SCH.); 0,856 (W.).  $n_D^{20}$ : 1,4545 (T., SCH.); 1,4501 (W.).  $\alpha_D$  ( $l = 1$  dm,  $t = 12^\circ$ ): —6,243° (W.).

3) **Menthonitril**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CN}$ ? (Formel des Citronellensäurenitrils, vgl. WALLACH, *A.* 296, 120.) *B.* Aus l-Menthonoxim (Hptw. Bd. III, S. 479) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (W., *A.* 257, 157). Man trägt 45 g  $\text{PCl}_5$  in ein Gemisch aus 30 g Iso-l-Menthonoxim und 80 ccm  $\text{CHCl}_3$  ein, destilliert das  $\text{POCl}_3$  auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck ab und destilliert dann über freiem Feuer (W., *A.* 278, 309). — Flüssig. Kp: 225–226°.  $D^{20}$ : 0,8360.  $n_D^{20}$ : 1,44456.  $\alpha_D$  ( $l = 1$  dm,  $t = 12^\circ$ ) — 11,493°. In den physikalischen Eigenschaften abweichend von Citronellensäurenitril (s. S. 809, Nr. 5, 2).

4)  **$\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutyrylsäurenitril, 2,6-Dimethyl-3-Cyan-Hepten (3)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CN}).\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Thl. 2,6-Dimethyl-3-Methyloxim-Hepten (3) (S. 491) mit 4 Thl. Essigsäureanhydrid (KOH, *M.* 17, 140). Aus dem Oxim des Valeraldols (S. 492) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid (K., *M.* 18, 194). — Flüssig. Kp<sub>19</sub>: 100°.

### C. \* Nitrile der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ (S. 1469).

**Diallylacetonitril, 4-Cyan-Heptadien (1,6)**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CN}$ . *B.* Beim Destillieren von Diallylacetamid (S. 707) mit wenig überschüssigem  $\text{P}_2\text{O}_5$  (OBERREIT, *B.* 29, 2006). — Süß schmeckendes Oel. Kp: 186–188°. Bei der Reduction mit Natrium (+ Alkohol) entsteht Diallylthylamin (S. 622).

### Nitrile $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ .

1) **Camphocensäurenitril**  $\text{C}_9\text{H}_{13}.\text{CN}$ . *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenyloxim (S. 556), oder beim Erhitzen des Oxims mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1,18) oder Salzsäure (JAGELKI, *E.* 32, 1505; BLAISE, BLANC, *C. r.* 129, 888, *Bl.* [3] 23, 174). Wasserklares, süßlich riechendes Oel. Kp<sub>15</sub>: 95–100° (J.). Kp: 220–230° (B., B.). Durch Reduction mit Natrium in Alkohol entstehen zwei isomere „Camphocenammine“  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$  (S. 623, Nr. 4 u. 5). Bei der Verseifung mit alkalischem Kali entsteht Camphocensäure (S. 213) und eine isomere, flüssige Säure. — Brom und Kaliumpermanganat werden durch das Nitril schnell entfärbt.

2) **Isolauronolsäurenitril**  $\text{C}_9\text{H}_{13}.\text{CN}$ . *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des Amids aus dem Chlorid (S. 212) durch Einwirkung von Ammoniak (BLANC, *C. r.* 124, 1363; *A. ch.* [7] 18, 237). — *Darst.* Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf das Amid (S. 708). — Farblose, bewegliche, durchdringend campherartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 205°.  $D^{15}$ : 0,9127. Unlöslich in Wasser. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydroisolauronamin  $\text{C}_9\text{H}_{15}.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  (B., *C. r.* 130, 38).

3) **Nitril**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ . *B.* Beim Kochen der beiden isomeren Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONBr}$  (welche aus Campheroxim [Hptw. Bd. III, S. 499] durch folgeweise Behandlung mit  $\text{KBrO}$  und conc. Schwefelsäure entstehen) mit Natronlauge ( $\frac{1}{2}$  Stunde). Dann wird mit Dampf abdestilliert und das Destillat ausgeäthert (FORSTER, *Soc.* 75, 1148). — Farbloses Oel. Kp<sub>760</sub>: 198–199°.  $D^4$ : 0,9038. Liefert bei 30-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ein Amid  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$  (S. 708, Nr. 2b, 3).

4) **Nitril**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ . *B.* Beim Erhitzen von D-d-Fenchocampheronoxim (S. 556) mit verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, *C.* 1899 II, 1052). — Kp: 212–215°.

### \* Nitrile $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ (S. 1469).

1) \* **Campholensäurenitrile**. a) \*  **$\alpha$ -Campholensäurenitril (Campheroxim-anhydrid)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CN}$   
 $\text{CH}_3.\text{C}:\text{CH}$   
 $>\text{CH}_2$  (S. 1469). *B.* Je niedriger die Temperatur bei der Ein-

wirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim ist, um so mehr entsteht vom Nitril der  $\alpha$ -Säure (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 838). Bei kurzem Erwärmen von Campheroxim (Hptw. Bd. III, S. 499) mit Schwefelsäure von 20% (TIEMANN, *B.* 28, 1083). — *Darst.* Entsteht neben  $\alpha$ -Campholensäureamid (S. 708) und Dihydrocampholenacton (S. 250) bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1 Thl. Campheroxim mit 3–4 Thln. verdünnter Schwefelsäure von 25% (T., *B.* 29, 3007). Man versetzt das Product mit wenig Aether, verdunstet die ätherische Lösung und wäscht den Rückstand erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit warmer, verdünnter Kalilauge. —  $D^{20}$ : 0,9152.  $n_D^{20}$ : 1,46653 (T.). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von conc. Säuren erst in das  $\beta$ -Nitril (s. u.) und dann in Isoaminocampher übergeführt. Beim Ein-

leiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung entstehen  $\alpha$ -Campholensäureäthylester (S. 213) und Isoaminocampher. Wird von alkoholischem Kali viel langsamer in das Amid, als das Nitril der inactiven Säure umgewandelt.

\*  $\alpha$ -Campholenamidoxim  $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}.C:(N.OH).NH_2$  (S. 1469, Z. 19 v. o.).  
B. Bei mehrtägigem Erhitzen von  $\alpha$ -Campholensäurenitril mit wässriger  $NH_3O$ -Lösung (GOLDSCHMIDT, ZÜRREER, B. 17, 2070; TIEMANN, B. 29, 3008). — Nadeln. — Hydrochlorid: Schmelzpt.: 181° (T.).

b)  $\beta$ -Campholensäurenitril  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \text{CH.CH}_2.CN \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ CH_3 \end{array}$ . B. Beim Behandeln des  $\alpha$ -Nitrils mit conc. Mineralsäuren (Jodwasserstoffsäure) (T., B. 28, 2167). — Darst. Durch 2–3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Campheroxim mit 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (T., B. 28, 1083; 30, 243). Man verdünnt das Product mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den mit Natronlauge von 20% und dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen, ätherischen Auszug, kocht den Rückstand mit trockenem Silberacetat auf und reinigt das erhaltene Nitril durch Destilliren. — Kp: gegen 225°.  $D^{20}$ : 0,90935.  $n_D^{20}$ : 1,47047. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei stärkerer Einwirkung von conc. Mineralsäuren entsteht Isoaminocampher (Hptw. Bd. III. S. 496).

2) \* Fencholensäurenitril (S. 1469). Das nach WALLACH aus Fenchonoxim (Hptw. Bd. III, S. 506) bereitete Nitril ist ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäurenitril (vgl. S. 214) (COCKBURN, Soc. 75, 501).

a)  $\alpha$ -Fencholennitril. Darst. Aus dem entsprechenden Amid (S. 709) durch Erwärmen mit  $P_2O_5$  auf 60° (C., Soc. 75, 505). — Flüssig. Kp: 211–212°.  $D^{15,5}$ : 0,9136.  $[\alpha]_D^{20} = +23,98^\circ$  in Alkohol. Wird leicht zum Amid, aber nur schwer zur Säure verseift.

b)  $\beta$ -Fencholennitril. Darst. Rein dargestellt aus dem entsprechenden Amid mit  $P_2O_5$  bei 60° (C.). — Klare, farblose Flüssigkeit. Kp: 217–219°.  $D^{15,5}$ : 0,9203.  $[\alpha]_D^{20} = +43,66^\circ$  in Alkohol.

3) Geraniumsäurenitril  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.C(CH_3).CH.CN$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Citraloxim (Hptw. Bd. III, S. 507) mit 2,5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2717; BARBIER, Bl. [3] 9, 804). — Oel.  $Kp_{10}$ : 110° (T., S.).  $Kp_{15}$ : 138° bis 140° (B.).  $D^{20}$ : 0,8709.  $n_D^{20}$ : 1,4759. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Geraniumsäure (S. 214), Methylheptenol (S. 84) und Methylheptenon (S. 518). Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure von 70% in ein Hydrat und dann in Isogeraniumsäurenitril (s. u.) über. — Hydrat  $C_{10}H_{16}N + H_2O$ . B. Beim Behandeln von Geraniumsäurenitril mit conc. Schwefelsäure (B., BOUVEAULT, Bl. [3] 15, 1002). Syrup.  $Kp_{10}$ : 152°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 66% auf 100° entsteht Isogeraniumsäurenitril.

4) Isogeraniumsäurenitril,  $(CH_3)_2C < \begin{array}{l} C(CN)=C(CH_3) \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{array}$ . B. Beim Schütteln von Geraniumsäurenitril mit Schwefelsäure von 70% (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2727; T., SCHMIDT, B. 31, 886; D.R.P. 75062; Frdl. III, 891). Ist manchmal verunreinigt durch eine höher siedende Substanz  $C_{10}H_{17}NO$  (s. u.), die durch Destilliren abgetrennt wird (T., SCH.). — Oel.  $Kp_{11}$ : 87–88°.  $D^{20}$ : 0,9208.  $n_D^{20}$ : 1,4734 (T., SCH.).  $Kp_{10}$ : 97° (BARBIER, BOUVEAULT, Bl. [3] 15, 1002). Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht die Verbindung  $C_{10}H_{17}ON$  (s. u.). Bei der Oxidation durch Chromsäure entstehen  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure (S. 295),  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure (S. 302) und wenig Aceton, HCN und die Verbindung  $C_{10}H_{17}ON$  (B., B.). Lässt sich erst bei tagelangem Erhitzen mit wasserhaltigem Kali auf 150° zu einem Amid (vgl. S. 709) verseifen.

Verbindung  $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C < \begin{array}{l} CH(CN).C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$  (?). B. Neben Isogeraniumsäurenitril bei der Darstellung desselben aus Geraniumsäurenitril. Findet sich in den Fractionen  $Kp_{10}$ : 95–130° und scheidet sich in der Kälte ab (TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 887). Beim Erwärmen von Isogeraniumsäurenitril mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration (BARBIER, BOUVEAULT, Bl. [3] 15, 1003). — Weisse Blättchen aus Ligroin. Schmelzpt.: 115° (B., B.); 118° (T., SCHM.).  $Kp_{10}$ : 135° (B., B.). Addirt kein Brom und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali quantitativ in Isogeraniumsäurenitril verwandelt.

5) Pulegensäurenitril  $CH_2:C(CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von 10 g Pulegensäureamid (S. 709) mit 30 g  $P_2O_5$  (WALLACH, A. 289, 351). — Flüssig. Kp: 218–220°.  $D$ : 0,8935.  $n_D^{22}$ : 1,47047. Bei der Reduction mit Natrium und Holzgeist entsteht eine Base, die ein bei 97–99° schmelzendes Carbamid liefert.

C $\alpha$ . Nitril einer Säure C $_n$ H $_{2n-6}$ O $_2$ .

**2,6-Dimethyldekantrien(2,6,8)-Nitril(10), Citrylidenacetonitril** C $_{12}$ H $_{17}$ N = (CH $_3$ ) $_2$ C:CH.CH $_2$ .CH $_2$ .C(CH $_3$ ) $_2$ :CH.CH:CH.CN. *B.* 65 g Cyanessigsäure (S. 677), 100 g Citral (Hptw. Bd. III, S. 506) und 52 g Pyridin werden auf 100—105° erhitzt (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 413). — Pseudojononähnlich riechendes Oel. Kp $_{25}$ : 152—155°. Polymerisiert sich bei der Destillation.

D. \*Nitrile der Säuren C $_n$ H $_{2n}$ O $_3$  (S. 1469—1472).

**2. \*Glykolsäurenitril** C $_2$ H $_3$ ON = OH.CH $_2$ .CN (S. 1469). Erstarrt bei -72° (HENRY, *J.* 1890, 525). Mol. Verbrennungswärme: 257,1 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 128, 961). Ammoniak erzeugt Amino-, Imino- und Nitrilo-Acetonitril (S. 804).

**3. \*Milchsäurenitrile** C $_3$ H $_5$ ON (S. 1470—1471).

1) \* $\alpha$ -Aethylidenmilchsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin, Propanol(2)-Nitril(1) CH $_3$ .CH(OH).CN (S. 1470). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Mol. Verbrennungswärme: 421,15 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 128, 961).

Aethyläthermilchsäurenitril C $_5$ H $_9$ ON = CH $_3$ .CH(O.C $_2$ H $_5$ ).CN. *B.* 1,5 L. Aether werden mit 100 g Chlorcyan (S. 799) versetzt und ca.  $\frac{1}{2}$  Jahr lang der Einwirkung der Sonne ausgesetzt (COLSON, *Bl.* [3] 13, 233; *A. ch.* [7] 12, 234). Durch Einwirkung von PCl $_5$  auf Milchsäureamid (S. 753) (C.). — Flüssig. Kp $_{765}$ : 131°. D $^0$ : 0,894. D $^{12}$ : 0,882. D $^{22}$ : 0,864. Miscbar mit Aether, Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Wasser. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 145° — selbst bei Gegenwart von Silberacetat — nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht das Amid CH $_3$ .CH(O.C $_2$ H $_5$ ).CO.NH $_2$ . Dasselbe Amid entsteht beim Einleiten von Salzsäure in ein abgekühltes Gemisch aus dem Nitril und 3—4 Mol.-Gew. Eisessig (C., *Bl.* [3] 17, 58).

Isomeres Aethyläthermilchsäurenitril. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Aether ohne Einwirkung von Sonnenlicht (C., *A. ch.* [7] 12, 237). — Flüssig. Kp $_{660}$ : 129—130°. D $^{12}$ : 0,87. Miscbar mit Wasser.

Essigmilchsäurenitril C $_5$ H $_9$ O $_2$ N = CH $_3$ .CH(O.C $_2$ H $_5$ O).CN. *B.* Aus Milchsäurenitril (s. o.) und Acetylchlorid (HENRY, *B.* 24 Ref., 72; COLSON, *Bl.* [3] 13, 235; *A. ch.* [7] 12, 241). — Flüssig. Wird bei -75° fest. Kp $_{760}$ : 167°. D $^0$ : 1,052. D $^{14}$ : 1,032. Löslich in 25 Thn. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch AgNO $_3$  nicht gefällt, beim Erhitzen mit Alkalien oder Silberacetat oder mit Wasser (auf 140°) in Aldehyd, Essigsäure und Blausäure gespalten. Verbindet sich direct mit Salzsäure; das Chlorhydrat C $_5$ H $_9$ O $_2$ N.HCl wird von kaltem Wasser in NH $_4$ Cl und Diacetyldiacetamid (S. 753) zerlegt.

Propionmilchsäurenitril C $_6$ H $_9$ O $_2$ N = CH $_3$ .CH(O.C $_3$ H $_7$ O).CN. *B.* Durch Einwirkung von Propionsäurechlorid (S. 164) auf Milchsäurenitril (COLSON, *A. ch.* [7] 12, 243). — Flüssig. Kp $_{760}$ : 181—182°. D $^0$ : 1,022. D $^{18}$ : 1,004. Löslich in 30 Thn. Wasser.

**4. \*Nitrile der Säuren** C $_4$ H $_8$ O $_3$  (S. 1471).

1)  $\alpha$ -Oxy-*n*-Buttersäurenitril ( $\alpha$ -Cyanpropylalkohol, Propionaldehydcyanhydrin) C $_4$ H $_7$ ON = CN.CH(OH).CH $_2$ .CH $_3$ . *B.* Durch Addition von HCN an Propanal (S. 479) (HENRY, *C.* 1898 I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von süßlich bitterem Geschmack. Unlöslich in CS $_2$ , löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. D $^{11}$ : 1,0238. Zerfällt beim Erhitzen wieder.

Acetat C $_6$ H $_9$ O $_3$ N = CN.CH(O.C $_2$ H $_5$ O).C $_2$ H $_5$ . *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propionaldehydcyanhydrin (COLSON, *A. ch.* [7] 12, 244; HENRY, *C.* 1898 I, 984). — Flüssig. Kp $_{764}$ : 183°. D $^0$ : 1,019. D $^{12}$ : 1,006. D $^{12}$ : 1,0027 (H., *J.* 1890, 667).

2)  $\beta$ -Oxy-*n*-Buttersäurenitril C $_4$ H $_7$ ON = CN.CH $_2$ .CH(OH).CH $_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Cyankalium auf Propylenmonobromhydrin (oder -jodhydrin) (H., *C.* 1898 I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und süßlichem Geschmack. Kp $_{757}$ : 220—221°. Kp $_{25}$ : 123—125°. D $^0$ : 1,0134.

Acetat C $_6$ H $_9$ O $_3$ N = CN.CH $_2$ .CH(O.C $_2$ H $_5$ O).CH $_3$ . *B.* Aus dem Oxynitril mit Essigsäureanhydrin und Acetylchlorid (H., *C.* 1898 I, 984). — Flüssig. Kp $_{765}$ : 210°. D: 1,0253 (H., *J.* 1890, 667).

\* $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäurenitril C $_4$ H $_7$ ONCl = CN.CH $_2$ .CH(OH).CH $_2$ Cl (S. 1471, Z. 15—12 v. u.) (vgl. LESPIEAU, *C. r.* 129, 225). *Darst.* 150 g Epichlorhydrin (S. 114)

werden mit 70 g CNH auf 60° (im Rohr) erhitzt (L., C. r. 127, 965). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp<sub>2</sub>: 110—111°. Kp<sub>15—20</sub>: 140°. Löslich in Wasser.

3) *γ-Oxy-n-Buttersäurenitril (γ-Cyanpropylalkohol)* C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON = CN.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH. *B.* Aus Trimethylenjodhydrin (S. 79) und Cynalkol oder aus *γ*-Chlorbutyronitril (S. 805), durch Verwandlung in das Acetat CN.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> und Verseifung des letzteren mit pulverisierem Aetzkali (HENRY, C. 1898 I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von scharfem, beiessendem Geschmack und schwachem Geruch. Kp<sub>765</sub>: 238—240°. Kp<sub>66</sub>: 150—151°. Kp<sub>30</sub>: 140°. D<sup>20</sup>: 1,0290. Unlöslich in CS<sub>2</sub>, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Wird im Gegensatz zu den Stellungsisomeren, welche mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nitrile C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N geben, beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vollständig verkohlt (H., C. 1898 II, 662).

*γ-Methoxybutyronitril* C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON = CN.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Methyl-3-Chlorpropyläther (S. 110) und KCN in wenig Methylalkohol, durch 2—3-stdg. Schütteln bei 100—120° (SCHLICK, B. 32, 948). — Wasserhelles Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch. Kp: 172—175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

*γ-Aethoxybutyronitril* C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON = CN.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Flüssig. Kp: 185° (HENRY, C. 1898 I, 984).

*γ-Acetoxybutyronitril* C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = CN.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus CH<sub>3</sub>J.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CN und Kaliumacetat (H., J. 1890, 667). — Kp: 237° (H., C. 1898 I, 984). D: 1,0578.

### 5. \* Nitrile C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON (S. 1471—1472).

1) *α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitril, 2-Methylbutanol(2)-Nitril(1)* C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.C(CH<sub>3</sub>,OH).CN (S. 1471). *B.* Aus Methyläthylketon (S. 507) durch Addition von HCN (HENRY, C. 1899 I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Kp<sub>762</sub>: 180°. D<sup>24</sup>: 0,9212. Dissociirt sich beim Vergasen theilweise.

Acetat C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Nitril (H., C. 1899 I, 194). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp<sub>764</sub>: 195°. D<sup>24</sup>: 0,9629.

2) *α-Oxyisovaleriansäurenitril, 2-Methylbutanol(3)-Nitril(4)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).CN (S. 1471). Acetat C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. *B.* *α*-Oxyisovalerionsäurenitril wird langsam mit Acetylchlorid versetzt und allmählich erhitzt (COLSON, A. ch. [7] 12, 245). — Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 192—193° (HENRY, C. 1898 II, 661). Kp<sub>737</sub>: 187°. Kp<sub>762</sub>: 189° (C.). D<sup>19</sup>: 0,9745 (H.). Sehr wenig löslich in Wasser.

3) *α-Oxy-n-Valeriansäurenitril, Pentanol(2)-Nitril(1)* CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CN (S. 1472). *B.* Bei der Addition von CNH an n-Butyraldehyd (Hptw. Bd. I, S. 943). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (HENRY, C. 1899 I, 194). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. D<sup>21</sup>: 0,9367. Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liefert Penten(2)-Nitril(1) (S. 809).

Acetat C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *α*-Oxyvaleriansäurenitril (H., C. 1899 I, 194). — Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp<sub>762</sub>: 194°. D<sup>21</sup>: 0,9696.

### 6. \* Nitrile C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON (S. 1472).

1) *α-Oxyisobutylessigsäurenitril, 2-Methylpentanol(4)-Nitril(5)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CN (S. 1472). Acetat C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 204°. D<sup>19</sup>: 0,960 (HENRY, C. 1898 II, 662).

2) *Diäthoxalsäurenitril, 3-Cyanpentanol(3)* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CN (S. 1472). *B.* Aus Diäthylketon (S. 509) durch Addition von CNH (H., C. 1899 I, 195). — Schwach gelbliche Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp: 184°. D<sup>22</sup>: 0,9326.

Acetat C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diäthylxalsäurenitril (H., C. 1899 I, 195). — Kp<sub>762</sub>: 212°. D<sup>22</sup>: 0,9612.

3) *2,3-Dimethylbutanol(2)-Nitril(1)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(CH<sub>3</sub>)(OH).CN. *B.* Durch Addition von HCN an Methylisopropylketon (S. 509) (H., C. 1899 I, 195). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Kp<sub>764</sub>: 182°. D<sup>18</sup>: 0,9249.

Acetat C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).CN. Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. Kp<sub>764</sub>: 212°. D<sup>18</sup>: 0,9750 (H., C. 1899 I, 195).

### 7. \* Nitrile C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON (S. 1472).

2) *2,2,3-Trimethyl-Butanol(3)-Nitril(4), Cyanhydrin des Pinakolins* (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.C(CH<sub>3</sub>)(OH).CN. *B.* Aus Pinakolin (S. 510), KCN und Salzsäure (CARLINFANTI, G. 27 II,

387). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 82—87°, bei 121° noch nicht flüchtig. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Liefert bei Verseifungsversuchen mit Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure und  $H_2O_2$  stets Pinakolin zurück.

### 8. \* Nitrile $C_8H_{15}ON$ (S. 1472).

1) \**α-Oxycaprylsäurenitril, Oktanol(2)-Nitril(1)*  $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CN$  (S. 1472). Acetat  $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3(CH_2)_5CH(C_2H_5O)CN$ . Farblose, bitter schmeckende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 245°.  $D^{19}$ : 0,9385 (HENRY, C. 1898 II, 662).

2) *2,2,4-Trimethyl-Pentanol(3)-Nitril(1)*  $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CN$ . Acetat  $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH.CH(O.C_2H_5O).C(CH_3)_2.CN$ . B. Bei 9-stdg. Erhitzen auf 120° von 2,2,4-Trimethylpentanol(3)-Oxim(1) (S. 492) mit Essigsäureanhydrid (FRANKE, M. 17, 695). — Flüssig.  $Kp_{16}$ : 112°.

### E. \* Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (S. 1472—1475).

#### (Vor I.) Glyoxylsäurenitril $C_2HON = CHO.CN$ .

Iminoformylcyanid  $C_2H_2N_2 = NH:CH.CN$ . B. Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488), verteilt in Aether, mit festem Aetznatron (NEF, A. 287, 337). — Sublimiert in flachen Rhomboëdern und Prismen. Schmelzp.: 87°.  $Kp$ : 120—125°. Sehr flüchtig. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether bei —5°. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entstehen Ammoniak, Ameisensäure und Formamidin (S. 633). Verdünnte Säuren oder Natronlauge spalten glatt in Ammoniak und Ameisensäure. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung in absolutem Aether fällt „Blausäuresesquichlorhydrat“ (vgl. S. 794) aus.

Aethyliminochlorformylcyanid  $C_4H_5N_2Cl = C_2H_5N:CCl.CN$ . B. Durch Erwärmen von Aethylisocyanid (S. 819) mit  $CCl_4$  (S. 799) auf 70° (N., A. 287, 304). — Stechend riechendes Oel.  $Kp$ : 126°.

Als Derivat eines Thioglyoxylsäurenitrils kann das Chrysean  $[CN.CH(SH)]_2NH$ , s. Hptw. Bd. I, S. 1288 u. Spl. I, S. 725, aufgefasst werden.

#### I. \* Brenztraubensäurenitril, Propanonitril $C_3H_5ON = CH_3.CO.CN$ (S. 1473).

\* Diacetyldicyanid  $CH_3.CO.C(C(CH_3)_2)CN$  (?) (BOUVEAULT, Bl. [3] 9, 576) (S. 1473).

B. Beim Erhitzen von absoluter Blausäure mit Essigsäureanhydrid auf 190° (NEF, A. 287, 348).

#### 2. \* Nitrile $C_4H_5ON$ (S. 1473—1474).

4) *Acetessigsäurenitril, Cyanaceton*  $CH_3.CO.CH_2.CN$ , s. Hptw. Bd. I, S. 993. Imid des Acetessigsäurenitrils  $CH_3.C(=NH).CH_2.CN$ , s. Diacetonitril, Hptw. Bd. I, S. 1454 u. Spl. dazu.

#### 3. \* Nitrile $C_5H_7ON$ (S. 1474).

3) \**Methylacetylacetonitril, 2-Methyl-Butanon(3)-Nitril(1)*  $CH_3.CO.CH(CH_3).CN$  (S. 1474). Acetopropionidnitril, *α*-Iminoäthylecyanäthyl  $C_5H_7N_2 = CH_3.C(=NH).CH(CH_3).CN$ . B. Beim Eintragen von 9 g Natrium in die Lösung von 12,3 g Acetonitril (S. 801) und 16,5 g Propionitril (S. 804) in der vierfachen Menge absoluten Aethers (MEYER, J. pr. [2] 52, 104). — Schmelzp.: 113°.

4) *Crotonaldehydnitril, Penten(2)-ol(4)-Nitril(5)*  $CH_3.CH:CH.CH(OH).CN$ . B. Aus Crotonaldehyd (S. 482) durch Behandeln der ätherischen Lösung bei —10° mit kleinen Portionen Cyankalium und Salzsäure (FITTIG, SCHAACK, A. 299, 34). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack.  $Kp_{15}$ : 132° bis 134°, unter theilweisem Zerfall in  $HCN$  und Crotonaldehyd (F., B. 29, 2583). Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol, unlöslich in  $CS_2$ , Ligroin und Wasser. Giebt in ätherischer Lösung mit conc. Salzsäure in der Kälte *α*-Oxypentensäure (S. 242), beim Kochen mit Salzsäure aber Lävulinsäure (S. 241).

#### 4. \* Nitrile $C_6H_9ON$ (S. 1474).

2) \**α-Propionylecyanäthyl, 2-Methyl-Pentanon(3)-Nitril(1)*  $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).CN$  (S. 1474). \* Dipropionitril, *α*-Iminopropylecyanäthyl  $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5.C(=NH).$

CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN (S. 1474). Liefert mit Diazobenzolchlorid + Natriumacetat eine bei 151° schmelzende Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>(?) (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 103).

\* Aminomethyläthylisoxazol (S. 1475) ist hier zu streichen; vgl. *Hptw. Bd. IV, S. 528 u. Spl. dazu*.

S. 1475, Z. 14 v. u. statt: „Bl. 51“ lies: „Bl. [β] 1“.

S. 1475, Z. 11 v. u. statt: „1549“ lies: „549“.

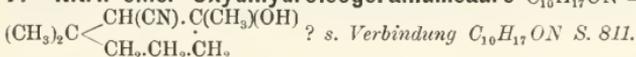
6. \* Nitrile C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON (S. 1475).

S. 1475, Z. 6 v. u. statt: „51“ lies: „[β] 1“.

S. 1475, Z. 6 v. u. statt: „Schmelzpt.“ lies: „Siedepunkt“.

2) \* Suberonhydrocyanid HO.C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.CN s. *Hptw. Bd. I, S. 1010 u. Spl. I, S. 517*.

7. \* Nitril einer Oxydihydroisogeraniumsäure C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON =



## F. \* Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>3</sub> (S. 1475—1476),

2. Nitrile C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>1</sub>

1) 1-Methyl-5-Cyan-Cyclopenten(1)-ol(5)  $\text{CH}_3\text{.C} \begin{matrix} \text{-----} \text{CH} \\ \text{C(OH)(CN).CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$ . B. Beim

Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure in die wässrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylcyclopentenon(5) (S. 522) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KCN (Looft, *B. 27*, 1540). — Nadeln. Schmelzpt.: 49°. K<sub>p300</sub>: 213°. K<sub>p760</sub>: 240° (unter geringer Zersetzung).

2) β-Methylpentachlor-R-Pentenoxycyanid C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>ON = C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)OH.CN. B. Aus β-Pentachlor-1-Methylcyclopentenon(3) (S. 523) durch KCN in alkoholischer Lösung (BERGMANN, FRANCKE, *A. 296*, 171). — Nadeln aus Benzin. Schmelzpt.: ea. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Benzin.

3. 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-Nitril(8) C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CN. B. Durch Einwirkung von Na-Aethylat auf das Isoxazol C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON aus 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-al(8) (S. 487) (LÉSER, *C. r.* 128, 372). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 123—124°. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Essigsäure Methylhexenamid (S. 707).

4. Nitrile C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON.

1) 2-Methyl-7-Cyan-Nonen(2)-on(6) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CN. B. Durch Aethylirung von 2-Methyl-Okten(2)-on(6)-Nitril(8) (s. o.) (L. *C. r.* 128, 372). — K<sub>p15</sub>: 140—141°.

2) Campholsäurecyanid C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O.CN. B. Aus 20 g Campholsäurechlorid (S. 204) und 1,5 g trockenem AgCN bei 100° (GUERRET, *A. ch.* [7] 4, 327). — Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: 33°. Kp: 227°. Wird von Kalilauge in HCN und Campholsäure zerlegt, ebenso beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° in Campholsäure, NH<sub>4</sub>Cl und CO.

## Fa. Nitril einer Säure C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>O<sub>3</sub>.

Isolauronolylcyanid C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON = C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>.CO.CN. B. Aus Isolauronolylchlorid (S. 212) und AgCN (BLANC, *C. r.* 124, 1363; *A. ch.* [7] 18, 236). — Bewegliche, durchdringend riechende Flüssigkeit. K<sub>p25</sub>: 120°. D<sub>15</sub>: 1,0007. Unlöslich in Wasser. Giebt beim Verseifen mit Kalilauge Kaliumisolauronolat. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht NH<sub>4</sub>Cl, Ameseinsäure und Isolauronolsäureäthylester.

## G. \* Nitrile der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>4</sub> (S. 1476).

Cyanhydrin des Isobutyraldols, 2,4,4-Trimethyl-Hexandiol(3,5)-Nitril(6) C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(OH).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH(OH).CN. B. Bei der Einwirkung einer conc.

wässrigen KCN-Lösung auf Isobutyraldehyd (S. 480) (KOH, *M.* 19, 520). — Monoklin-holoëdrische Tafeln (MUNTEANU-MURGOCI, *C.* 1899 II, 414). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. Mit Kalilauge zerfällt das Nitril unter Abspaltung von HCN in Isobuttersäure und Trimethylpentandiol (S. 91). Durch Säuren wird es leicht verseift unter Bildung des Anhydrids der 2,4,4-Trimethylhexandiol(3,5)-Säure(6) (S. 274).

## H. \*Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (S. 1476—1479).

### b) \*Nitrile der zweibasischen Säuren (S. 1476—1479).

*Dialkylirte Malonitrile* entstehen durch Behandeln dialkylierter Cyanessigsäureamide mit  $P_2O_5$ :  $(CH_3)_2C(CN).CO.NH_2 = (CH_3)_2C(CN)_2 + H_2O$  (ERRERA, BERTÉ, *G.* 26 II, 220).

*Physiologische und toxische Wirkung* der normalen Dinitrile: HEYMANS, MASVIN, *C.* 1897 I, 1240.

**I. \*Oxalsäurenitril, Cyan  $(CN)_2$**  (S. 1476—1478). *B.* Durch Erhitzen von Phospham  $PN_2H$  mit getrocknetem, neutralem Kaliumoxalat auf Dunkelrothgluth:  $PN_2H + C_2O_4K_2 = PO_2K_2H + C_2N_2$  (VIDAL, D.R.P. 95 340; *C.* 1898 I, 542). — Wässrige Cyanlösung, im Rohr auf 100° erhitzt, enthält Oxalsäure, „Azulmsäure“, HCN, Harnstoff,  $CO_2$  und  $NH_3$  (ZETTEL, *M.* 14, 224). Wässrige Kalilösung von 10%, mit Cyan gesättigt, hält bald Azulmsäure, KCN, KCNO,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , aber keine Oxalsäure (Z.). Beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat entsteht Carbohydrazimin  $C_2H_4N_6$  (HPTW. Bd. IV, S. 1330 u. Spl. dazu). Beim Einleiten von Cyan in Natriumäthylat entstehen NaCN,  $Na_2CO_3$  und Oximinodiäthyläther (HPTW. Bd. I, S. 1490) (NEF, *A.* 287, 323). Beim Einleiten von Cyan in eine Lösung von KCN in wässrigem Alkohol entsteht Cyaniminokohlensäureäther (Spl. zu Bd. I, S. 1490) neben wenig Oximinodiäthyläther. Cyan vereinigt sich mit Natriummalonsäure- und Natriumacetessigsäure-Aethylester (W. TRAUBE, *B.* 31, 191). Ueber die Anlagerung von Cyan an Acetessigester und Acetylaceton vgl.: W. TR., *B.* 31, 2938. — Verbindung mit Kupferchlorür  $(CN)_2 + Cu_2Cl_2$ . Hellgelbe Krystalle (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786).

**2. \*Malonsäurenitril, Methylencyanid, Propandinitril  $C_3H_2N_2 = CH_2(CN)_2$**  (S. 1478). *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Cyanacetamid (S. 701) mit 1 Thl.  $PCl_5$  im Vacuum auf 100° und destillirt dann (HESSE, *Am.* 18, 726). —  $Kp_{11}$ : 99°.  $Kp_{20}$ : 109°. Löslich in 7,5 Thln. Wasser, in 2,5 Thln. Alkohol, 5 Thln. Aether, 10 Thln.  $CHCl_3$  und in 15 Thln. Benzol (HESSE). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. — Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Gemenge der Salze  $Ag_2C_3HN_2$  und  $Ag_2C_3N_2$ . Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Natrium und wenig Alkohol entsteht ein Gemenge von  $Na_2C_3HN_2$  und  $Na_2C_3N_2$ . Aus Malonsäurenitril, Natriumäthylat und Chlorameisensäureester entsteht das Natriumsalz des Dicyanessigsäureesters (S. 678). Liefert mit Hydrazinhydrat 3,5-Diaminopyrazol (HPTW. Bd. IV, S. 1238).  $NH_3O$  erzeugt Cyanäthenylamidoxim und Malonendiamidoxim (Spl. zu Bd. I, S. 1486). Mit Chloreyan und Natriumäthylat entsteht Cyanoform (S. 819), mit Diazobenzol Mesoxalsäurenitrilphenylhydrazon (HPTW. Bd. IV, S. 720). Mit Nitrosodimethylanilin condensirt sich Malonsäurenitril schon ohne Alkalizusatz (SACHS, *B.* 33, 961). —  $Na_2C_3HN_2$  (im Vacuum über  $H_2SO_4$ ). *B.* Aus 1 g Malonitril und 0,33 g Natrium, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, *B.* 29, 1171). Krystalle.

Brommalonsäurenitril  $C_3HN_2Br = CHBr(CN)_2$ . *B.* Beim Versetzen von 10 g Malonsäurenitril, gelöst in wenig Wasser, mit 24,8 g Brom (HESSE, *Am.* 18, 728). Man erwärmt schliesslich. — Schmelzp.: 65—66°.

Dibrommalonsäurenitril  $C_3Br_2N_2 = CBr_2(CN)_2$ . *B.* Aus Malonsäurenitril, gelöst in Wasser, mit 4 At. Brom (H., *Am.* 18, 729). — Schmelzp.: 123,5—124°.

### 3. \*Nitrile $C_3H_4(CN)_2$ (S. 1478—1479).

1) \*Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid, Butandinitril  $NC.CH_2.CH_2.CN$  (S. 1478—1479). Löslichkeit in Wasser, Alkohol und verdünntem Alkohol: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* 27, 95. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 274; BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Verbindet sich mit Formaldehyd, in Gegenwart von Essigsäure und wenig Vitriolöl, zu Methylendiuscinimid (S. 771), mit Benzaldehyd, in Gegenwart von Natriumäthylat, zu Benzalcyanpropionsäureamid (HPTW. Bd. II, S. 1867) und mit Anisaldehyd zu p-Methoxybenzalsuccinamid (HPTW. Bd. II, S. 1964). — Verbindung mit Kupferchlorür  $(CH_2)_2CN_2Cu_2Cl_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786).

\* **Succinaminsäurenitril**  $NH_2.CO.CH_2.CH_2.CN$  (S. 1479) vgl. *3-Cyanpropionamid Hptw. Bd. I, S. 1245 u. Spl. I, S. 703.*

**4. \* Nitrile**  $C_5H_8N_2$  (S. 1479).

2) \* **Brenzweinsäurenitril, Methylbutandinitril(4)**  $CH_3.CH(CN).CH_2.CN$  (S. 1479). B. Entsteht neben  $\beta$ -Aethoxybuttersäurenitril (S. 808) bei 6—7-stdg. Erhitzen auf 100°, unter beständigem Umrühren, von 200 g Allyljodid (S. 56) mit 150 g gepulvertem KCN und 200 g absolutem Alkohol (EULER, B. 28, 2953). Man lässt unter Umrühren erkalten, verdunstet den Alkohol aus der filtrirten Lösung und destillirt im Vacuum. —  $Kp_{20}$ : 130—140°.

3) \* **Aethylmalonsäurenitril, 2-Cyan-Butannitril(1)**  $C_2H_5.CH(CN)_2$  (S. 1479). B. Cyanbutyramid (S. 704) wird mit Phosphorpentachlorid bei 26 mm Druck erhitzt und destillirt (HESSLER, Am. 22, 185). — Oel.  $Kp_{20}$ : 90—91°.  $Kp_{746}$ : 200°. Schwer löslich in Wasser. —  $C_5H_5N_2Na = C_2H_5.C(CN):C:N.Na$ . Sehr zersetzlich. —  $C_5H_5N_2Ag$ . Sehr zersetzlich. Spaltet schon bei 0° Silbercyanid ab.

4) **Dimethylmalonsäurenitril, 2,2-Dimethylpropandinitril**  $(CH_3)_2C(CN)_2$ . B. Beim Erhitzen von Cyanisobutyramid (S. 704) mit 1 Mol.-Gew.  $P_2O_5$  auf 170° (ERRERA, BERTÈ, G. 26 II, 224). Aus dem Di-Silber- oder Di-Natrium-Salz des Malonsäurenitrils (s. o.) mit  $CH_3J$  (HESSE, Am. 18, 732, 738). — Krystalle (aus Ligroïn). Riecht campherartig. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln. Schmelzpunkt: 31—32°.  $Kp$ : 169,5° (i. D.).  $Kp_{22}$ : 62—66°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

**6. \* Nitrile**  $C_7H_{10}N_2$  (S. 1479).

2) **Diäthylmalonsäurenitril, 3,3-Dicyanpentan**  $(C_2H_5)_2C(CN)_2$ . B. Beim Erhitzen von Cyandiäthylacetamid (S. 704) mit  $P_2O_5$  auf 170° (ERRERA, BERTÈ, G. 26 II, 223). Aus dem Di-Silber- oder Di-Natrium-Salz des Malonsäurenitrils (s. o.) und  $C_2H_5J$  (HESSE, Am. 18, 731, 739). — Schmelzpt.: 44—45°. Sehr flüchtig.  $Kp$ : 195—195,5° (i. D.).  $Kp_{24}$ : 91—93° (H.). Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Cyandiäthylacetamid.

**6a. Tetramethyläthylencyanid, 2,2,3,3-Tetramethylbutandinitril**  $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C(CN).C(CH_3)_2.CN$ . B. Beim Erhitzen von Azoisobuttersäurenitril (S. 806) mit Wasser fast bis zum Sieden (THEILE, HEUSER, A. 290, 39):  $C_8H_{12}N_4 = C_8H_{12}N_2 + N_2$ . — Lange, glänzende Blätter und Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 169°. Sehr flüchtig.

**6b. Nitrile**  $C_9H_{14}N_2$ .

1) **Azelainsäurenitril, Nonandinitril**  $CN.(CH_2)_7.CN$ . Darst. Durch Einwirkung von 2 Thln.  $PCl_5$  auf 1 Thl. des fein gepulverten Amids (S. 776) (SOLONINA, Ж. 29, 410; G. 1897 II, 848). — Dickes Oel.  $Kp_{19-20}$ : 195—196°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei Erhitzen mit KHO und HCl langsam, aber quantitativ in Azelainsäure (S. 308) überführbar.

2) **Dipropylmalonsäurenitril, 4,4-Dicyanheptan**  $(C_3H_7)_2C(CN)_2$ . B. Beim Erhitzen von Cyandipropylacetamid (S. 705) mit  $P_2O_5$  auf 170° (ERRERA, BERTÈ, G. 26 II, 222). — Dicke Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 46—47°.  $Kp$ : 223,5° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Dipropylacetamid (S. 705) und 4<sup>1</sup>-Amino-4-Methylheptan (S. 613).

**I. \* Nitrile der Säuren**  $C_nH_{2n-4}O_4$  (S. 1479—1480).

\* **Halbnitrile der Säuren**  $C_5H_6O_4$  (S. 1479).

Cyantrimethylencarbonsäureamid  $C_5H_6ON_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C(CN).CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Schütteln des entsprechenden Esters (S. 680) mit starkem Ammoniak (CARPENTER, PERKIN, Soc. 75, 926). — Weisse, glänzende Nadeln. Schmelzpt.: 160°.

**Cyanacetylacetone**  $CN.CH(COCH_3)_2$  s. S. 531.

### K. \* Nitrile der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff (S. 1480).

**Allylalkoholdicyanid, Dicyanpropylalkohol, Nitril der Methylolbutandisäure**  
 $C_6H_6ON_2 = CH_2(CN).CH(CN).CH_2.OH$  s. *Hptw. Bd. I, S. 246.*

**Diacetobrenztraubensäurenitril**  $C_7H_7O_3N = (CH_3.CO)_2CH.CO.CN$ .

**Monimid, Cyaniminomethyl-Acetylaceton**  $C_7H_7O_2N_2 = (CH_3.CO)_2CH.C:(NH).CN$   
*B.* Durch Einleiten von Cyan in alkoholische Acetylacetonlösung (S. 530) bei 0°, in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, *B. 31, 2944*). — Blättchen aus Alkohol. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 129—131°, unter Braunfärbung. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leichter in heissem Benzol. Wird von NaOH in HCN und Cyanacetylaceton (S. 531) zerlegt, von einer Lösung von wenig Natrium in Alkohol in eine isomere Verbindung ( $\alpha\beta$ -Diimido- $\gamma$ -Diacetyltrimethylen?) übergeführt. Vereintigt sich bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Alkohol mit Acetylaceton zu  $\alpha\alpha$ -Tetraacetyl- $\beta\beta$ -Diiminobutan (S. 546), mit Acetessigester zu Diimidodiacetylmethylcyclopentencarbonsäureester (S. 424).

### L. \* Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff (S. 1480—1482).

**I. \* Tetraacetyl-arabonsäurenitril**  $C_{13}H_{17}O_8N = CH_2(O.C_2H_5O).CH(O.C_2H_5O).CH(O.C_2H_5O).CH(O.C_2H_5O).CN$  (S. 1480). *Darst.* Aus l-Arabinosoxim (S. 565) durch Acetanhydrid und Natriumacetat bei kurzem Kochen. Scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus (WOHL, *B. 32, 3667*). — Krystalle aus Wasser. Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit  $Ag_2O$  in Gegenwart von wenig Ammoniak l-Triacetylerythrose (S. 563), in Gegenwart von viel Ammoniak l-Erythrosediacetamid (S. 563).

**Ia. Rhamnonsäurenitril**  $C_6H_{11}O_4N = CH_3.(CH.OH)_4.CN$ .

**Tetraacetylderivat**  $C_{14}H_{19}O_8N = CH_3.(CH.O.C_2H_5O)_4.CN$ . *B.* Aus Rhamnoseoxim (S. 105), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (E. FISCHER, *B. 29, 1580*). — Krystalle (aus Alkohol von 70°/o). Schmelzp.: 69—70°. Recht leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroin. Mit ammoniakalischer  $Ag_2O$ -Lösung entsteht Methyltetrosediacetamid (S. 564). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Methyltetrose (S. 563).

**Ib. Nitrile**  $C_4H_4O_2N_2$ .

1) **Traubensäurenitril**  $(OH)_2C_2H_2(CN)_2$ . *B.* Entsteht neben Mesoweinsäurenitril (s. u.) aus Glyoxal (S. 485) und HCN (POLLAK, *M. 15, 480*). Isolirt als Diacetylderivat.

Diacetylderivat  $C_8H_8O_4N_2 = C_2H_3O_2.CH.CN$

Glänzende Nadeln (aus Aether).  
 $C_2H_3O_2.CH.CN$   
 Monokline (LANG, *M. 15, 482*) Tafeln und Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 97—98° (corr.). Verseifung mit Salzsäure liefert Traubensäure.

2) **Mesoweinsäurenitril**  $(OH)_2C_2H_2(CN)_2$ . *B.* Entsteht neben Traubensäurenitril bei 1-stdg. Erhitzen auf 85° von alkoholischer Glyoxallösung von 25°/o mit einer Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (etwa 0,35 g CNH in 1 ccm) (POLLAK, *M. 15, 471*). — Glänzende, monokline (STENGEL, *M. 15, 473*) Tafeln und Säulen (aus Aether). Dünne Blättchen. Schmelzp.: 131° (corr.), unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in  $CHCl_3$  und Fuselöl, fast unlöslich in  $CS_2$ . Verseifung mit Salzsäure liefert Mesoweinsäure.

Diacetylderivat  $C_8H_8O_4N_2 = C_4H_2N_2O_2(C_2H_3O)_2$ . Glänzende, trimetrische (LANG, *M. 15, 476*) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 75—77° (corr.).

**2. \* Nitrile**  $C_6H_6O_2N_2$  (S. 1480—1481).

2) **\* Diacetyldicyanhydrin**  $CH_3.C(OH)(CN).C(OH)(CN).CH_3$  (S. 1480). Dibromderivat, Dicyanhydrin des Dibromdiacetyls (S. 530)  $C_6H_6O_2N_2Br_2 = CH_2Br.C(OH)(CN).C(OH)(CN).CH_2Br$ . Stark glänzende, feine Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 177°, unter Zersetzung (KELLER, MAAS, *C. 1898 I, 24*).

**3a. Trimethyldioxyglutarsäurenitril**  $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(OH)(CN).CH(CH_3).C(CH_3)(OH).CN$ . *B.* Beim Eintropfen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,19) in

ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. 3-Methylpentandion(2,4) (S. 533) und 2 Mol.-Gew. KCN, gelöst in wenig Wasser (ZELINSKY, TCHUGAJEW, B. 28, 2940). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124—125° (unter geringer Zersetzung).

**4. \*Cyanoforn, Methinricarbonsäurenitril**  $C_4H_3N_3 = CH(CN)_3$  (S. 1481) =  $C(CN)_2$ :C:NH (HANTZSCH, OSSWALD, B. 32, 641). Die in Hptw. vorhandenen Angaben über Cyanoforn sind zu streichen; vgl. Longi, Maxxolino, G. 26 I, 274. B. Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Chlorcyanas (S. 799) oder besser von Bromcyan (S. 800) (H., O., B. 32, 643), unter Kühlung, in die mit 0,66 g Natrium (gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol) versetzte Lösung von 1 g Malonitril (S. 816) in 2 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, B. 29, 1172). — Die wässrige Lösung ist sehr beständig, reagirt stark sauer, neutralisirt scharf 1 Aeq. Alkali und besitzt sehr starkes Leitungsvermögen (H., O., B. 32, 645). — Ammoniumsalz  $NH_4.C_4N_3 = (CN)_2C:C:N.NH_4$ . Durch Sättigen der ätherischen Lösung mit Ammoniak. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 183°, unter Zersetzung. Giebt mit Ammoniak eine flüssige Verbindung (H., O.). —  $Na.C_4N_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Nadelchen (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in siedendem, absolutem Alkohol und in Wasser. Wird durch  $FeCl_3$  röthlichbraun gefärbt. —  $Ag.C_4N_3$ . Käseiger Niederschlag. Giebt mit Jodmethyl Tricyanäthan (s. u.) (H., O.).

Verbindung mit Methylalkohol  $C_4H_3N_3 + CH_3.OH$  (bei 100°) = Dicyanaacetiminomethyläther  $(CN)_2CH.C(C:NH).OCH_3$  (H., O., B. 32, 647). Platte Täfelchen. Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung) (SCHMIDTMANN, B. 29, 1174). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

Verbindung mit Aethylalkohol  $C_4H_3N_3 + C_2H_5.OH$  (bei 100°) =  $(CN)_2CH.C(C:NH).OC_2H_5$ . Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220° (unter Gasentwicklung) (SCHM.).

**5. \*Nitrile**  $C_6H_3N_3$  (S. 1481).

2) **1,1,1-Tricyanäthan (Methylcyanoforn)**  $CH_3.C(CN)_3$ . B. Cyanoformsilber (s. o.) wird mit Jodmethyl und Aether im Rohr 10 Stunden lang auf 75° erhitzt und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet (HANTZSCH, OSSWALD, B. 32, 648). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 93,5°. Flüchtig. Leicht löslich in allen organischen Solventien, ausser Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, wahrscheinlich primär in Aethylidencyanid und Cyansäure.

**M. \*Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff** (S. 1482).

**Ia. Pentacetylgalactonsäurenitril**  $C_{16}H_{21}O_{10}N = CH_2(O.CO.CH_3)[CH(O.C_2H_5O)]_4.CN$ . B. Aus Galactosoxim (S. 568) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, LISR, B. 30, 3103). — Weisse Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 135°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther und Ligroïn. Wird durch Silberoxydammoniak in die Acetamidverbindung der Lyxose (S. 566) verwandelt.

## XXXXVI. \*Isonitrile, Carbylamine RNC (S. 1482—1483).

**A. \*Isonitrile**  $C_nH_{2n-1}N$  (S. 1482—1483).

**1. \*Methylisocyanid, Isoacetitril, Methylcarbylamin**  $C_2H_3N = CH_3.NC$  (S. 1482 bis 1483). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100° und darauf folgendem Zusatz von Wasser entsteht Benzoylameisensäuremethylamid (Hptw. Bd. II, S. 1598).

**2. \*Aethylisocyanid, Aethylcarbylamin**  $C_3H_5N = C_2H_5.NC$  (S. 1483). Dichte und Brechungsvermögen: COSTA, J. 1891, 336. Geht bei 3-stäg. Erhitzen auf 240° in Propionitril (S. 804) über (NEF, A. 280, 296). Beim Erhitzen mit Schwefel ( $+CS_2$ ) auf 120° entsteht Aethylsenfö (S. 742) (N.). Beim Erhitzen mit alkoholischem  $H_2S$  auf 100° wird Thioformäthylamid (S. 697) gebildet. Verbindet sich bei  $-10^\circ$  mit  $ClOC_2H_5$  zu Aethylchlorformiminoäther (S. 840). Verbindet sich direct mit  $CNCl$ .

Chlorid  $C_3H_5N.Cl_2$ . B. Man tröpfelt 5,5 ccm  $SO_2Cl_2$  in ein auf  $-15^\circ$  abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Aethylisocyanid und 20 ccm absolutem Aether (NEF, A. 280, 298). — Oel. Kp: 102°.

4. \* Carbylamine  $C_6H_5N$  (S. 1483).

2) *Tert. Butylisocyanid*  $(CH_3)_3C.NC$ . *B.* Man lässt 7,6 g tert. Butyljodid (S. 54), mit 15 ccm absolutem Alkohol verdünnt, mit 11 g trockenem  $AgCN$  48 Stunden stehen und digeriert die in Aether unlösliche Salzmasse mit wässriger Cyankaliumlösung (NEF, A. 309, 154). — Leichtes Oel.  $Kp$ :  $91^\circ$ .

## XXXXVIa. Säurehydrazide.

Säurehydrazide (CURTIUS, *J. pr.* [2] 50, 275) entstehen analog den Amididen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Säurechloride und auch auf Amide. Man stellt sie dar durch Eintragen der Ester in etwas überschüssiges Hydrazinhydrat. Ist der Ester im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein secundäres Hydrazid.

Die *primären Hydrazide*  $R.CO.NH.NH_2$  krystallisiren, lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Mit Natriumäthylat oder auch mit Natrium und heissem Xylol entstehen die Natriumsalze.

*Symmetrische secundäre Hydrazide* entstehen beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung der primären Hydrazide:  $2CHO.NH.NH_2 + J_4 = CHO.NH.NH.CHO + 4HJ + N_2$ . Die secundären Säurehydrazide sind gegen Säuren und Alkalien viel beständiger, als die primären.

Salpetrige Säure, wie auch kalte conc. Salpetersäure wandelt die primären Säurehydrazide in *Säureazide* um:  $R.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = R.CO.N_3 + 2H_2O$ . Auch durch Diazosalze entstehen Azide aus den Hydraziden.

## A. Hydrazide der Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

1. Hydrazide der Ameisensäure  $H.CO_2H$ .

Formhydrazid  $CH_4ON_2 = CHO.NH.NH_2$ . *B.* Aus Ameisensäureester und Hydrazinhydrat (PELLIZZARI, *G.* 24 II, 225). Schmelzp.:  $54^\circ$ . — Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Erhitzen mit Formamid (S. 696) entsteht 1,2,4-Triazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099). Mit alkoholischer Jodlösung entsteht Diformylhydrazin.

s-Diformylhydrazin  $C_2H_4O_2N_2 = CHO.NH.NH.CHO$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100-130^\circ$  von überschüssigem Ameisensäureäthylester (S. 141) mit Hydrazinhydrat (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 182). Beim Eintragen von Jod, gelöst in Alkohol, in Formhydrazid, gelöst in absolutem Alkohol (S., S.). — *Darst.* Hydrazinsulfat und trockenes Natriumformiat werden auf  $100^\circ$  erwärmt (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 330). — Prismen. Schmelzp.:  $159-160^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei  $160^\circ$  Wasser, Ameisensäure und eine Verbindung, die zu Ameisensäure und s-N-Dihydrotetrazin (S. 846) verseift werden kann (P.). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin Formylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 662). —  $Na.C_2H_3O_2N_2$  (bei  $100^\circ$ ). *Darst.* Durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Diformylhydrazin bei  $0^\circ$  mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HARRIES, *B.* 27, 2277). Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Na_2.C_2H_3O_2N_2$ . Nadeln (H.). Aeusserst löslich in Wasser. —  $Pb.C_2H_3O_2N_2$ . *B.* Beim Fällen von eiskalter Dinatriumdiformylhydrazinlösung mit neutralem Bleiacetat (HARRIES, KLAMT, *B.* 28, 503). Amorpher Niederschlag.

Dimethyldiformylhydrazin  $C_4H_8O_2N_2 = CHO.N(CH_3).N(CH_3).CHO$ . *B.* Beim Schütteln der wässrigen Lösung des Diformylhydrazinkaliums mit  $CH_3J$  und Kalilauge (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 63). — Syrup. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure symmetrisches Dimethylhydrazin (S. 624), neben reichlich Methylamin.

s-Diäthylidiformylhydrazin  $C_6H_{12}O_2N_2 = CHO.N(C_2H_5).N(C_2H_5).CHO$ . *B.* Entsteht neben wenig Diformyläthylhydrazin aus dem Bleisalz des Diformylhydrazins und  $C_2H_5J$  bei  $110^\circ$  (HARRIES, *B.* 27, 2278). — Oel.  $Kp_{30}$ :  $120-130^\circ$  (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Acetessigester-Formylhydrazon  $C_7H_{12}O_3N_2 = HCO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Formhydrazid und 1 Mol.-Gew. Acetessigester (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 182). — Seideglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $91^\circ$ .

2. Hydrazide der Essigsäure  $CH_3.CO_2H$ .

Acethydrazid  $C_3H_6ON_2 = CH_3.CO.NH.NH_2$ . *B.* Aus Essigester und Hydrazinhydrat (SCH., SCH., *J. pr.* [2] 51, 185). — *Darst.* Man tröpfelt langsam 110 g Essigsäureäthylester

auf 75 g, auf dem Wasserbade erhitztes Hydrazinhydrat, erhitzt 2 Tage lang am Kühler und kühlt dann stark ab. Man schüttelt den gebildeten Brei zweimal mit Aether aus und giesst die überstehende Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird auf 60° erhitzt und dann im Kältegemisch zum Erstarren gebracht (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] 53, 524). Man reinigt durch Lösen in heissem  $\text{CHCl}_3$  und Fällen mit dem halben Vol. Aether. — Zerfliessliche Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (C., H.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in absolutem Aether. Verwandelt sich bei 180—190° in Dimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 330).

s-Diacetylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{CO.NH.NH.CO.CH}_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, *B.* 32, 796). Aus Acetylhydrazid und Essigsäureanhydrid (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 329). *Darst.* Hydrazinsulfat und Natriumacetat (trockenes) werden auf 100° erhitzt und das Product mit Essigsäureanhydrid behandelt (P.) — Blättchen mit 1 Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}$ , das bei 80—100° entweicht. Schmelzp.: 140° (P.); 138° (St.).  $\text{Kp}_{15}$ : 209°. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich. Wird bei 180—190° in Monoacetyldimethyltetrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) verwandelt. Giebt beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln geringe Mengen Dimethylfurodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 518), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak 3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) und mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  Dimethylthiodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 520) (Sr., *B.* 32, 797).

a-Diacetylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N.N}(\text{CO.CH}_3)_2$ . *B.* Aus seiner Hg-Verbindung, welche aus dem Körper  $\text{N}_3\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* 305, 218). — Blättchen. Schmelzpunkt: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether. Reducirt weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Giebt mit  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  keine Färbung. —  $\text{Hg}_2\text{N}(\text{CO.CH}_3)_2$  —  $\text{CuN.N}(\text{CO.CH}_3)_2$ .

Triacetylhydrazin  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N.NH.CO.CH}_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, in geringer Menge (STOLLÉ, *B.* 32, 796). — Zähflüssige Masse. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}$ : 180—183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N.N}(\text{CO.CH}_3)_2$ . *B.* Aus Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (CUNEO, *C.* 1898 I, 39). Aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid (C.) — Rhombische (FERRO) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 86°. Nicht sublimirbar.  $\text{Kp}_{15}$ : 141°. In Wasser unter Zersetzung löslich. Spaltet sich bei 300—350° in Dimethylfurodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 518) und Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, *B.* 32, 796).

Aceton-Acetylhydrazon  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.N:C}(\text{CH}_3)_2$ . Schmelzp.: 133° (C., HOFMANN, *J. pr.* [2] 53, 528).

Aceturhydrazid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{CO.NH.CH}_2\text{CO.NH.NH}_2$ . *B.* Entsteht neben Diacetylhydrazin bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. reinem Acetursäureester (S. 657) mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 442). Man schüttelt das Product mit Alkohol aus, wobei nur Aceturhydrazid gelöst wird. — Lange Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 115°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetrige Säure erzeugt Aceturazid, das schon im Exsiccator in  $\text{N}_2$  und Acetaminomethylcarbonimid (S. 719) zerfällt.

Diacetylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CH}_3\text{CO.NH.CH}_2\text{CO.NH.NH.CO.CH}_2\text{NH.CO.CH}_3$ . *B.* Entsteht neben Aceturhydrazid (s. o.) aus Acetursäureester und Hydrazinhydrat (R., *J. pr.* [2] 52, 443). — Krystallpulver. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Cyanacethydrazid  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_3 = \text{CN.CH}_2\text{CO.NH.NH}_2$ . *B.* Man versetzt 22,6 g Cyanessigsäureäthylester (S. 677), gelöst in 110 g Alkohol, allmählich mit 10 g Hydrazinhydrat und kocht eine Stunde lang (ROTENBURG, *B.* 27, 687). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114,5—115°. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Alkalien entstehen Malonsäure, Ammoniak und  $\text{N}_3\text{H}_4$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

s-Acetyl-Cyanacetylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CN.CH}_2\text{CO.NH.NH.C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (R., *B.* 27, 688).

Bis-Cyanacetylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CN.CH}_2\text{CO.NH.NH.CO.CH}_2\text{CN}$ . *B.* Aus Cyanacethydrazid und Jod oder beim Erhitzen von Acetessigester-Cyanacetylhydrazon auf 100° (R., *B.* 27, 689). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°.

Brenztraubensäureäthylester-Cyanacetylhydrazon  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CN.CH}_2\text{CO.NH.N:C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Auflösen von Cyanacethydrazid in einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäureäthylester (R., *B.* 27, 688). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

Acetessigsäureäthylester-Cyanacetylhydrazon  $C_6H_{13}O_3N_3 = CN.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Cyanacetylhydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbade (*R.*, *B.* 27, 688). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Geht bei 100° in Bis-Cyanacetylhydrazin (*S.* 821) über.

Aceton-Cyanacetylhydrazon  $C_6H_9ON_3 = CN.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$ . *B.* Scheidet sich aus beim Erkalten einer heissen Lösung von Cyanacetylhydrazid in Aceton (*R.*, *B.* 27, 688). — Nadeln. Schmelzp.: 152°.

## B. Hydrazide der Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

### I. Hydrazide der Kohlensäure $H_2CO_3$ .

Hydrazincarbonensäureäthylester  $C_3H_5O_2N_2 = NH_2.NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Nitrourethanon (*S.* 711) in das Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und 3—4 Mol.-Gew. verdünnter Essigsäure (*THEILE, LACHMAN, A.* 288, 293). Man lässt 1 Stunde lang stehen. —  $C_3H_5O_2N_2.HCl$ . Blättchen (aus Holzgeist + Aether). Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrazindicarbonensäure  $C_2H_4O_4N_2 = OH.CO.NH.NH.CO.OH = (OH)_2C:N:N:C(OH)_2$ . Tetramethyläther, Azinomethylcarbonat  $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3O)_2C:N:N:C(OCH_3)_2$ . *B.* Aus Isocyanatbromid (*S.* 488) und methylalkoholischem Kali in der Kälte (*THEILE, A.* 303, 71). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 111°. Schon bei 100° flüchtig. Verdünnte Säuren spalten in Methylcarbonat und Hydrazinsalz.

Hydrazindicarbonensäurediäthylester  $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.NH.NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 7,5 g Hydrazinhydrat, verdünnt mit 15 g Alkohol, in mit 3 Vol. absolutem Alkohol verdünnten Chlorameisensäureester (11 g) (*CURTJUS, HEIDENREICH, J. pr.* [2] 52, 476; vgl. *B.* 27, 774). Man erwärmt 1 Stunde lang auf 100°. — Grosse Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp. 130°. Kp: ca. 250° (unter teilweiser Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unzerstet in conc. Ammoniak. Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in  $CO_2$ , Hydrazin und Alkohol. Mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat bei 100° entsteht das Hydrazinsalz des Bishydrazicarbonyls (*S.* 831). Reducirt ammoniakalische Silberlösung und beim Kochen *FEHLING'sche* Lösung. Conc. Salpetersäure erzeugt Azodicarbonensäurediäthylester (*S.* 846).

Azodicarbonensäure  $CO_2.H.N:N.CO_2.H$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

### *Semicarbazid und seine Derivate.*

Semicarbazid, Carbaminsäurehydrazid, Hydrazincarbonamid  $CH_5ON_3 = NH_2.CO.NH.NH_2$ . *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Harustoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (*CURTJUS, HEIDENREICH, B.* 27, 56). Aus Hydrazinsulfat und  $KCNO$  (*THEILE, STANGE, B.* 27, 31; *C., H., J. pr.* [2] 52, 465). *Darst.* Aus 130 g Hydrazinsulfat, gelöst in 1 L. Wasser und 55 g Soda, und 85 g  $KCNO$  (*Th., Sr., A.* 283, 19). Nach 12-stdg. Stehen wird mit Essigsäure angesäuert, und das Semicarbazid mit Benzaldehyd verbunden. Man erwärmt dann 20 g Benzylidensemicarbazid vorsichtig mit 40 g rauchender Salzsäure, fügt so viel Wasser hinzu, dass eben alles in Lösung geht und schüttelt die warme Lösung wiederholt mit Benzol aus. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Hydrochlorid des Semicarbazids aus. — Man trägt allmählich unter Umrühren bei 0° das Gemisch aus 225 g rohem Nitroharustoff, 1700 cem conc. Salzsäure und etwas Eis in mit Eis angerührten, überschüssigen Zinkstaub ein, lässt kurze Zeit stehen und versetzt das abgesaugte und mit Kochsalz gesättigte Filtrat mit 200 g Natriumacetat und 100 g Aceton. Das nach mehrstündigem Stehen abfiltrirte Acetonsemicarbazon-Zinkchlorid wird mit  $NaCl$ -Lösung und wenig Eiswasser gewaschen und mit conc. Ammoniak (350 cem auf 200 g der Verbindung) zerlegt (*Th., HEUSER, A.* 288, 312). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 96° (*C., H.*). Leicht löslich in Wasser, Benzol und  $CHCl_3$ . Reducirt *FEHLING'sche* Lösung schon in der Kälte. Zerfällt beim Liegen in Hydrazodicarbonamid (*S.* 847) und Hydrazin. Salpetrige Säure erzeugt Carbaminsäureazid (*S.* 837). Verbindet sich langsam mit Cyan zu Dicyansemicarbazid (*Hptw. Bd. IV, S.* 1329) (*Th., SCHLEUSSNER, A.* 295, 162). Beim Erhitzen entsteht Hydrazodicarbonamid. Reagirt leicht mit Carbonylverbindungen unter Bildung der „Semicarbazone“  $NH_2.CO.NH.N:CRR_1$  und ist daher ein werthvolles Reagens zum Nachweis und zur Charakterisirung von Carbonylverbindungen (vgl. *S.* 464, 494). Liefert beim Kochen mit Benzil 1,2-Diphenyloxytriazin  $C_{15}H_{11}ON_3$ . Verbindet sich mit Acetessigester zu dem Semicarbazon  $C_7H_{13}O_3N_3$  (*S.* 823);

mit überschüssigem Acetessigester und Soda entsteht aber Methylpyrazoloncarbonylamino-crotonensäureester  $C_9H_{10}O_4N_3.C_3H_5$ . —  $CH_3ON_3.HCl$ . Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $175^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. —  $CuCl.CH_4ON_3.HCl$ . Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $CH_3ON_3.HNO_3 + H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: ca.  $65^\circ$ . Schmelzp.:  $125^\circ$  (wasserfrei, unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Cu(CH_3ON_3.NO)_2$ . Tiefblaue Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. —  $CH_3ON_3.H_2SO_4$ . Prismen. Schmelzp.:  $144^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat  $CH_3ON_3.C_6H_3O_7N_3$ . Gelber Niederschlag. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: gegen  $166^\circ$  (unter Zersetzung) (Th., Str., B. 27, 34).

#### Alkylderivate des Semicarbazids.

Methylsemicarbazid  $NH_2.CO.NH.NH.CH_3$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1295*.

Aethylsemicarbazid  $NH_2.CO.NH.NH.C_2H_5$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1295*.

a-Diäthylsemicarbazid  $NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1296*.

Nitrosodiäthylsemicarbazid  $NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1296*.

Methylisobutylsemicarbazid  $C_6H_{12}ON_3 = NH_2.CO.NH.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Entstand einmal aus 15 g Methylisobutylnitrosamin (S. 608), 150 g Wasser, 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub (STOEFMER, LEPEL, B. 29, 2120). — Nadeln. Schmelzp.:  $99^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

#### Semicarbazidderivate mit Säureradicalen.

Diformylsemicarbazid  $C_3H_5O_3N_3 = (CHO)_2N.NH.CO.NH_2$  oder  $CHO.NH.NH.CO.NH.CHO$ . B. Beim 4-stdg. Kochen von Acetonsemicarbazon (S. 825) mit Ameisensäure (D: 1,23) (WIDMAN, CLEVE, B. 31, 379). — Schief abgeschnittene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.:  $158^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Gibt mit FEHLING'scher Lösung einen flockigen, blaugrünen Niederschlag. Geht bei längerem Kochen mit stärkster Ameisensäure in 3-Oxy-1,2,4-Triazol (*Hptw. Bd. IV, S. 1100*) über.

Acetylsemicarbazid  $C_3H_7O_2N_3 = CH_3.CO.NH.NH.CO.NH_2$ . B. Beim Erwärmen von fein gepulvertem Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid (W., C., B. 31, 381). — Krystallwarzen. Schmelzp.:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift.

Isobutylsemicarbazid  $C_5H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2CH.CO.NH.NH.CO.NH_2$ . Kleine, harte Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.:  $163^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (W., C., B. 31, 381).

Aminobiuret (Carbaminsäurederivat des Semicarbazids)  $C_2H_6O_2N_4 = NH_2.CO.NH.CO.NH.NH_2$ . B. Durch Reduction von Nitrobiuret (S. 733) mit Zinkstaub und Salzsäure. Isolirung mittels der Benzalverbindung, welche durch conc. Salzsäure auf dem Wasserbade zerlegt wird (THIELE, UHLFELDER, A. 303, 101). — Chlorhydrat  $C_2H_6O_2N_4.HCl$ . Kleine Fasern und Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $185^\circ$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung bildet sich Chlorammonium und Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101). — Nitrat  $C_2H_6O_2N_4.HNO_3$ . Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.:  $165^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — Pikrat  $C_2H_6O_2N_4.C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $176^\circ$ .

Aminodicyandiamidindichlorhydrat  $C_2H_7ON_5.2HCl = NH_2.C(NH).NH.CO.NH.NH_2.2HCl$ . B. Durch Reduction von Nitrodicyandiamidin (S. 800) mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte. Aus der mit Benzaldehyd geschüttelten Reduktionslösung scheidet sich das Chlorhydrat der Benzaldehydverbindung ab, welches durch Salzsäure zerlegt wird (Th., U., A. 303, 110). — Weisse Nadeln. Schmelzp.:  $191^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol. Gibt mit Natriumnitrit Guanidincarbonensäureazid (S. 837). — Pikrat  $C_2H_7ON_5.2C_6H_3O_7N_3$ . Gelbes Pulver. Schmelzp.: ca.  $236^\circ$ .

#### Semicarbazidderivate mit Säureresten.

Aminohydantoin säureäthylester  $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.N(NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Hydrazinoessigester (S. 674) (W. TRAUBE, HOFFA, B. 31, 167). — Prismen aus (wenig) Benzol. Schmelzp.:  $70-74^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst bei längerem Kochen. Vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd.

Aminohydantoin  $C_3H_3O_2N_3 = \begin{matrix} CH_2-N.NH_2 \\ | \\ CO.NH.CO \end{matrix}$ . B. Bei der Einwirkung überschüssigen

Kaliumcyanats auf salzsauren Hydrazinoessigester und Verseifung des Productes durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (T., H., B. 31, 167). — Chlorhydrat  $C_3H_3O_2N_3.HCl$ . Glänzende, harte Kryställchen. Schmelzp.:  $203^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Formamidhydrazoessigester, Carbonamidhydrazoessigsäureäthylester  $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Hydrazinoessigester (S. 674) (T., H., B. 31, 166). — Nadelchen aus Benzol. Schmelzp.:  $122^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim gelinden Erwärmen. Verinigt sich nicht mit Benzaldehyd.

Formamidhydrazopropionsäure, Carbonamidhydrazopropionsäure  $C_4H_9O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Aus dem Aethylester (s. u.) und Barythydrat (THIELE, BAILEY, A. 303, 84). — Fein krystallinisches Pulver. Schmelzp.:  $166-168^\circ$  (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wirkt stark reducierend.

Aethylester  $C_5H_{13}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ . B. Der salzsaure Iminoäther der Carbonamidhydrazopropionsäure (S. 840) wird, nach Zusatz von etwas Soda, mit Wasser erwärmt und der Abdampfdruckstand mit Essigäther ausgezogen (Th., B., A. 303, 83). — Schmelzp.:  $108^\circ$ . Unlöslich in Aether und Ligroin, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Wasser. Wird durch Barythydrat zur Carbonamidhydrazopropionsäure verseift, beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure in  $\alpha$ -Hydrazinopropionsäure (S. 674) übergeführt.

Amid  $C_4H_9O_3N_4 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CO.NH_2$ . B. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf Carbonamidhydrazopropionitril (s. u.) bei 24-stdg. Stehen (Th., B., A. 303, 81). — Glasglänzende Krystalle, 1 Mol.-Gew. Krystallwasser enthaltend. Schmelzp.:  $99^\circ$  bis  $106^\circ$  (wasserfrei bei  $142^\circ$ ). Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Dihydrodioxymethyltriazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) über. Oxydation mit  $KMnO_4$  giebt das Semicarbazon des Brenztraubensäureamids (S. 828).

Nitril  $C_4H_7ON_4 = NH_2.CO.NH.NH.CH(CH_3).CN$ . B. Krystallisirt nach einiger Zeit aus einer Lösung von Acetaldehydsemicarbazon (S. 825) in überschüssiger 60%iger Blausäure (Th., B., A. 303, 79). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $131^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol und Chloroform. Wirkt stark reducierend. Spaltet beim Erhitzen sehr leicht HCN ab. Geht bei 24-stdg. Stehen in der Kälte mit conc. Salzsäure in Carbonamidhydrazopropionsäureamid (s. o.) und beim Kochen in Dihydrodioxymethyltriazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) über. Giebt mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat des Carbonamidhydrazopropionsäureiminoäthers (S. 840). Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert das Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils (S. 828).

Formamidhydrazoisobuttersäure, Carbonamidhydrazoisobuttersäure  $C_5H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$ . — Amid  $C_5H_{12}O_3N_4 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CO.NH_2$ . B. Bei eintägigem Stehen von Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure (Th., STANGE, A. 283, 36). Man verdunstet im Vacuum über Natronkalk und zerlegt den Rückstand durch Ammoncarbonat. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $205^\circ$  bis  $206^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol. Mit angesäuertem  $KMnO_4$  entsteht Carbonamidazoisobutyramid (s. u.).

Nitril  $C_5H_9ON_4 = NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CN$ . B. Bei 3—4 tägigem Stehen von Acetonsemicarbazon (S. 825) mit conc. Blausäurelösung (St., Th., A. 283, 33). — Diamantglänzende Tafeln (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.:  $144^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Mit angesäuerter  $KMnO_4$ -Lösung entsteht Carbonamidazoisobutyronitril (s. u.).

Formamidazoisobuttersäure, Carbonamidazoisobuttersäure  $C_5H_9O_3N_5 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CO_2H$ . — Amid  $C_5H_{10}O_3N_4 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CO.NH_2$ . B. Bei der Oxydation unter Kühlung von Carbonamidhydrazoisobutyramid (s. o.) mit  $KMnO_4$  und verdünnter Schwefelsäure (Th., St., A. 283, 36). Man übersättigt mit  $(NH_4)_2SO_4$ , schüttelt mit Aceton aus, verjagt dieses, und extrahirt den Rückstand mit Alkohol. — Tiefgelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $151^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Nitril  $C_5H_7ON_5 = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CN$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von  $KMnO_4$ -Lösung in die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. o.) in wenig Wasser (Th., St., A. 283, 34). Man neutralisirt die filtrirte Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $78^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und

Essigester, schwer in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Zerfällt mit verdünnter Kalilauge schon in der Kälte in  $\text{CO}_2$ , Ammoniak, Stickstoff und Isopropyleyanid (S. 806).

Semicarbazylcamphoformencarbonsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CONH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$

B. Aus 4,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 4,4 g Campheroxalsäure (S. 351) mit 3,4 g KOH in 50 ccm Alkohol bei  $100^\circ$  (B. u. A. TINGLE, *Am.* 23, 224). Beim Ansäuern werden zwei Verbindungen erhalten. —  $\alpha$ -Verbindung. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.:  $218^\circ$  unter Zersetzung. —  $\beta$ -Verbindung. Nadeln aus Eisessig + Alkohol. Schmelzp.:  $209$ – $210^\circ$  unter Zersetzung.

Aethylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Campheroxalsäureester (S. 351) und 3 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat mit 3,5 Mol.-Gew. Kaliumacetat und Alkohol bei  $100^\circ$  (B. u. A. T., *Am.* 23, 227). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.:  $202^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Aether, wenig in Ligroin.

### Semicarbazid und Aldehyde.

Formaldehydsemicarbazon  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Einwirkung von Formaldehydlösung (4%) (S. 465) auf Semicarbazidchlorhydrat entsteht ein gallertartiges Condensationsproduct, welches wahrscheinlich aus 2 Mol.-Gew. Semicarbazid und 3 Mol.-Gew. Formaldehyd gebildet ist (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 91). — Durch Einwirkung von HCN entsteht eine krystallisierende Verbindung vom Schmelzp.:  $127,5^\circ$ .

Acetaldehydsemicarbazon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . *Darst.* Aus berechneten Mengen Aldehydammoniak (S. 472) und salzsaurem Semicarbazid in conc. wässriger Lösung (TH., B., *A.* 303, 79). — Weisse Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Wird durch Säuren leicht zerlegt. Giebt durch Anlagerung von Blausäure Carbonamidhydrazopropionitril (s. o.).

Semicarbazon des Dipropylaminoacetaldehyds (vgl. S. 477)  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_4 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Krystalle aus Aether. Schmelzp.:  $147^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Stark basisch (STOERMER, PRALL, *B.* 30, 1511).

$\Delta^1$ -Cyclopentenaldehyd(I)-Semicarbazon (vgl. S. 483)  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_3 = \text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Ungleichseitige, sechseckige Blättchen aus Wasser oder wenig Alkohol. Schmelzp.:  $208^\circ$  unter Zersetzung (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* 31, 2108).

Isolauronaldehydsemicarbazon (vgl. S. 483)  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3 = \text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $212^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol (BLANC, *A. ch.* [7] 18, 213).

Semicarbazon des Korkaldehyds (vgl. S. 487)  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_2)_6(\text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . Kugelige Aggregate aus Wasser. Schmelzp.:  $183$ – $185^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether (BAEYER, *B.* 30, 1964).

### Semicarbazid und Ketone.

Zur Darstellung der Semicarbazone von Ketonen schüttelt man das Keton mit einer Lösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser, welche man in geringem Ueberschuss anwendet; scheidet sich das Semicarbazon hierbei nicht alsbald ab, so fügt man einige Tropfen acetonfreien Methylalkohol zu (BAEYER, MANASSE, *B.* 27, 1918; ZELINSKY, *B.* 30, 1541).

a) Derivate der Ketone  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

Acetonsemicarbazon  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von 13 g Hydrazinsulfat und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 8,8 g  $\text{KCNO}$ , säuert nach 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure an und filtrirt. Das Filtrat macht man schwach alkalisch und schüttelt es mit Aceton (S. 494) (THEILE, STANGE, *B.* 27, 32). Beim Schütteln einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Semicarbazid mit Aceton (TH., Sr., *A.* 283, 19). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.:  $187^\circ$  (unter Zersetzung). Bei der Destillation entsteht Bis-Dimethylazimethylen (S. 546). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. Wird von Mineralsäuren leicht gespalten. Mit HCN entsteht Carbonamidhydrazoisobutyronitril (s. o.). Beim Kochen mit conc. Ameisensäure entsteht Diformylsemicarbazid (S. 823) und dann 3-Oxy-1,2,4-Triazol (WIDMAN, CLEVE, *B.* 31, 379). —  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_3)_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ . Feine Nadelchen. Schmelzp.:  $196^\circ$  (unter Zersetzung) (TH., HEUSER, *A.* 288, 312). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetonaminobiuret  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Amino-biuret-Chlorhydrat (S. 823), Aceton und Natriumacetat in conc. Lösung (TH., UHLEFELDER,

A. 303, 103). — Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol. Mineralsäuren spalten die Verbindung leicht. Geht durch Anlagerung von HCN in Allophanylhydrazoisobutyronitril (S. 806) über.

Acetonaminodicyandiamidin-Chlorhydrat  $C_5H_{11}ON_3 \cdot HCl = (CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.C:(NH).NH_2 \cdot HCl$ . B. Aus Aminodicyandiamidin-Dichlorhydrat (2 Mol.-Gew.) (S. 823) in mit Soda (1 Mol.-Gew.) versetzter conc. wässriger Lösung und geringem Ueberschusse von Aceton. Beim Abkühlen des Gemisches scheidet sich das Chlorhydrat ab (Th., U., A. 303, 111). — Weisse Blättchen und Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Semicarbazon des Chloracetons (vgl. S. 502)  $C_4H_8ON_3Cl = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2Cl$ . Rectanguläre Krystalle. Schmelzp.: 163—165° (unter Zersetzung). Geht beim Kochen mit Wasser in eine chlorfreie Verbindung  $C_4H_7ON_3$  (s. u.) über (MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 456).

Verbindung  $C_4H_7ON_3 = OC \begin{matrix} NH.N:C.CH_3 \\ | \\ NH-CH_2 \end{matrix}$ . B. Aus dem Semicarbazon des Chloracetons durch Kochen mit Wasser (M.). — Prismatische Nadeln aus Wasser mit 1 Mol.-Gew.  $H_2O$ . Schmelzp.: 200—202° (unter Zersetzung).

Dipropylaminoacetonsenicarbazon  $C_{10}H_{22}ON_4 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.N(C_2H_5)_2$ . B. Aus salzsaurem Semicarbazid und Dipropylaminoacetone (S. 692) (STOERMER, POGGE, *B.* 29, 869). — Krystallpulver. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Diisobutylaminoacetonsenicarbazon  $C_{12}H_{26}ON_4 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.N(C_4H_9)_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 132° (St., P., B. 29, 871). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Diisoamylaminoacetonsenicarbazon  $C_{14}H_{30}ON_4 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.N[CH_2.CH_2.C(CH_3)_2]_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 166° (St., P., B. 29, 873).

Butanonsemicarbazon  $C_6H_{11}ON_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.C_4H_9$ . B. Aus Butanon (S. 507) und salzsaurem Semicarbazid (SCHOLTZ, *B.* 29, 610). — Blättchen. Schmelzpunkt: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Zerfällt beim Destillieren in Bismethyläthylazimethylen (S. 546) und Hydrazodicarbonimid (S. 847).

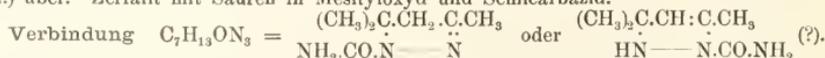
Pentanon(2)-Semicarbazon  $C_6H_{13}ON_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.C_4H_9$ . Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 100° (Sch., B. 29, 611). Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Bei der Destillation entsteht Bismethylpropylazimethylen (S. 546).

Methylisopropylketonsenicarbazon  $C_6H_{13}ON_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH(CH_3)_2$ . Weisse, fettig glänzende Blättchen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser (TRASCATTI, *G.* 29 II, 100).

Pinakolinsemicarbazon  $C_7H_{15}ON_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_3$ . B. Aus Pinakolin (S. 510), Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (CARLINFANTI, *G.* 27 II, 387). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 157°. Löslich in Aether.

#### b) Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$ .

Mesityloxydsemicarbazon  $C_7H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C:CH.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_3$ . B. Aus Mesityloxyd (S. 515) und salzsaurem Semicarbazid (SCHOLTZ, *B.* 29, 612). — Blättchen. Schmelzp.: 156° (Sch.); 162—164° (HARRIES, KAISER, *B.* 32, 1339) (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Destillation in eine isomere Verbindung  $C_7H_{13}ON_3$  (s. u.) über. Zerfällt mit Säuren in Mesityloxyd und Semicarbazid.



B. Bei der Destillation von Mesityloxyd-Semicarbazon (SCHOLTZ). Bei der Einwirkung von wässriger Semicarbazidchlorhydratlösung auf Mesityloxyd, neben dem Mesityloxydsemicarbazon (H., K., B. 32, 1339). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (Sch.); 130—131° (H., K.). Kp: 212—213° (nicht unzersetzt). Wird von Säuren nicht verändert. — Pikrat  $C_7H_{13}ON_3 \cdot C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Säulen, aus Aether. Schmelzp.: 136° bis 137°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol und Alkohol.

Semicarbazon des Cyclohexanons (vgl. S. 516)  $C_7H_{13}ON_3 = (CH_2)_5:C:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 166—167° (ZELINSKY, *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des 1-Methylcyclopentanon(2) (vgl. S. 516)  $C_7H_{13}ON_3 = C_6H_{10}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in Aether (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1022).

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclopentanon(3) (vgl. S. 516)  $C_7H_{13}ON_3 = C_6H_{10}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 184—185° (ZELINSKY, *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des Cycloheptanon (Suberon) (vgl. S. 517)  $C_8H_{15}ON_3 = (CH_2)_6C:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 163—164° (Z., *B.* 30, 1541).

Semicarbazon des 1-Methylcyclohexanon(2) (vgl. S. 517)  $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 193—194° (unter Zersetzung) (Z., B. 30, 1541).

Semicarbazon des 1-Methylcyclohexanon(3) (vgl. S. 517)  $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}.N.NH.CO.NH_2$ . a) *Derivat des rechtsdrehenden Ketons*. Blättchen aus Holzgeist Schmelzp.: 180° (WALLACH, A. 289, 339); 178° (TIEMANN, SCHMIDT, B. 30, 24).

b) *Derivat des inactiven Ketons*. Blättchen. Schmelzp.: 191—192° (EINHORN, EHRET, A. 295, 182).

Semicarbazon des 1-Methylcyclohexanon(4) (vgl. S. 518)  $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$ . Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 199° (E., E., A. 295, 186).

Semicarbazon des 1,3-Dimethylcyclopentanon(2) (vgl. S. 518)  $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N.NH.CO.NH_2$ . a) *Semicarbazon I*. Schmelzp.: 190—191° (ZELINSKY, B. 30, 1541).

b) *Semicarbazon II*. Schmelzp.: 184—185° (unter Zersetzung) (Z.).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(2)-on(6) (vgl. S. 518)  $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136° bis 138°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in siedendem Benzol, Aether, Aceton und  $CHCl_3$  (TIEMANN, KRÜGER, B. 28, 2124).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(3)-on(6) (vgl. S. 519)  $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 115° (T., K., B. 28, 2124).

Semicarbazon des 2-Methyl-Hepten(4)-on(6) (vgl. S. 519)  $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 113° (T., TIGGES, B. 33, 562).

Disemicarbazon-Derivat des 2-Methyl-Hepten(4)-on(6)  $C_{10}H_{20}O_2N_6$ . Schmelzpunkt: 182°. Schwer löslich in Essigester und Ligroin (T., T., B. 33, 562).

Semicarbazon des Cyclooktanons, Azelaonsemicarbazone (vgl. S. 519)  $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . Prismen aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich (DERLON, B. 31, 1961).

Semicarbazon des 1,1-Dimethylcyclohexanon(3) (vgl. S. 519)  $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 195—198° (LÉSER, Bl. [3] 21, 549).

Semicarbazon des 1,3-Dimethylcyclohexanon(2) (vgl. S. 519)  $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . a) *Semicarbazon I* (entspricht dem Oxim vom Schmelzp.: 63—67°, s. S. 553). Schmelzp.: 197—198° (ZELINSKY, B. 30, 1541). Schmelzp.: 200—201° (corr.) (KIPPING, Chem. News 75, 45).

b) *Semicarbazon II* (entspricht dem Oxim vom Schmelzp.: 118—119°, s. S. 553). Schmelzp.: 183—184° (unter Zersetzung) (Z.).

Semicarbazon des Tanacetketons (vgl. S. 520)  $C_{10}H_{19}ON_3 = C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 143° (WALLACH, B. 30, 425).

Semicarbazon des Dihydrocamphoketons (vgl. S. 520)  $C_{10}H_{19}ON_3 = C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ . Sandiges Pulver. Schmelzp.: 202—203°, fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (CROSSLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 27).

Semicarbazon des 1,3-Diäthylcyclopentanon(2)  $C_{10}H_{19}ON_3 = \begin{matrix} CH_2.CH(C_2H_5) \\ CH_2.CH(C_2H_5) \end{matrix} > C:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 196—197° (Z., B. 30, 1541).

Semicarbazon des 1,3-Diäthylcyclohexanon(2) (vgl. S. 521)  $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 168—169° (ZELINSKY, B. 30, 1541).

c) *Derivate der Ketone  $C_nH_{2n-4}O$* .

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclohexen(1)-on(3) (vgl. Hptw. Bd. III, S. 111 u. Spl. dazu)  $C_8H_{13}ON_3 = C_7H_{10}:N.NH.CO.NH_2$ . Kleine, prismatische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 199—201° (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 23).

Isocampherphoronsemicarbazone  $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . B. Aus Isocampherphoron (S. 526), gelöst in Alkohol, und einer Lösung von salzsauerm Semicarbazon in Natriumacetat (TIEMANN, B. 30, 250). — Lange Nadeln (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 211°.

Camphenylonsemicarbazone (vgl. S. 526)  $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . Weisse Krystalle. Schmelzp.: 220—222° (Zersetzung) (JAGELKI, B. 32, 1503); 224° (BLAISE, BLANC, C. r. 129, 887).

Semicarbazon des D-d-Fenchocamphorons (vgl. S. 527)  $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 210—212°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —131,3° in ca. 5%iger Eisessiglösung. Löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser, leicht in Eisessig (WALLACH, A. 302, 383).

Semicarbazon des D-l-Fenchocamphorons  $C_{10}H_{17}ON_3$ . Prismen. Schmelzp.: 204° bis 206°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +58,11° in ca. 6%iger Eisessiglösung (W., A. 302, 384).

Semicarbazon des Isolauronolsäuremethylketons (vgl. S. 527)  $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ . Feine, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Aether und Petroleum-

äther, unlöslich in Alkohol. Schmelzpt.: 232—233° (BLANC, *C. r.* 124, 625; *Bl.* [3] 19, 704; *A. ch.* [7] 18, 247).

d) Derivate von Diketonen.

Oktandion(2,7)-Disemicarbazon (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1019)  $C_{10}H_{20}O_2N_6 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).[CH_2]_4.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_3$ . Weisses Pulver. Schmelzpt.: 223°. Sehr wenig löslich (HOFER, *B.* 33, 656).

Monosemicarbazon des 1,1-Dimethyl-2-Aethanoyl-Cyclohexanon(3) (vgl. S. 537)  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ . Schmelzpt.: 168° (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 547).

#### Semicarbazidderivate der Zuckerarten.

1-Arabinosesemicarbazon  $C_5H_{13}O_5N_3 = NH_2.CO.NH.N:C_5H_{10}O_4$ . *B.* Acquimolekulare Mengen 1-Arabinose (S. 564) und Semicarbazid werden, jedes für sich, in 95%igem Alkohol gelöst, die heissen Lösungen vereinigt, 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und eingedampft (HERZFELD, *C.* 1897 II, 894). — Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, in starkem Aethyl- und Methylalkohol bei anhaltendem Sieden löslich. Schmelzpt.: 163—164° (unter Zersetzung).

d-Glykosesemicarbazon (vgl. S. 569)  $C_7H_{15}O_6N_3 = NH_2.CO.NH.N:C_6H_{12}O_5$ . Nadeln aus absolutem Methylalkohol. Schmelzpt.: 175° (unter Zersetzung) (BREUER, *B.* 31, 2199 Anm.).

Glykosaminsemicarbazon (vgl. S. 570)  $C_7H_{16}O_5N_4 = NH_2.CO.NH.N:CH.CH(NH_2).(CH.OH)_3.CH_2.OH$ . (*B.*, *B.* 31, 2200). In Gruppen vereinigte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 165° (unter Zersetzung). — Chlorhydrat  $C_7H_{17}O_5N_4Cl$ . Nadeln aus ca. 90%igem Alkohol. Beginnt sich bei 140° zu färben. Zersetzt sich zwischen 160—170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Methyl- und Aethylalkohol.

#### Semicarbazone der Aldehyd- und Ketonsäuren.

a) Derivate der Säuren  $C_nH_{2n-5}O_3$ .

Brenztraubensäureäthylestersemicarbazon  $C_6H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO.C_2H_5$ . *B.* Aus Carbonamidhydrazopropionsäureester (S. 824) durch Oxydation mit  $KMnO_4$  (THEILE, BAILEY, *A.* 303, 87). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzpt.: 206° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Aether und Benzol.

Brenztraubensäureamidsemicarbazon  $C_4H_9O_2N_4 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO.NH_2$ . *B.* Aus Carbonamidhydrazopropionsäureamid (S. 824) durch Oxydation mit  $KMnO_4$  (TH., *B.*, *A.* 303, 86). — Krystallpulver. Schmelzpt.: 230° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Brenztraubensäurenitrilsemicarbazon  $C_4H_8ON_4 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CN$ . *B.* Durch Oxydation von Carbonamidhydrazopropionitril (S. 824) in schwefelsaurer Lösung mit  $KMnO_4$  (TH., *B.*, *A.* 303, 85). — Krystallpulver. Schmelzpt.: 215° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Semicarbazon des Acetessigesters  $C_7H_{13}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit Acetessigester (S. 237) (THEILE, STANGE, *A.* 283, 29). Man fällt durch Natriumacetat. — Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 129° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether. Beim Erhitzen auf 120°, wie auch beim Kochen mit Wasser entsteht 3-Methylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 506). Liefert mit Ammoniak 3-Methylpyrazolon(1)-Carbonamid (Hptw. Bd. IV, S. 511).

Lävulinsäuresemicarbazon (vgl. S. 241)  $C_6H_{11}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).(CH_2)_3.CO_2H$ . (*CH\_2*)<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. Nadeln aus (viel) Alkohol. Schmelzpt.: 187° (unter Zersetzung) (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 649).

Aethylester  $C_8H_{15}O_3N_3 = NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).(CH_2)_2.CO_2.C_2H_5$ . Schmelzpunkt des aus käuflicher Lävulinsäure bereiteten Präparates: 150°, des aus synthetischer Lävulinsäure hergestellten Präparates: 136° (MONTMARTINI, *G.* 27 II, 176).

$\gamma$ -Acetylbuttersäuresemicarbazon  $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).(CH_2)_2.CO_2H$ . *B.* Beim Aufkochen von  $\gamma$ -Acetylbuttersäure (S. 243) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 69, 1513). — Lange, schmale Blättchen (aus siedendem Wasser) mit 1 Mol.-Gew.  $H_2O$ , das bei 100° entweicht. Schmelzpt.: 180° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (VORLÄNDER, *A.* 294, 269); 173—174° (unter Zersetzung) (*B.*, *P.*). Leicht löslich in heissem Wasser.

Semicarbazon der  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Acetobuttersäure  $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3.C:(N.NH.CO.NH_2).CH_2.CHI(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Prismen (aus Wasser) (VON SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* 308, 188).

Dimethylävlinsäuresemicarbazon (vgl. S. 245)  $C_8H_{16}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . Nadeln. Schmelzpt.: 190° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol (TIEMANN, *B.* 30, 597; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 718).

Semicarbazon der  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -Acetobuttersäure (vgl. S. 247)  $C_8H_{17}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ . Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzpunkt: 172° (unter Zersetzung) (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* 304, 21).

Semicarbazon der 3,3-Dimethylhexanon(2)-Säure(6) (vgl. S. 247)  $C_8H_{17}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . Nadeln. Schmelzpt.: 185° (TIEMANN, *B.* 30, 253; PERKIN, *Soc.* 73, 844; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 721).

Semicarbazon der  $\alpha$ -Isobutylävlinsäure (vgl. S. 249)  $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$ . Tafeln. Schmelzpt.: 192° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 52).

Semicarbazon der Geronsäure (vgl. S. 249)  $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . Krystalle aus viel Essigester. Schmelzpt.: 164°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Zersetzungsmitteln. Regeneriert mit alkoholischer Schwefelsäure die ölige Geronsäure (TIEMANN, *B.* 31, 859).

Semicarbazon der Isogeronsäure  $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ . Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzpt.: 198°. Fast unlöslich in Essigester. Wird durch alkoholische Schwefelsäure schwerer gespalten als das Semicarbazon der Geronsäure (T., SCHMIDT, *B.* 31, 883).

Semicarbazon der 4,4-Dimethyl-Oktanon(2)-Säure(8) (vgl. S. 250)  $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.C(CH_3)_2.(CH_2)_3.CO_2H$ . Schmelzpt.: 161° (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 548). Semicarbazon der 2,6-Dimethyloktanon(3)-Säure(8) (vgl. S. 249)  $C_{11}H_{21}O_3N_3 = (CH_2)_3.CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_2H_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Prismen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzpt.: 152° (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 27).

Semicarbazon der 3-Methoxyäthyl-Heptanon(6)-Säure(1) (vgl. S. 250)  $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152–153° (B., O., *B.* 29, 31).

Semicarbazon  $C_{11}H_{21}O_3N_3$  der Ketonssäure  $C_{10}H_{18}O_3$  aus Tetrahydroeucarvon (vgl. S. 251, Nr. 13). Lange Nadeln. Schmelzpt.: 191°. Löslich in Chloroform und Eisessig (B., *B.* 31, 2073).

b) Derivate anderer Aldehyd- und Keton-Säuren.

Semicarbazon des Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)-Aethylsters (vgl. S. 257)  $C_9H_{15}O_3N_3 = C_2H_5.CO_2.C_5H_7:N.NH.CO.NH_2$ . Weisse Nadeln. Schmelzpt.: 143° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1020).

Semicarbazon des 1-Methyl-Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)-Aethylsters  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ | \\ >C:N.NH.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ . Schmelzpt.: 153°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer in siedendem Wasser (B., *Bl.* [3] 21, 1022).

III. Norpinsäurealdehydsemicarbazon  $C_9H_{16}O_3N_3 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH(CO_2H) \\ \diagdown CH(CH:N.NH.CO.NH_2) \end{matrix} > CH_2$ . B. Aus Norpinaldehydsäure, welche aus Oxypinsäure (S. 380) durch Oxydation mit  $PbO_2$  in essigsaurer Lösung entsteht, durch Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wässriger Lösung (BAEYER, *B.* 29, 1909). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelzpt.: 188–189° (unter Gasentwicklung).

Camphononsäuresemicarbazon  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$ . B. Aus der Säure und salzsaurem Semicarbazid mit Natriumacetat in methylalkoholischer, wässriger Lösung bei 70–80° (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 1002). — Prismen. Schmelzpt.: 230–231° (unter Zersetzung).

Semicarbazon der Dihydroisolauronsäure (vgl. S. 259)  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$ . Krystalle. Schmelzpt.: 229° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (BLANC, *Bl.* [3] 21, 843).

Isothujaketonssäuresemicarbazon (vgl. S. 260)  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzpt.: 193° (WALLACH, *B.* 30, 426).

Campholonsäuresemicarbazon (vgl. S. 261)  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzpt.: 224° (TIEMANN, *B.* 30, 252).

Semicarbazon der 1-Pinonsäure (vgl. S. 261)  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{15}:N.NH.CO.NH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 232° (TIEMANN, *B.* 29, 3016).

Semicarbazon der Isolauronsäure (vgl. S. 266)  $C_{10}H_{18}O_3N_3 = CO_2H.C_9H_{11}:N.NH.CO.NH_2$ . Schmelzpt.: 247–248° (PERKIN, *Soc.* 73, 841).

3-Methoxyäthyl-Heptanon(6)-olid(1,3')-Semcarbazon (vgl. S. 312)  $C_{11}H_{19}O_3N_2 =$   
 $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2 : N.NH.CO.NH_2 \\ \diagdown O.CO \end{array} \quad \text{Schmelzpt.: } 199-200^\circ \text{ (WALLACH, A. 291,$

343). Sehr wenig löslich in Wasser.

Semcarbazon des Dimethylhydroresorecylsäureäthylesters (vgl. S. 350)

$C_{13}H_{15}O_4N_2 = (C_2H_5.CO_2)(CH_3)_2C_6H_5O : N.NH.CO.NH_2$ . Schuppen. Schmelzpt.:  $212^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VORLÄNDER, A. 294, 301).

Alloxansemicarbazid  $C_5H_6O_5N_5$ . *Darst.* Man löst gleiche Theile Alloxan (S. 786) und salzsaures Semicarbazid in 50 Thln. Wasser, mischt und giebt conc. Natriumacetatlösung hinzu (BROMBERG, B. 30, 132). — Farblose, breite Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich über  $120^\circ$ . Die Lösung in Alkalien wird beim Erwärmen zersetzt. Kochen mit verdünnten Säuren giebt das Anhydroproduct  $C_5H_4O_3N_5$ .

Anhydroalloxansemicarbazid  $C_5H_4O_3N_5$ . *Darst.* Aus Alloxansemicarbazid durch Erwärmen mit Salzsäure (B., B. 30, 132). — Feine Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich über  $180^\circ$ . Löst sich in Alkalien bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Der nach dem Oxydiren der Substanz mit  $KClO_3 + HCl$  erhaltene Abdampfrückstand giebt die Murexidreaction (vgl. S. 747).

Dimethylalloxansemicarbazid  $C_7H_{11}O_5N_5$  (im Vacuum). B. Analog dem Alloxansemicarbazid (B., B. 30, 133). — Kleine Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb  $120^\circ$ . Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entsteht Anhydrodimethylalloxansemicarbazid.

Anhydrodimethylalloxansemicarbazid  $C_7H_9O_4N_5$ . B. Beim Erwärmen von Dimethylalloxansemicarbazid mit verdünnten Säuren (B., B. 30, 134). Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Dimethylalloxan (S. 786) mit 1 Thl. salzsaurem Semicarbazid, beide gelöst in 5 Thln. Wasser (B.). — Blättchen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich oberhalb  $190^\circ$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht eine Verbindung  $C_6H_{11}O_3N_5$ .

Verbindung  $C_6H_{11}O_3N_5$ . B. Bei kurzem Erwärmen auf  $60^\circ$  von 1 g Anhydrodimethylalloxansemicarbazid mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge von 33% (B., B. 30, 134):  $C_7H_9O_4N_5 + H_2O = C_6H_{11}O_3N_5 + CO_2$ . — Lange, feine Prismen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich gegen  $270^\circ$ .

Semcarbazon der Isoketocamphersäure (vgl. S. 382)  $C_{11}H_{19}O_5N_2 = (CO_2H)_2C_6H_{14} : N.NH.CO.NH_2$ . Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.:  $187^\circ$  (TIEMANN, B. 29, 3018).

#### Carbohydrazid und Derivate.

Carbohydrazid  $CH_6ON_4 = CO(NH.NH_2)_2$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g Kohlen-säurediäthylester (S. 219) mit 5 g Hydrazinhydrat auf  $100^\circ$  (CURTIUS, HEIDENREICH, B. 27, 57; J. pr. [2] 52, 469). — *Darst.* Man versetzt 25 g Hydrazin, in 25 g Wasser gelöst, mit 25 g Kohlensäurediphenylester (Hptw. Bd. II, S. 663), saugt das nach dem Abkühlen auskrystallisirende Hydrazinphenolat ab und dampft die wässrige Lösung im Vacuum ein (CAZENEUVE, MOREAU, C. r. 129, 1255). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.:  $152^\circ$ . Unlöslich in Aether, Benzol und  $CHCl_3$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Salpetrige Säure erzeugt Carbazid (S. 837). Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in  $CO_2$  und Hydrazin. Jod + Alkohol erzeugt  $CH_6ON_4.HJ$ . Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureäther auf  $100^\circ$  entsteht Methenylcarbohydrazid (s. u.). —  $CH_6ON_4.2HCl$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $210^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $CH_6ON_4.H_2SO_4$ . Glänzende Säulen. Schmelzpt.:  $218^\circ$  (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in siedendem Wasser.

Methenylcarbohydrazid  $C_5H_4ON_4 = CO \begin{array}{l} \diagup NH-N \\ \diagdown NH.NH \end{array} CH$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von 1 Mol.-Gew. Carbohydrazid mit 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäureäther (S. 117) (C., H., B. 27, 2685; J. pr. [2] 52, 475). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.:  $181^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung erst bei längerem Kochen. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure in Ameisensäure und Carbohydrazid. —  $Ag.C_2H_3ON_4$ . Niederschlag. Leicht löslich in Säuren und Ammoniak.

Urazol  $NH \begin{array}{l} \diagup CO.NH \\ \diagdown CO.NH \end{array}$  und Derivate s. *Spl. zu Bd. IV, S. 1101 u. 1102.*

Hydrazodicarbonamid  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Azodicarbonamid  $NH_2.CO.N : N.CO.NH_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Hydrazodicarbonamidin  $NH_2(NH)C.NH.NH.C(NH).NH_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

Azodicarbonamidin  $NH_2(NH)C.N : N.C(NH).NH_2$  s. *Hptw. Bd. I, S. 1495 u. Spl. dazu.*

**Bishydrazincarboxyl, Diharnstoff, p-Urazin**  $C_2H_4O_2N_4 = CO(NH.NH)_2.CO$ . *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$  von 1 Mol.-Gew. Hydrazindicarbonester (S. 822) mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* 27, 2684; *J. pr.* [2] 52, 481). Man dampft das Product mit Salzsäure ein und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. — Aus Hydrazinsulfat und Hydrazodicarbonamid (S. 847) bei  $210-215^\circ$  (PURGOTTI, *R. A. L.* [5] 6 I, 415; *C.* 1897 II, 569). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $270^\circ$  (C., H.);  $266-267^\circ$  (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, siedendem Eisessig und Alkohol. Die Molekulargewichtsbestimmung ist ebullioskopisch in wässriger Lösung ausgeführt. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $150^\circ$  in  $CO_2$  und Hydrazinsalz. Reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung, FENHÖL'sche Lösung aber nicht. Giebt violettrothe Farbe mit  $H_2SO_4 + HNO_3$ , rothe Farbe mit Eisenchlorid. —  $C_2H_3O_2N_4.NH_4 + H_2O$ . Grosse Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hydrazinsalz  $C_2H_4O_2N_4.N_2H_4$ . Seideglänzende Prismen. Schmelzp.:  $197^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. —  $Ba(C_2H_3O_2N_4)_2 + 3H_2O$ . Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag.C_2H_3O_2N_4$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak.

### Hydrazinderivate der Thiohohlensäuren.

Die freien Dithiocarbazinsäuren  $R.NH.NH.CS.SH$  sind sehr unbeständig; die Kaliumsalze oder Ester lassen sich aber leicht mit  $CS_2$ ,  $COCl_2$ , Aldehyden und Ketonen zu Derivaten des Thiobiazols condensiren, indem sie nach der Formel  $R.NH.N:C(SR')_2SH$  reagieren und die beiden Wasserstoffatome als  $H_2S$ ,  $2HCl$  oder  $H_2O$  austreten (Busch, *J. pr.* [2] 60, 25).

**Dithiocarbazinsäure**  $CH_4N_2S_2 = NH_2.NH.CS.SH$ . *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in 1 Mol.-Gew. reines  $CS_2$  (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* 27, 58; *J. pr.* [2] 52, 486). Man lässt 1 Stunde lang stehen. Nicht im freien Zustande bekannt. —  $N_2H_4.CH_4N_2S_2$ . Prismen. Schmelzp.:  $124^\circ$  (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen in  $CS_2$  und  $N_2H_4.H_2S$ . Zerfällt mit Säuren in  $CS_2$  und Hydrazin. Mit Benzaldehyd entsteht Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38). —  $Ag.CH_3N_2S_2$ . Hellgelber, pulveriger Niederschlag.

**Hydrazin-bis-Dithiocarbonsäure**  $C_2H_4N_2S_4 = HS.CS.NH.NH.CS.SH = (HS)_2C:N.N:C(SH)_2$ .

**Thiobiazoldithiol (Anhydrosulfid der Hydrazin-bis-Dithiocarbonsäure)**  
 $C_2H_2N_2S_3 = \begin{matrix} N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ HS.C.S.C.SH \end{matrix}$ . *B.* Man trägt allmählich 1 g Kalilauge, gelöst in 50 ccm

Alkohol, in ein Gemisch aus 10 g Hydrazinsulfat, gelöst in wenig Wasser, 20 g  $CS_2$  und 40 g Alkohol ein und kocht 3 Stunden lang (Busch, *B.* 27, 2519). Man filtrirt vom  $K_2SO_4$  ab und fällt das Filtrat mit conc. Salzsäure. — Nadelchen (aus Aether). Schmelzpunkt:  $168^\circ$  (unter Aufschäumen). Schwer löslich in  $CHCl_3$  und Benzol. Färbt sich am Licht rasch gelb. Ist stark sauer. Durch Oxydation entsteht je nach dem Mittel: ein Disulfid (durch Jod oder  $FeCl_3$ ), ein Polysulfid (durch  $FeCl_3$ ) oder eine Disulfosäure (durch  $KMnO_4$ ) (s. u.) (*B.*, ZIEGEL, *J. pr.* [2] 60, 41). —  $N_2H_4.C_2H_2N_2S_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $180^\circ$ . —  $K_2.C_2N_2S_3$ . Blättchen. Schmelzp.:  $285^\circ$  (unter Zersetzung). Fast unlöslich in absolutem Alkohol, äusserst leicht löslich in Wasser. Hygroscopisch.

**Dimethyläther des Thiobiazoldithiols**  $C_4H_6N_2S_3 = \begin{matrix} N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_3.S.C.S.C.S.CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz durch  $CH_3J$  (*B.*, Z., *J. pr.* [2] 60, 42). — Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt:  $136^\circ$ . In den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich.

**Disulfid des Thiobiazoldithiols**  $C_4H_2N_4S_6 = \begin{matrix} N-N & N-N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ HS.C.S.C.S.S.C.S.C.SH \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Thiobiazoldithiol durch Jod oder  $FeCl_3$  in alkoholischer Lösung (*B.*, Z., *J. pr.* [2] 60, 42). — Citronengelbe, glänzende Krystalle aus Methylalkohol: Schmelzp.:  $175^\circ$ . In heissem Alkohol leicht löslich. Alkoholisches Kali spaltet bei gewöhnlicher Temperatur zum Dithiol. Anilin liefert Thiobiazoldithiol und Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid  $C_8H_7N_3S_3$  (s. Spl. zu Bd. IV, S. 496). —  $K_2.C_4N_4S_6$ . Citronengelbe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.:  $205^\circ$ .

**Polysulfid des Thiobiazoldithiols** ( $C_2N_2S_3$ )<sub>x</sub>. *B.* Aus dem Dithiol durch  $FeCl_3$  neben dem Disulfid (*B.*, Z., *J. pr.* [2] 60, 43). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.:  $207^\circ$ . In indifferenten Mitteln unlöslich. Alkoholisches Kali liefert das Dithiol zurück. Durch Anilin entsteht neben Thiobiazoldithiol das Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid.

Thiobiazoldisulfosäure  $C_2H_2O_6N_2S_3 = \begin{matrix} N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ HO_3S.C.S.C.SO_3H \end{matrix}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Thiobiazoldithiolkalium durch  $KMnO_4$  in der Kälte. Die Säure lässt sich nicht isolieren (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 45). —  $(C_2N_2S)(SO_3K)_2$ . Schöne, glasglänzende Säulen aus Wasser. In Alkohol unlöslich. Gibt mit  $BaCl_2$  einen Niederschlag. Durch conc. Salzsäure entsteht oxythiobiazolsulfosaures Kalium (s. u.).

Oxythiobiazolonsulfosäure  $C_2H_2O_4N_2S_3 = \begin{matrix} N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ HO.C.S.C.SO_3H \end{matrix}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus thiobiazoldisulfosaurem Kalium durch heisse, conc. Salzsäure (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 46). Die freie Säure liess sich nicht isolieren. — Kaliumsalz  $K.C_2HO_4N_2S_2 = OH.C_2N_2S.SO_3K$ . Farblose, glasglänzende Säulen. In Wasser leicht löslich. Reagirt sauer. Gibt mit  $BaCl_2$  keinen, mit  $AgNO_3$  erst in der Hitze einen weissen, käsigen Niederschlag.

Methyldithiobiazolonthiol  $C_3H_4N_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ SC.S.C.SH \end{matrix}$ . *B.* Aus Methylhydrazinsulfat (S. 623),  $CS_2$  und alkoholischem Kali (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 51). — Farblose Nadeln aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure. Schmelzp.: 69°. In Aether leicht löslich.  $FeCl_3$  oxydirt zum Disulfid,  $KMnO_4$  zur Sulfosäure. —  $C_3H_8N_2S_2.SK$ . Weisse Nadelchen aus Alkohol durch Aether.

Methyldithiobiazolonthiomethan  $C_4H_8N_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.N-N \\ \vdots \quad \vdots \\ SC.S.C.S.CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Methyldithiobiazolonthiols durch  $CH_3J$  (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 53). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 88°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Addirt Brom.

Methyldithiobiazolondisulfid  $C_6H_8N_4S_6 = \begin{matrix} CH_3.N-N & N-N.CH_3 \\ \vdots \quad \vdots & \vdots \quad \vdots \\ SC.S.C.S.S.C.S.CS \end{matrix}$ . *B.* Aus Methyldithiobiazolonthiol durch  $FeCl_3$  in Alkohol (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 57). — Glänzende, gelbliche Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 141°. Nur in Chloroform leicht löslich. Methyldithiobiazolonthiomethandibromid  $C_4H_8N_2S_3Br_2$ . Dunkelorange Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 124° (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 53).

Methyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium  $C_3H_8N_2S_2.SO_3K$ . *B.* Aus Methyldithiobiazolonthiolkalium durch  $KMnO_4$  (*B.*, *Z.*, *J. pr.* [2] 60, 54). — Nadelchen aus Wasser.

Thiosemicarbazid  $CH_3N_3S = NH_2.CS.NH.NH_2$ . *B.* Man erwärmt 50 g Hydrazinsulfat mit 200 ccm Wasser und 27 g wasserfreiem  $K_2CO_3$ , fügt 40 g Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, versetzt dann mit 200–300 ccm heissem Spiritus und saugt ab. Man kocht das vom Alkohol befreite Filtrat unter Umrühren sehr heftig ein (*FREUND, SCHANDER, B. 29, 2501*; vgl. *FREUND, IMGART, B. 28, 948*). Man versetzt das Product nach dem Erkalten mit etwas Wasser, saugt vom entstandenen Thiosemicarbazidrhodanat ab, kocht das Filtrat wieder ein u. s. w. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181° bis 183°. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit  $NaNO_2$  entsteht Aminotriazolsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232). Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Hydrochlorids entstehen  $N_2H_4$  und Hydrazindithiocarbonyl (S. 834). Mit Ameisensäure entsteht Formylthiosemicarbazid. Bei vorsichtigem Erhitzen mit Ameisensäure auf 190° entsteht Triazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1101). Analog wirkt Essigsäureanhydrid. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Methyl-Iminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1106), bei 100° im Rohr dagegen entsteht dessen Acetylderivat. Das Hydrochlorid liefert mit  $KCNO$  Hydrazinmonothiocarbonyl (s. u.). Mit Phenylcarbonimid entsteht Anilinformyl-Thiosemicarbazid (Spl. zu Bd. II, S. 353). — Hydrochlorid. Schmelzp.: 186–190°. Löslich in ca. 4 Thln. Wasser. — Rhodanat. Zersetzt sich bei 200–202°.

4-Methylthiosemicarbazid  $C_2H_7N_3S = CH_3.NH.CS.NH.NH_2$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer eiskalten Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl (S. 723) in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Hydrazinhydrat (*PULVERMACHER, B. 27, 622*). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137–138°. Unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. Acetylchlorid erzeugt Methyliminomethylthiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1106).

1,4-Dimethylthiosemicarbazid  $C_3H_9N_3S = CH_3.NH.CS.NH.CH_3$ . *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Methylsenföl (S. 723) und Methylhydrazin (S. 623) (*MARKWALD, SEDLACEK, B. 29, 2920*). — Kryställchen. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether.

4-Aethylthiosemicarbazid  $C_3H_9N_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.NH_2$ . *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Aethylsenföl (S. 724) in die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (*FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2486*). — Krystalle

(aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Mit Ameisensäure entsteht 1-Formyl-4-Aethylthiosemicarbazid (s. u.). Salpetrige Säure erzeugt Aethylaminotriazulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232).

**1-Methyl-4-Aethylthiosemicarbazid**  $C_4H_{11}N_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.CH_3$ . *B.* Aus Aethylsenföl (S. 724) und Methylhydrizin (S. 623) + Aether (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* 29, 2920). — Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Wasser, schwer in Aether und Ligroin. —  $C_4H_{11}N_3S.2HCl.PtCl_4$ . Braunrother, krystallinischer Niederschlag.

**4-Allylthiosemicarbazid**  $C_5H_9N_3S = C_3H_5.NH.CS.NH.NH_2$ . *B.* Aus Allylsenföl (S. 725) und Hydrazinhydrat (HEMPEL, *B.* 27, 625). — Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Allyliminomethylthiosemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1106). Benzoylchlorid erzeugt Benzoylallylthiosemicarbazid (Hptw. Bd. II, S. 1173). Mit salpetriger Säure entsteht Allylaminotriazulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232).

**1-Formylthiosemicarbazid**  $C_2H_5ON_3S = NH_2.CS.NH.NH.CHO$ . *B.* Beim Kochen von Thiosemicarbazid mit überschüssiger Ameisensäure (FREUND, MEINECKE, *B.* 29, 2513). — Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 174—175°. Unlöslich in Aether, Benzol und  $CHCl_3$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte. Acetylchlorid erzeugt salzsaures Iminothiosemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1102) und beim Erhitzen dessen Acetylderivat. Beim Erhitzen auf 190° entsteht Triazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1101).

**1-Formyl-4-Methylthiosemicarbazid**  $C_3H_7ON_3S = CH_3.NH.CS.NH.NH.CHO$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Methylthiosemicarbazid mit absoluter Ameisensäure (PULVERMACHER, *B.* 27, 623). — Atlasglänzende Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (FREUND, SCHWARZ, *B.* 29, 2489). Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Bei kurzem Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht Methyliminothiosemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1102), beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Methyltriazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1102). — Hydrochlorid. Schmelzp.: ca. 250°.

**1-Formyl-4-Aethylthiosemicarbazid**  $C_4H_9ON_3S = C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CHO$ . *B.* Beim Aufkochen von 4-Aethylthiosemicarbazid mit wenig überschüssiger, krystallisirter Ameisensäure (F., SCH., *B.* 29, 2486). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 163—164°. Unlöslich in Aether.

**1-Formyl-4-Allylthiosemicarbazid**  $C_5H_9ON_3S = C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CHO$ . Sechseitige Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 128—129° (HEMPEL, *B.* 27, 627).

**1-Acetylthiosemicarbazid**  $C_4H_7ON_3S = NH_2.CS.NH.NH.C_2H_5O$ . *B.* Beim Erwärmen von Thiosemicarbazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FREUND, MEINECKE, *B.* 29, 2515). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Benzol. Mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Methyliminothiosemicarbazid (Hptw. Bd. IV, S. 1106). Beim Erhitzen auf 185° entsteht Methyltriazolthiol (Hptw. Bd. IV, S. 1106).

Methylthioaminohydantoïn  $C_4H_7ON_3S = \begin{matrix} CH_2.N(NH_2) \\ | \\ CO-N(CH_3) \end{matrix} CS$ . *B.* Beim Erhitzen der aus Hydrazinoessigsäure (S. 674) und Methylsenföl (S. 723) erhaltenen Methylthioaminohydantoïnsäure mit Wasser auf 103° (TRAUBE, HOFFA, *B.* 31, 169). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

**Diacetonthiosemicarbazid**  $C_7H_{15}ON_3S = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.NH_2$ . *B.* Beim Uebergießen von Diacetonsenföl (S. 725) mit Hydrazinhydrat (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1044). — Krystalle. Schmelzp.: 148—151°. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entsteht Anhydrodiacetonthiosemicarbazid.

**Anhydrodiacetonthiosemicarbazid**  $C_7H_{13}N_3S$ . *B.* Beim Kochen einer mit 5 Tropfen Schwefelsäure (von 25%) versetzten Lösung von 2 g Diacetonthiosemicarbazid in 50 ccm Wasser (G., P., *B.* 27, 1045). — Krystallpulver. Schmelzp.: 211—214°. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leichter in Xylol.

**Hydrazinmonothiodicarbonamid**  $C_2H_6ON_4S = NH_2.CS.NH.NH.CO.NH_2$ . *B.* Beim Eintragen der Lösung von 6,5 g  $KCNO$  in die Lösung von 10 g salzsaurem Thiosemicarbazid in 40 ccm Wasser (FREUND, SCHANDER, *B.* 29, 2508). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 218—220°, unter Bildung eines bei 235—240° schmelzenden Körpers. Löslich in Alkalien und in starker Salzsäure. Beim Kochen mit  $FeCl_3$  entsteht eine Verbindung  $C_4H_9O_2N_4S$ . Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Thiourazol, salzsaures Thiosemicarbazid und  $NH_4Cl$ .

**Verbindung**  $C_4H_8O_2N_4S$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von  $FeCl_3$ -Lösung in die siedende Lösung von 5 g Hydrazinmonothiodicarbonamid in 100 ccm Wasser (F., SCH., *B.* 29, 2509). Man engt die heiss filtrirte Lösung im Vacuum auf 20 ccm ein und zersetzt das Hydrochlorid durch Ammoniak. — Krystallpulver (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge. —  $C_4H_8O_2N_4S.HCl$ . Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 219—224°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser.

Hydrazindithiocarbonamid  $C_6H_8N_4S_2 = NH_2.CS.NH.NH.CS.NH_2$ . *B.* Beilängerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat mit 2 Mol.-Gew.  $NH_4.CNS$  (F., WISCHEWIANSKY, *B.* 26, 2877). Entsteht neben Thiosemicarbazid bei 2-stdg. Kochen von 50 g Hydrazinsulfat mit 85 g KCNS und 150 g Wasser (F., IMGART, *B.* 28, 948). Bei 4—5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Mol.-Gew. Diammoniumbichlorid mit 1 Mol.-Gew. CNS.  $NH_4$ , beide gelöst in wenig Wasser (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 488). Bei 4—5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von  $N_2H_4.CNSH$ , gelöst in Wasser (C., H.). Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Thiosemicarbazid (F., SCHANDER, *B.* 29, 2502). — Lange Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 221—223° (F., *B.* 27, 1774). Löslich in 418,5 Thln. Wasser von 23°. Leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Dithiourazol und salzsaures Iminothiourazol. Liefert mit Salzsäure bei 135°  $H_2S$  und  $N_2H_4$ .

Hydrazindithiocarbonäthylamid  $C_8H_{14}N_4S_2 = C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Aethylsenföl, gelöst in 4 Thln. Alkohol, mit überschüssigem Hydrazinsulfat, suspendiert in Wasser (+ 1 Mol.-Gew. Soda) (F., IMGART, *B.* 28, 951). — Glänzende Blättchen (aus Fuselöl). Zersetzt sich bei 270°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol,  $CHCl_3$  und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen 1-Aethyldithiourazol und salzsaures 1-Aethyläthyliminothiourazol.

Hydrazindithiocarbonallylamid  $C_8H_{14}N_4S_2 = C_3H_7.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_3H_7$ . *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und 1 Mol.-Gew. Soda in möglichst wenig Wasser mit Allylsenföl, gelöst in 4 Thln. Alkohol (F., WISCHEWIANSKY, *B.* 26, 2878). — Beim Kochen mit  $COCl_2$  (und Toluol) entsteht salzsaures 1-Allyl-3-Allylimino-2-Thiourazol (s. u.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) entstehen Allyldithiourazol, 1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol (s. u.) und Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (Spl. zu Bd. IV, S. 1102).

1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol  $C_8H_{12}N_4S = CS \begin{matrix} \text{NH} & \text{—} & \text{NH} \\ & \text{N}(C_3H_5).C & : N.C_3H_5 \end{matrix}$ . *B.* Das

Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von Hydrazindicarbonthioallylamid (s. o.) mit  $COCl_2$ , gelöst in Toluol (F., W., *B.* 26, 2878). Entsteht in geringer Menge neben Allyldithiourazol und Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (Spl. zu Bd. IV, S. 1102) beim Kochen von Hydrazindithiocarbonäthylamid mit Salzsäure (D: 1,19) (F., HEILBRUN, *B.* 29, 859). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol.  $CH_3J$  erzeugt bei 100° das Hydrojodid  $C_8H_{14}N_4S.HJ$  (s. u.). —  $C_8H_{12}N_4S.HCl + 3H_2O$ . Schmelzp.: 49°. —  $C_8H_{12}N_4S.2HCl.PtCl_4$ . Niederschlag. Schmilzt nicht bis 280°.

Nitrosoderivat  $C_8H_{11}(NO)N_4S$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (F., WISCHEWIANSKY).

Base  $C_8H_{14}N_4S$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° der Base  $C_8H_{12}N_4S$  (s. o.) mit 1 Mol.-Gew.  $CH_3J$  und Holzgeist (F., W., *B.* 26, 2879). —  $C_8H_{14}N_4S.HCl$  (bei 100°). Blättchen. —  $C_8H_{14}N_4S.HJ$ . Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167°.

**2. Glykolsäurehydrazid**  $C_2H_4O_2N_2 = HO.CH_2.CO.NH.NH_2$  *s. Hptw. Bd. I, S. 1194 u. Spl. dazü*

Glykolhydrazinacetessigester  $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_2(OH).CO.NH.N:C(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Glykolhydrazid bis zur Lösung (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 369). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich.

**3. Lävulinsäurehydrazid**  $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Lävulinsäureäthylester, gelöst in 1 Thl. Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] 50, 522). — Prismen. Schmelzp.: 82°. Zerfällt beim Erhitzen in 3-Methylpyridazinon (Hptw. Bd. IV, S. 525) und Wasser.

## C. Hydrazide der Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

**I. Hydrazide der Oxalsäure**  $C_2H_2O_4$ .

Oxalyhydrazid  $C_4H_6O_2N_4 = C_2O_3(NH.NH_2)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäureester und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat + wenig Alkohol (SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 194). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 235° (unter Braunfärbung). Fast unlöslich in absolutem

Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Das Hydrochlorid zerfällt mit  $\text{NaNO}_2$  in  $\text{N}_3\text{H}$ , Oxalsäure und Hydroxialyl (s. u.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf  $150^\circ$  entstehen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Hydrazioxalyl. —  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Krystallinisches Pulver.

Alkylderivate des Oxalylhydrazids s. auch *Hptw.* Bd. I, S. 1370, Z. 9 v. u. bis S. 1371, Z. 14 v. o.

**s-Dimethylidibutyl-Oxalhydrazid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{NH.N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.:  $156^\circ$  (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 320). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol.

**Oxalylidihydrazinoacetal**  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{N}_2\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)]_2$ . B. Beim Stehen einer mit 1 Thl. Oxaläther versetzten, kalten wässrigen Lösung von 2 Thln. Hydrazinoacetal (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 183). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.:  $134^\circ$ . Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

**Hydrazioxalyl**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4 = \begin{matrix} \text{CO.NH.NH.CO} \\ \text{CO.NH.NH.CO} \end{matrix}$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter

Kühlung von 2 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$  in die mit 1 Vol. Aether überschichtete conc. wässrige Lösung von salzsaurem Oxalhydrazid (CURRIUS, *J. pr.* [2] 52, 223). Beim Erhitzen von salzsaurem Oxalhydrazid auf  $150^\circ$  (C.). — Unlöslich in Alkohol u. s. w., löslich in heissem Vitriolöl. Wird beim Kochen mit conc. Salpetersäure nicht verändert. Liefert mit Salzsäure bei  $150^\circ$  salzsaures Hydrazin.

**Semioxamazid**  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NH}_2\text{CO.CO.NH.NH}_2$ . *Darst.* Man löst 10 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat in 100 g Wasser + 9 g Kalilauge, fügt das gleiche Vol. Alkohol hinzu, filtrirt von ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab, und erwärmt das Filtrat mit 9 g Oxamäthan so lange auf dem Wasserbad, bis letzteres völlig in Lösung gegangen ist. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallbrei wird aus Wasser umkrystallisiert (KERR, UNGER, *B.* 30, 586). — Glänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzpt.:  $220-221^\circ$  (unter Zersetzung). Leicht löslich in Säuren und Alkalien, löslich in 400 Thln. Wasser von  $19^\circ$ , leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Ag-Lösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt. Verbindet sich leicht mit Aldehyden und manchen Ketonen unter Abspaltung von Wasser zu Semioxamazonen, welche durch Erwärmen mit Säuren leicht wieder in die Componenten zerlegt werden. Liefert, 2 Stunden auf  $145^\circ$  erhitzt, eine Säure  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2)_x$ , deren Ag-Salz  $\text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2\text{Ag}$  ziemlich lichtbeständig ist. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Lange, farblose Nadeln. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Feine, weisse Nadeln. —  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_3 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ . Grosse, tiefblau gefärbte Krystalle. —  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_3\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Grünes Pulver.

**Semioxamazidharnstoff**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{NH.CO.NH}_2$ . B. Aus Semioxamazid und K-Cyanat (K., U., *B.* 30, 588). — Feine Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzpt.:  $215^\circ$  (unter Zersetzung).

**Methylcyclohexanonsemioxamazid**  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9\text{:N.NH.CO.CO.NH}_2$ . B. Beim Erwärmen molekularer Mengen von Methylcyclohexanon und Semioxamazid (K., U., *B.* 30, 593). — Nadelchen aus Aetheralkohol. Schmelzpt.:  $153-154^\circ$ . Ziemlich schwer löslich. Beim Lösen in heissem Wasser sich zersetzend.

**Acetessigestersemioxamazid**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3\text{C}(\text{N.NH.CO.CO.NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Acetessigester und Semioxamazid (K., U., *B.* 30, 592). — Harte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt.:  $125-127^\circ$ . Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich in Wasser und heissem Alkohol.

**Carbohydrazimin**  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4 = \text{NH}_2\text{NH.C}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{NH.NH}_2$  s. *Hptw.* Bd. IV, S. 1330 u. *Spl. dazw.*

**Cyansemicarbazid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NH}_2\text{CO.NH.N:C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2)\text{N.NH.CO.NH}_2$  s. *Hptw.* Bd. IV, S. 1329.

**Dicyansemicarbazid**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_5 = \text{NH}_2\text{CO.NH.N:C}(\text{NH}_2)\text{CN}$  s. *Hptw.* Bd. IV, S. 1329.

**2. Malonylhydrazid**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CH}_2(\text{CO.NH.NH}_2)_2$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäureester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf  $120^\circ$  (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 187). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.:  $154^\circ$  (RUHEMANN, *B.* 27, 660). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit salpetriger Säure Malonazid (S. 837) und  $\text{N}_3\text{H}$ . —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Nadelchen. Schmelzpt.:  $197^\circ$  (unter Gasentwicklung).

**3. Succinhydrazid, Bernsteinsäurehydrazid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{NH}_2\text{NH.CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.NH}_2$ . B. Analog der Bildung von Malonylhydrazid (s. o.) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 190). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzpt.:  $167^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit  $\text{NaNO}_2$  und Eisessig einen Körper  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  (?).

Verbindung  $C_8H_{16}O_4N_6 = C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.NH.NH_2 \\ CO.NH \end{array} \right\rangle \begin{array}{l} NH_2.NH.CO \\ NH.CO \end{array} C_2H_4(?)$ . *B.* Aus Succinylglycinester und Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 445). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**4.  $\beta$ -Methyladipinsäurehydrazid**  $C_7H_{16}O_2N_4 = NH_2.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$ . *B.* Aus rechtsdrehendem  $\beta$ -Methyladipinsäureäthylester (S. 301) durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] 17, 806). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 136°. Löslich in Wasser, siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**5. Korksäurehydrazid**  $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_2)_6(CO.NH.NH_2)_2$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Korksäureester (S. 303) in 2 $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. nahezu siedendes Hydrazinhydrat (CURTIUS, CLEMM, *B.* 29, 1166). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185–186°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Mit salpetriger Säure entsteht Korksäureazid  $C_8H_{12}O_2N_6 = (CH_2)_6(CO.N_3)_2$  (Nadeln, Schmelzp.: ca. 25°, leicht löslich in Alkohol u. s. w.), das beim Erwärmen mit absolutem Alkohol Hexamethylendiurethan (S. 714) liefert.

**6. Fumarsäurehydrazid**  $C_4H_6O_2N_4 = C_2H_2(CO.NH.NH_2)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Fumarsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 699) und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, in wässriger Lösung (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 451). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 220° (unter Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetrige Säure erzeugt äusserst explosives Fumarazid  $C_2H_2(CO.N_3)_2$ , das beim Kochen mit absolutem Alkohol in  $N_2$ , Acetylendiurethan (S. 714) und wenig  $N_2H$  zerfällt.

Acetonfumarylhydrazin  $C_{10}H_{16}O_2N_4 = C_2H_2[CO.NH.N:C(CH_3)_2]_2$ . *B.* Beim Kochen von Fumarylhydrazin mit Aceton (S. 494) (R.). — Krystalle. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Aceton und Fumarylhydrazin.

**7. Sec. Maleinsäurehydrazid**  $C_4H_4O_2N_2 = C_2H_2 \left\langle \begin{array}{l} CO.NH \\ CO.NH \end{array} \right\rangle$ . *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Maleinsäureanhydrid (S. 323) und Hydrazinhydrat (CURTIUS, FÖRSTINGER, *J. pr.* [2] 51, 391). Man löst das Product in wenig Wasser, versetzt vorsichtig mit Alkohol und engt ein. — Krystalle. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert.

**N-Aminomaleinimid**  $C_4H_4O_2N_2 = C_2H_2 \left\langle \begin{array}{l} C:N.NH_2 \\ >O \\ CO \end{array} \right\rangle$ . *B.* Entsteht neben anderen

Verbindungen beim Eintragen von Hydrazinhydrat in eine alkoholische Lösung von Maleinsäureanhydrid (C., F., *J. pr.* [2] 51, 389). — Pulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Zerfällt mit Benzaldehyd in Hydrazinhydrat und Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38). Liefert ein Acetylderivat. — Kupfersalz. Blaugrün. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Gelbe, zersetzliche Flocken. Schmelzp.: oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetylderivat  $C_6H_8O_3N_2 = C_4H_3O_2N_2.C_2H_3O$ . Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: ca. 280° (C., F.).

## D. Hydrazide der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

**Weinsäurehydrazid**  $C_4H_{10}O_4N_4 = \begin{array}{l} CH(OH).CO.NH.NH_2 \\ CH(OH).CO.NH.NH_2 \end{array}$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure (S. 394) und Hydrazin (ROTHENBURG, *B.* 26, 2058). — Nadeln. Schmelzp.: 182,5–183°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, unlöslich in Aether.

## XXXXVI b. Säureazide.

### I. Azide der Kohlensäure $H_2CO_3$ .

Stickstoffkohlensäuremethylester  $C_2H_3O_2N_3 = CH_3.O.CO.N \left\langle \begin{array}{l} N \\ N \end{array} \right\rangle$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Stickstoffammonium mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethyl-

ester (Hptw. Bd. I, S. 465), gelöst in Aether (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 480). — Flüssig. Kp: 102°.

Carbaminsäureazid  $\text{CH}_2\text{ON}_4 = \text{NH}_2\text{CO.N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Eintröpfeln unter Küh-

lung einer  $\text{NaNO}_2$ -Lösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid (S. 822) + wenig Schwefelsäure (THEIELE, STANGE, *A.* 283, 37; vgl. CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 467). Man sättigt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und extrahirt mehrfach mit Aether. — Beim Eintröpfeln von verdünnter Salzsäure in das auf 45° erwärmte Gemisch aus 2,36 g Hydrazodicarbonamid (S. 847), 2,8 g  $\text{NaNO}_2$  und 50 g Wasser (Th., St.). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92—93° (Th., St.). Schmelzp.: 97° (C., H.). Verpufft, rasch erhitzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zerfällt schon in der Kälte allmählich in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_3\text{H}$ . —  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Flockiger, explosiver Niederschlag.

Allophansäureazid  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_5 = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO.N}_3$ . *B.* Aus salzsaurem Aminobiuret (S. 823) und  $\text{NaNO}_2$  in wässriger Lösung in der Kälte (THEIELE, UMFELDER, *A.* 303, 105). — Fein krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung). In Wasser so gut wie unlöslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Aus der alkoholischen Lösung fällt  $\text{AgNO}_3$  ein weisses, ungemein explosives Silbersalz. Geht beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, Kohlensäure und Stickstoffwassersäure über:  $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_3\text{H}$ . Beim Kochen mit Alkohol spaltet sich ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure ab, daneben aber bildet sich Allophansäureäthylester (S. 733). Durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak entsteht Allophansäureimid (S. 734).

Guanidincarbonsäureazidchlorhydrat  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_6\text{HCl} = \text{N}_3\text{CO.NH.C(NH).NH}_2\text{HCl}$ . *B.* Beim Behandeln einer conc. wässrigen Lösung von Aminodicyanamidindichlorhydrat (S. 823) mit einer Lösung von wasserfreiem Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform (Th., U., *A.* 303, 112). — Fein krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 157°. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Wasser in Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Guanidin (S. 637) zerlegt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht unter Ammoniakabspaltung eine Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$  (Schmelzp.: 187°).

Carbazid, Stickstoffkohlenoxyd  $\text{CON}_6 = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N.CO.N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei allmählichem

Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$  in die conc. wässrige, mit 1 Vol. Aether überschichtete Lösung von 1 g salzsaurem Carbohydrazid (S. 830) (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 472; vgl. *B.* 27, 2684). Man schüttelt die wässrige Schicht mit Aether aus, und verdunstet die über  $\text{CaCl}_2$  entwässerten, ätherischen Auszüge im Vacuum. — Lange, durchdringend riechende Spiesse (aus Aether). Explodirt am Lichte und sehr heftig beim Reiben. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aeusserst flüchtig. Die wässrige Lösung zerfällt allmählich in  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_3\text{H}$ . Zerfällt beim Kochen mit Anilin und Alkohol in Carbanilid (Hptw. Bd. II, S. 378) und  $\text{N}_3\text{H}$ .

**2. Glykolsäureazid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO.N}_3$ . *B.* Aus salzsaurem Glykolhydrazid (S. 834) und  $\text{NaNO}_2$ , unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 225). — Pyramiden (aus Aether). Verpufft beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\text{N}_3\text{H}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Beim Kochen mit Alkohol entsteht das Urethan  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Schmelzpunkt: 189°).

**3. Oxalsäureazid**  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_6 = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N.CO.CO.N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ . *B.* Eine Lösung von 3,84 g salzsaurem Oxalhydrazid (S. 834) in möglichst wenig Wasser wird mit Aether überschichtet und dazu  $\text{NaNO}_2$  hinzugefügt (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] 58, 232). — Krystallinische Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 96—97°. Lagert sich bei Behandlung mit Wasser nicht um, sondern wird verseift.

**4. Malonsäureazid**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_6 = \text{CH}_2(\text{CO.N}_3)_2$ . *B.* Aus Malonhydrazid (S. 835) und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 224). — Explosives Oel. Beim Eindampfen mit Alkohol entsteht Methylendiurethan (S. 713).

**5. Bernsteinsäureazid, Succinazid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6 = \text{N}_3\text{CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.N}_3$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 Mol.-Gew.  $\text{NaNO}_2$  in die mit 1 Mol.-Gew. Aether überschichtete, conc. wässrige Lösung von salzsaurem Succinhydrazid (S. 835) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 221). — Prismen (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen. Leicht

löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Aethylenharnstoff(?). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Aethylendiurethan (S. 714).

**6.  $\beta$ -Methyladipinsäureazid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{N}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$ . *Darst.* Aus dem Hydrazid (S. 836) durch Einwirkung von Natrium-Nitrit und Essigsäure (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bt.* [3] 17, 806). — Braunes, schweres Oel. Erstarrt nicht bei  $-10^\circ$ .

### XXXXVII. \*Amidoxime (S 1483—1487).

**1. \*Methenylamidoxim, Isuretin**  $\text{CH}_4\text{ON}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$  (S. 1483—1484). *Darst.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 30 g KCN in 66 cem Wasser mit 31,5 g  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ , gelöst in 60 cem Wasser, lässt 48 Stunden bei  $5^\circ$  stehen und verdunstet dann an der Luft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht (NEF, *A.* 280, 320). — Schmelzpunkt:  $114-115^\circ$  (N.).

Methyläther, **Methylisuretin**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OCH}_3$ . *B.* Man versetzt eine conc. alkoholische Lösung von KHO mit molekularen Mengen Isuretin und Jodmethyl und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen (BIDDLE, *A.* 310, 4). — Tafeln (aus niedrig siedendem Ligroin). Schmelzpt.:  $40-40,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin.

Aethyläther, **Aethylisuretin**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2 = \text{CH}_3\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Isuretin mit Natriumäthylat und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (N., *A.* 280, 340). Durch Einwirkung molekularen Mengen Jodäthyl und KHO auf eine alkoholische Lösung von Isuretin in der Kälte (B., *A.* 310, 2). — Oel. Kp:  $170-175^\circ$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Tafeln. Schmelzpt.:  $153^\circ$ .

**2. \*Aethenylamidoxim**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2):\text{NOH}$  (S. 1484). *B.* Entsteht auch bei der Destillation von Methenylamidoximessigsäure (S. 678) (MODEEN, *B.* 27 Ref., 261).

**3a. Isobuttersäureamidoxim**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{NOH}$ .

**Azoisobuttersäureamidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei 24-stdg. Stehen der mit der Lösung von 2 Mol.-Gew.  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$  und 2 Mol.-Gew.  $\text{NaHCO}_3$  in wenig Wasser + Alkohol versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. Azoisobuttersäurenitril (S. 806) in absolutem Alkohol (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 34). — Kryställchen (aus wenig alkoholhaltigem Eisessig und viel Ligroin). Schmelzpt.:  $154^\circ$

**7a. Lauramidoxim**  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ON}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$ . Schmelzpt.:  $92-92,5^\circ$  (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2844). Leicht löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Ligroin, sehr wenig in Aether. Verbindet sich mit  $\text{SO}_2$ .

Lauramidoximschweflige Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (?). *B.* Bei 1-tägigen Ueberleiten von  $\text{SO}_2$  über Lauramidoxim (E., W., *B.* 26, 2845). — Krystallpulver. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser, Aether,  $\text{CS}_2$  und Ligroin.

**7b. Myristamidoxim**  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{ON}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{27}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$ . Schmelzpt.:  $97^\circ$  (E., W.).

Myristamidoximschweflige Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (?). *B.* Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lösung von Myristamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver.

**7c. Palmitamidoxim**  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{ON}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$ . Schmelzpt.:  $101,5-102^\circ$  (E., W., *B.* 26, 2845).

Palmitamidoximschweflige Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (?). *B.* Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lösung von Palmitamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver. Zerfällt schon im Vacuum in seine Componenten. —  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Durch Sättigen der trockenen Säure mit Ammoniakgas (E., W.). Krystallpulver. Verliert an der Luft  $\text{SO}_2$ .

**7d. Stearamidoxim**  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{ON}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$ . Schmelzpt.:  $106-106,5^\circ$  (E., W., *B.* 26, 2845).

Stearamidoximschweflige Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (?). *B.* Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lösung von Stearamidoxim in Benzol (E., W.). — Krystallpulver. Unbeständig.

**7e.  $\alpha$ -Campholenamidoxim**  $C_{10}H_{18}ON_2$  s. Verbindung  $C_{10}H_{18}ON_2$ , *Hptv. Bd. I, S. 1469, Z. 19 v. o. und Spl. I, S. 811.*

**9. \*Derivate der Oxalsäure**  $C_2H_2O_4$  (S. 1485—1486).

**Oxalmonamidoxim**  $C_2H_4O_8N_2 = CO_2H.C(NH_2):N.OH$ . a) *Syn-Modification*  $CO_2H.C.NH_2$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 6 g Oxalendiamidoxim  $OH.N$

(s. u.) mit 100 ccm Normalsalzsäure (HOLLEMAN, R. 13, 84; 15, 148). — Krystallpulver. Schmelzp.: 158° (unter stürmischer Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in Oxalsäure, Ammoniak und  $NH_3O$ .  $FeCl_3$  bewirkt eine intensive, rothviolette Färbung. Beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid wird Cyanamid (S. 800) gebildet. —  $Ag_2C_2H_3O_3N_2$ . Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

b) *Anti-Modification*  $CO_2H.C.NH_2$   $N.OH$  („Hydroxylamid“ von Schiff, Monsacchi, A. 288,

314; vgl. Holleman, R. 15, 148). B. Man versetzt die Lösung von 2 Mol.-Gew.  $NH_3O$ . HCl mit der alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Kalilauge und versetzt die filtrirte Lösung mit 1 Mol.-Gew. Oxamäthan (S. 758) (Sch., M., A. 288, 314). Man lässt 2 Tage stehen. — Kleine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Bei längerem Erhitzen auf 110° entstehen  $CO_2$  und Harnstoff (S. 725). Schwer löslich in Alkohol, weit mehr in Wasser, leicht in verdünnten Alkalien und Säuren. Wird durch  $FeCl_3$  intensiv braunroth gefärbt.

**Acetylderivat**  $C_4H_4O_4N_2 = C_2H_3O_3N_2.C_2H_3O$ . Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 172—174° (unter Zersetzung) (Sch., M.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105° entsteht Cyanursäure (S. 719). Reagirt sauer.

**Benzoylderivat**  $C_9H_5O_4N_2 = C_2H_3O_3N_2.C_7H_5O$ . Schmelzp.: 157° (HOLLEMAN, R. 15, 149).

\***Oxalendiamidoxim**  $C_2H_6O_8N_4 = HO.N:C(NH_2).C(NH_2):NOH$  (S. 1485). Mit Salzsäure (von 20%) entsteht zunächst Oxalmonamidoxim (s. o.). Verbindet sich direct mit conc. Salpetersäure. Salpetrige Säure erzeugt Oxamid (S. 759) (H., R. 13, 88). Wird von rothem Blutlaugensalz + Kalilauge zu  $NH_3$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  oxydirt. —  $C_2H_6O_8N_4.2HNO_3$ . Glänzende, rhombische Tafeln. Verpufft bei 72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_2H_6O_8N_4.H_3PO_4$ . Nadeln. Schmelzp.: 70—80° (unter Zersetzung). — Pikrat  $C_2H_6O_8N_4.C_6H_5O_7N_9$ . Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 127°.

**Amidoxim des Dicyansemicarbazids**  $C_3H_5O_2N_6 = NH_2.CO.NH.N:C(NH_2)_2(NOH)$ .  $NH_2$  s. *Hptv. Bd. IV, S. 1329.*

**9a. Derivate der Malonsäure**  $C_3H_4O_4$ .

**Cyanäthénylamidoxim**  $C_3H_5ON_3 = CN.CH_2.C(NH_2):N.OH$ . B. Man giebt erst 5,25 g  $NH_3O.HCl$ , gelöst in 8 ccm Wasser, und dann (allmählich) eine conc.  $KHCO_3$ -Lösung (20 ccm) zu der Lösung von 5 g Malonitril (S. 816) in 5 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, B. 29, 1168). — Mikroskopische Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 124—127° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Wasser, in Säuren, Basen und in absolutem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Wird durch  $FeCl_3$  dunkelroth, durch Kupfervitriol smaragdgrün gefärbt.

**Acetylderivat**  $C_5H_7O_2N_3 = CN.CH_2.C(NH_2):N.O.C_2H_3O$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142° (Sch.). Leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und  $CHCl_3$ , schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin.

**Malonendiamidoxim**  $C_5H_9O_8N_4 = CH_2[C(NH_2):N.OH]_2$ . B. Aus 5 g Malonitril (S. 816), gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol, 10,5 g  $NH_3O.HCl$ , gelöst in 16 ccm Wasser, und 15,2 g  $KHCO_3$ , gelöst in 40 ccm Wasser (Sch., B. 29, 1169). Man lässt 24 Stunden stehen. — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—167° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser und in siedendem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und  $CHCl_3$ . Wird durch Kupfervitriol smaragdgrün gefärbt.

**Diacetylderivat**  $C_7H_{11}O_4N_4 = CH_2[C(NH_2):N.O.C_2H_3O]_2$ . Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 153—159°, dabei in Wasser und Malonendiazoximidäthylenyl (s. u.) zerfallend (Sch.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem  $CHCl_3$ , schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**Malonendiazoximidäthylenyl**  $C_7H_9O_2N_4 = CH_2(C \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} C.C_2H_3O)_2$ . B. Bei längerem Erhitzen von Malonendiacetyldiamidoxim (s. o.) auf 160° (Sch., B. 29, 1170). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser,  $CHCl_3$  und Benzol.

Methenylamidoximacethydroxamsäure  $(\text{NH}_2)(\text{OH.N:})\text{C.CH}_2.\text{CO.NH.OH}$  s. *Hptw.* Bd. I, S. 1219 u. *Spl. I*, S. 678.

Methenylamidoximessigsäure  $(\text{NH}_2)(\text{OH.N:})\text{C.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , s. S. 678.

10. \* **Succinendiamidoxim**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = [\text{CH}_2.\text{C}(\text{NH}_2):\text{N.OH}]_2$  (S. 1486). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ . Tafeln. Zersetzt sich bei  $133^\circ$  (HOLLEMAN, *R.* 13, 87). — Pikrat  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Lange, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei  $197^\circ$  (H.).

### XXXXVIII. \*Iminoäther $\text{NH:CR.OR}_1$ und Iminohydrine $\text{NH:CR.OH}$ (S. 1488—1491).

Die den Iminoäthern entsprechenden Iminohydrine  $\text{RC}(\text{:NH})\text{OH}$  entstehen nach ESCHWEILER (D.R.P. 97558; C. 1898 II, 527) durch Einwirkung von Wasser auf die freien Imidoäther:  $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = \text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{R'OH}$ . Dieselben unterscheiden sich von den ihnen isomeren Säureamiden (S. 696 ff.) ausser durch ihren weit höheren Schmelzpunkt auch dadurch, dass sie mit Säuren selbst in wässriger Lösung beständige Salze bilden. Sie vermögen an Stelle des Hydroxylwasserstoffs Metalle aufzunehmen. — Die Chlorhydrate der Iminoäther sind nach STIEGLITZ (*Am.* 21, 101) nicht Ammoniumverbindungen  $\text{R.C}(\text{OR}')\text{:NR.HCl}$ , sondern enthalten das Halogen an C gebunden:  $\text{R.CCl}(\text{OR}')\text{NHR}$ . Durch Einwirkung von Hydrazin auf Iminoäther entstehen zunächst Monohydrazidine  $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N.NH}_2 \end{smallmatrix}$ , welche durch weitere Zersetzung in Gegenwart von Alkali und Luft in Dihydotetrazine  $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH.NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{>C.R}$  und Dihydrotriazole  $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N.NH} \end{smallmatrix} \text{>C.R}$  übergehen können. Durch Einwirkung der Imidoäther auf die Monohydrazidine entstehen Dihydrazidine  $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \\ \text{N} & \text{N} \end{smallmatrix} \text{>C.R}$  (PINNER, *A.* 297, 221). Einwirkung von Alkyljodiden: WHEELER, *Am.* 23, 135.

### A. \* Derivate der Nitrile $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$ (S. 1488—1489).

1. \* **Formiminoäthyläther**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} = \text{NH:CH.O.C}_2\text{H}_5$  (S. 1488). — \*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON.HCl}$ . Beim Behandeln des in Aether vertheilten Salzes mit festem Natron entsteht Iminoformylcyanid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$  (S. 814).

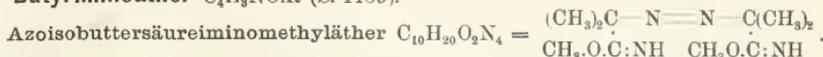
N-Aethylchlorformiminoäthyläther  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ONCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N:CCl.O.C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Eintragen von abgekühltem Unterchlorigsäureäthylester (S. 119) in Aethylisocyanid (S. 819) bei  $-15^\circ$  (NEP, *A.* 287, 301). — Heftig riechendes Oel. Kp:  $126^\circ$ . Kp<sub>88</sub>:  $63^\circ$ . Zerfällt leicht in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N.CO}$  (S. 719). Wird von Wasser langsam in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Hptw. Bd. I, S. 1254) und  $\text{CO}(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$  (Hptw. Bd. I, S. 1298) zerlegt.

2. \* **Acetiminoäthyläther**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON} = \text{CH}_3.\text{C}(\text{:NH}).\text{O.C}_2\text{H}_5$  (S. 1489). Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 373.

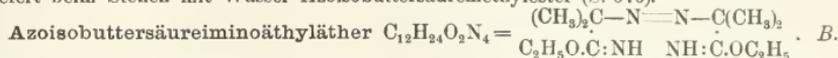
Glyciniminoäther  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{:NH}).\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Das Dichlorhydrat entsteht bei der Einwirkung gesättigter alkoholischer Salzsäure auf salzsaures Aminoacetonitril oder Methylenaminoacetonitril (S. 804) (CURRIUS, *B.* 31, 2490). — Dichlorhydrat  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Flimmernde Blättchen. In kaltem Wasser unter Erwärmung löslich. Zerfliesslich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird bei  $165^\circ$  gelbgrau und schmilzt — je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit — bei  $170^\circ$  bis  $185^\circ$  unter Zersetzung. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Diazoessigester (S. 844).

3. \* **Propioniminoäthyläther**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{C}(\text{:NH}).\text{OC}_2\text{H}_5$  (S. 1489). Spec. Gew., Brechungsindices: BR., *Ph. Ch.* 22, 373.

Salzsaurer Iminoäther der Carbonamidhydrazopropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} = \text{NH}_2.\text{CO.NH.NH.CH}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{:NH}).\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{HCl}$ . B. Aus Carbonamidhydrazopropionitril (S. 824) in absolutem Alkohol und trockenem Salzsäuregas (THIELE, BAILEY, *A.* 303, 83). — Schmelzp.:  $124-128^\circ$  (unter stürmischer Zersetzung). Ist sehr hygroskopisch. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Carbonamidhydrazopropionsäureester (S. 824) über.

**4. \* Butyriminoäther**  $C_4H_9NO.R$  (S. 1489).

B. Das Hydrochlorid entsteht, wenn man 30 g Azoisobuttersäurenitril (S. 806) mit 200 cem Methylalkohol übergießt und Salzsäuregas bis zur Lösung einleitet (THEILE, HEUSER, A. 290, 33). —  $C_{10}H_{20}O_2N_4 \cdot 2HCl$ . Harte Krystalle. Schmelzp.: 133—134° (unter Zersetzung). Liefert beim Stehen mit Wasser Azoisobuttersäuremethyläther (S. 676).



Wie der entsprechende Methyläther (TH., H.). —  $C_{12}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl$ . Krystallinisch. Schmelzpunkt: 106—107° (unter Zersetzung). Beim Erhitzen entsteht bei 124° schmelzendes Tetramethylbernsteinsäureamid.

**6. \* Isocapronimidoäthyläther**  $C_9H_{17}ON$  =  $(CH_3)_2CH.CH.CH_2.C(NH).OC_2H_5$  (S. 1489). Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.**6a. Oenanthiminoäther**  $C_7H_{14}NO.R$  =  $CH_3.(CH_2)_5.C(NH).OR$ .

Methyläther  $C_8H_{17}ON$  =  $C_6H_{13}.C(NH).OCH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Oenanthonitril (Hptw. Bd. I, S. 1467) und Holzgeist (PINNER, B. 28, 474). —  $C_8H_{17}ON.HCl$ . Blätter. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether,  $CS_2$  und Ligroin. Zerfällt mit Wasser in Oenanthsäuremethyläther (Hptw. Bd. I, S. 435) und  $NH_4Cl$ .

Aethyläther  $C_9H_{19}ON$  =  $C_7H_{15}.C(NH).OC_2H_5$ . B. Wie beim Methyläther (P., B. 28, 474). —  $C_9H_{19}ON.HCl$ . Blätter. Schmelzp.: 67°.

Propyläther  $C_{10}H_{21}ON$  =  $C_8H_{17}.C(NH).OC_3H_7$ . —  $C_{10}H_{21}ON.HCl$ . Blätter. Schmelzpunkt: 70° (P., B. 28, 474).

**6b. Lauriminoisobutyläther**  $C_{16}H_{33}ON$  =  $C_{11}H_{23}.C(NH).O.C_4H_9$ . —  $C_{16}H_{33}ON.HCl$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 65—66° (ERTNER, WETZ, B. 26, 2840). Leicht löslich in Alkohol.**6c. Myristiminoisobutyläther**  $C_{18}H_{37}ON$  =  $C_{13}H_{27}.C(NH).O.C_4H_9$ . —  $C_{18}H_{37}ON.HCl$ . Schmelzp.: ca. 69—70° (E., W., B. 26, 2841).**6d. Palmitiniminoisobutyläther**  $C_{20}H_{41}ON$  =  $C_{15}H_{31}.C(NH).O.C_4H_9$ . Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.  $Kp_{13}$ : 194° (unter geringer Zersetzung) (E., W., B. 26, 2840). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. —  $C_{20}H_{41}ON.HCl$ . Schmelzpunkt: 73°.**7. \* Steariniminoäther**  $C_{18}H_{36}NO.R$  =  $CH_3.(CH_2)_{16}.C(NH).OR$  (S. 1489).

Steariniminoisobutyläther  $C_{22}H_{46}ON$  =  $C_{17}H_{35}.C(NH).O.C_4H_9$ . —  $C_{22}H_{46}ON.HCl$ . Schmelzp.: 77—78° (E., W., B. 26, 2840).

**B. \* Derivate der Nitrile**  $C_nH_{2n-1}ON$  (S. 1489—1490).**I. \* Iminokohlensäure**  $CH_3O_2N$  =  $NH:C(OH)_2$  (S. 1489—1490).

S. 1490, Z. 10 v. o. statt: „874“ lies: „864“.

\* Diäthyläther  $C_6H_{11}O_2N$  =  $NH:C(OC_2H_5)_2$  (S. 1490). B. Beim Erwärmen von Diiminoxaläther  $NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$  (S. 842) oder Cyaniminokohlensäureäther  $NH:C(CN).OC_2H_5$  (S. 842) mit Natriumäthylat (NEF, A. 287, 285). Beim Versetzen von Natriumäthylat bei —10° mit einer Lösung von  $CNCl$  oder  $CNBr$  (S. 799—800) in absolutem Alkohol (N., A. 287, 313). Wird am leichtesten dargestellt durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 80 g  $NaOH$ , 80 g  $KCN$ , 600 g Wasser und 200 g Alkohol (N.). — Flüssig.  $Kp$ : 138—140° (unter geringer Zersetzung).  $Kp_{36}$ : 62°.  $Kp_{74}$ : 141° (HANTZSCH, MAI, B. 28, 2470).  $D^{25}$ : 0,948. Spec. Gew., Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in  $KCNO$  und Alkohol. Zerfällt bei 200° in Alkohol und Cyanursäuretriäthylester (S. 720). {Liefert mit salzsaurem o-Phenylendiamin} den Aethyläther des o-Phenylharnstoffs (Hptw. Bd. IV, S. 559).

\* Chloriminokohlensäurediäthyläther  $C_6H_{10}O_2NCl$  =  $(C_2H_5O)_2C:NCl$  (S. 1490). Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

**Aethyliminochlorkohlensäureäthyläther**  $C_2H_5.N:CCl.O.C_2H_5$  s. *Aethylchlorforminöthyläther*, S. 840.

\* **Bromiminokohlensäurediäthyläther**  $C_5H_{10}O_2NBr = (C_2H_5O)_2C:NBr$  (S. 1490). B. Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Iminokohlensäureäther mit einer Lösung von Brom in Natronlauge (HANTZSCH, MAI, B. 23, 2470). — Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 43°. Leicht löslich in Aether. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

### 1a. Derivat der Glykolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ .

**Iminoglykolsäure, Glykoliminohydrin (?)**  $C_2H_5O_2N = HO.CH_2.C:(NH).OH$  (?). B. Neben Nitriloacetonitril (S. 804) und anderen Producten beim Erhitzen von Glykolsäurenitril (S. 812) mit Wasser allein oder unter Zusatz von etwas Formaldehyd auf 130° (ESCHWEILER, B. 30, 1001). — Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzpt.: 160–161° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (100 Thle. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,1 g). Die wässrige Lösung scheidet mit  $CaCl_2$ -Lösung schon in der Kälte glykolsaures Calcium (S. 220) aus. — Chlorhydrat. Seideglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 135° (E., D.R.P. 97558; C. 1898 II, 527). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Nitrat. Nadeln. Schmelzpt.: 95°. — Sulfat. Blättchen. Zersetzt sich bei 150°.

### 2. \* Derivate der Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ (S. 1490).

**Iminomilchsäure, Lactiminohydrin (?)**  $C_3H_7O_2N = CH_3.CH(OH).C:(NH).OH$  (?). Schmelzpt.: 135° (E., D.R.P. 97558; C. 1898 II, 527). Löslich in 73–74 Thln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Die wässrige Lösung giebt mit  $ZnCl_2$  eine Fällung von milchsäurem Zink (S. 222). — Chlorhydrat. Schmelzpt.: 162°. — Sulfat. Schmelzpt.: 198°.

### 3. \* Derivate der Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH).CO_2H$ (S. 1490).

**Iminoxyisobuttersäure, Oxyisobutyriminohydrin (?)**  $C_4H_8O_3N = (CH_3)_2C(OH).C:(NH).OH$  (?). B. Durch Zersetzen des freien Oxyisobutyriminöthyläthers mit Wasser (ESCHWEILER, D.R.P. 97558; C. 1898 II, 527). — Weisse Krystalle. Schmelzpt.: 173°. Löslich in 15 Thln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

### C. \* Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-4}N_2$ und der entsprechenden Halbnitrile $C_nH_{2n-1}O_2.CN$ (S. 1490–1491).

#### I. \* Derivate der Oxalsäure (S. 1490–1491).

**Moniminooxaläthyläther**  $C_4H_7O_2N = NH:C(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Eintragen unter Umschütteln von 48 g Diiminooxaläther (s. u.) gelöst in 240 g Wasser, in 333 g  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure (NEF, A. 287, 283). Man extrahirt wiederholt mit Aether. — Flüssig. Kp: 175° (nicht unzersetzt). Kp<sub>18</sub>: 73°. Ziemlich löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salzsäure sofort in  $NH_4Cl$  und Diäthylaxalat (S. 279) zerlegt. Natriumäthylat spaltet sofort in  $CNNa$  und  $CO(OC_2H_5)_2$  (S. 219).

**Cyaniminokohlensäureäthyläther**  $C_4H_8ON_2 = NC:C:(NH).OC_2H_5$ . B. Aus Aethylhypochlorit (S. 119) und wässriger KCN-Lösung bei –10° (NEF, A. 287, 276). Beim Einleiten von Chloreyan oder Bromcyan (S. 799–800) in eine Lösung von KCN in wässrigem Alkohol (N.). Neben wenig Diiminooxaläther (s. u.) beim Einleiten von Cyan (S. 816) in eine wässrig-alkoholische Lösung von KCN (N., A. 287, 323). — Stechend riechendes Oel. Kp: 133° (nicht unzersetzt). Kp<sub>20</sub>: 42°. D<sub>15</sub>: 1,00. Unbeständig. Wird von verdünnter Salzsäure glatt in  $NH_4Cl$  und Cyanameisensäureester (Hptv. Bd. I, S. 1217) zerlegt. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in KCN und  $KCNO$ ; mit verdünnter Natronlauge entsteht bei 0° ausserdem zunächst Diiminooxaläther (s. u.). Auch beim Kochen mit einer Lösung von KCN in wässrigem Alkohol entsteht Diiminooxaläther. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat wird Iminokohlensäureäther (S. 841) gebildet. Beim Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf 100° entstehen Cyananilid (Hptv. Bd. II, S. 449), Ammoniak, HCN und Alkohol.

\* **Oximinodiäthyläther, Diminooxaläther**  $C_6H_{12}O_2N_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$  (S. 1490). B. Beim Vermischen von 45 g Cyaniminokohlensäureäther (s. o.), gelöst in 100 cc Alkohol, mit 34 g KCN, gelöst in 170 g Wasser, bei 10–20° (NEF, A. 287, 284). Man verdünnt nach 2 Stunden mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Beim Einleiten von Cyan (S. 816) in Natriumäthylat (N., A. 287, 323). — Kochsalzähnliche Krystalle. Schmelzpt.: 38°. Kp<sub>13</sub>: 69°. Kp<sub>28</sub>: 80°. Kp: 172° (unter starker Zersetzung). Leicht löslich in Wasser von 25°; beim Abkühlen der Lösung auf 5°

scheidet sich ein Hydrat in Nadeln ab. Zerfällt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in NaCN und Iminokohlensäureäther (S. 841). Wird von 1 Mol.-Gew. verdünnter Salzsäure in NH<sub>4</sub>Cl und Moniminooxaläther (S. 842) zerlegt.

**1a. Moniminomalondiäthylester** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N = (CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.C(:NH).OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei langsamem Einleiten von Salzsäure unter Kühlung in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Cyanessigester (S. 677) und 1 Mol.-Gew. Alkohol (PINNER, *B.* 28, 478). — Oel. C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N.HCl. Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 102° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erwärmen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl und Malonamidsäureester (S. 763). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Iminomalonamid (S. 763).

**4. Diäthylcyanacetiminoäthyläther** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CN).C(:NH).OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Malonsäurenitril (S. 816), Natriumäthylat und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bei 72° (HEESSE, *Am.* 18, 744). — Oel. K<sub>p15</sub>: 90—91°. Liefert mit alkoholischer Salzsäure Diäthylcyanessigsäureäthylester (S. 680).

**5. Sebaciniminoisobutyläther** C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>[C(:NH).O.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub>. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Sebacinensäurenitril (HPTW. Bd. I, S. 1479) und 2 Mol.-Gew. Isobutylalkohol mit HCl-Gas bei 0° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). — C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.2HCl. Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung).

## D. Iminoäther der Nitrile C<sub>n</sub>H<sub>2n-7</sub>N<sub>3</sub>.

Iminoäther (CN)<sub>2</sub>CH.C <math>\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{OR} \end{matrix}</math> sind die Alkoholadditionsproducte des Cyanoforms, siehe S. 819; vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 32, 647.

## XXXXIX. \*Diazoverbindungen (S. 1491—1497).

### Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe.

**I. Diazomethan** CH<sub>2</sub> <math>\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}</math>. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen (vgl. v. PECHMANN, *B.* 31, 2640) bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosomethylbenzamid (Spl. zu Bd. II, S. 1159), Nitrosomethylurethan (S. 712) u. s. w. (v. P., *B.* 27, 1888). Beim Erwärmen von 1—5 ccm (1 Vol.) Nitrosourethan mit 40 ccm Aether und 1,2 Vol. methylalkoholischer Kalilauge von 25% (v. P., *B.* 28, 856). Durch Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrophenylmethylnitrosamin (Hptw. Bd. II, S. 326, Z. 28 v. o.) neben p-Nitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 681) (NÖLTING, *B.* 33, 101 Anm.). Durch Eintröpfeln bei 0° einer verdünnten Lösung von 5 g Methylchloramin (S. 597) (in absolutem Aether) in die unter Kühlung mit einer conc. Lösung von Natriummethylat (mit 3,7 g Natrium) in Holzgeist versetzte Lösung von 3,55 g wasserfreiem NH<sub>3</sub>O.HCl in wenig Holzgeist (BAMBERGER, RENAULD, *B.* 28, 1683). — Gelbes Gas. Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann gegen 0°. Löslich in Aether. Explodirt heftig bei 200° (v. PECHMANN, *B.* 31, 2643). Höchst giftig. Bleicht Kork. Wird von verdünnter Salzsäure sofort in CH<sub>3</sub>Cl und N<sub>2</sub> zerlegt. Liefert mit Jod Methylenjodid. Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Alkohol wird Methylhydrazin (S. 623) gebildet. Mit anorganischen und organischen Säuren entstehen die entsprechenden Methyl ester: R.CO<sub>2</sub>H + CH<sub>2</sub>.N<sub>2</sub> = R.CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>. Mit HCN entsteht Acetonitril (S. 801). Ist gegen Alkohol einigermassen beständig, verwandelt dagegen Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Methyläther. Mit p-Toluidin entsteht Methyl-p-Toluidin. Mit Phenylsenföhl entsteht 4-Phenylamino-3-Thio-1,2-Biazol (Hptw. Bd. IV, S. 1103). Vereinigt sich in eisgekühlter, ätherischer Lösung mit Acetylen langsam zu Pyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 496) (v. P., *B.* 31, 2950). Mit Fumarsäuremethyl ester (Hptw. Bd. I, S. 699) entsteht Pyrazolin-4,5-Dicarbonensäuremethyl ester (Hptw. Bd. IV, S. 494). Beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung von Diazomethan und Nitrosobenzol entstehen Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453), Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334) und Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (v. P., *B.* 30, 2875). Ueber die Einwirkung des Diazomethans auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols vgl.: v. P., NOLD, *B.* 31, 557. Verhalten gegen Nitrokörper vgl.: HEINKE, *B.* 31, 1395. Verwandelt Phenylnitramin in β-Diazobenzolsäuremethyl ester (Hptw. Bd. IV, S. 1529),

Methylnitramin in Dimethylnitramin (S. 599). Spaltet Nitrohornstoff (S. 727) in Cyansäure und Nitramin bezw. Methylirungsproducte derselben (DEGENER, v. P., *B.* 30, 646).

Diazomethandisulfonsäure  $\text{CH}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = (\text{SO}_3\text{H})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \text{N}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Eintragen bei 15—16° von 15 g  $\text{KNO}_3$ -Lösung von 66% in das Gemisch aus 23 g saurem, aminomethandisulfonsaurem Kalium (S. 654), 34 g Pottasche und 10 g Salzsäure (D: 1,19) (v. PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2377; D.R.P. 79 885; *B.* 28 Ref., 522). Man versetzt nach 10—15 Minuten mit wenig Kalilauge. —  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{N}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Nadeln oder Prismen. Verpufft bei 210°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verbindet sich direct mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Liefert mit HJ Jodmethandisulfonsäure (S. 136). Mit Jod entsteht Dijodmethandisulfonsäure (S. 137). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Ameisensäure,  $\text{KHSO}_3$  und Methanoltrisulfonsäure (S. 137). Zerfällt bei 130° in Stickstoff und azinmethandisulfonsaures Kalium (s. u.).

Sulfohydrazimethylendisulfonsäure  $\text{CH}_4\text{O}_9\text{N}_2\text{S}_3 = (\text{SO}_3\text{H})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$ . *B.* Das

Salz  $\text{K}_4\text{CO}_9\text{N}_2\text{S}_3$  entsteht bei gelindem Erwärmen von 30 Thln. diazomethandisulfonsaurem Kalium mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  (dargestellt aus 45 Thln. Kalilauge, 1:5) (v. P., M., *B.* 28, 2380). — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Methanoltrisulfonsäure (S. 137). —  $\text{K}_4\text{CO}_9\text{N}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle (aus heisser, sehr verdünnter Kalilauge). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , Hydrazinhydrat und Methanoltrisulfonsäure. —  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C}:\text{N}_2\text{H}\cdot\text{SO}_3\text{K} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Uebersättigen der conc. Lösung des Salzes  $\text{K}_4\text{CO}_9\text{N}_2\text{S}_3$  mit Eisessig (v. P., M.). Kleine, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Azinmethandisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_4 = \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \vdots \\ \text{N}:\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2 \end{smallmatrix}$ .  $\text{K}_4\text{C}_2\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

*B.* Bei 10—12-stdg. Kochen von, bei 100° im Wasserstoffstrom entwässertem, diazomethandisulfonsaurem Kalium mit Xylol (v. PECHMANN, *B.* 29, 2161). — Prismen (aus heissem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser  $\text{SO}_2$  und Hydrazin ab.

2. Diazoäthan  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 = \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf ätherische Nitrosoäthylurethanlösung (S. 712) (v. P., *B.* 31, 2643). — Dem Diazomethan ganz ähnlich; die ätherische Lösung ist dunkler gelb gefärbt, als die des Diazomethans.

### \* Diazosäuren (S. 1491—1497).

I. \* Diazoessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 1492—1494). *B.* Durch Behandeln einer Lösung von isonitraminensaurem Natrium (S. 672), bei 0° mit Natriumamalgam (TRAUBE, *B.* 29, 668). Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirt das Natriumsalz aus. — Na.Ä. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, äusserst leicht in Wasser. Beständig in alkalischer Lösung. Säuren, selbst  $\text{CO}_2$ , bewirken sofort Zersetzung unter Stickstoffentwicklung. Auch auf Zusatz von Bleizucker erfolgt Zersetzung und Stickstoffentwicklung.

\* Methyl ester  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)$  (S. 1492). —  $(\text{CN}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{Hg}$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. gelbem  $\text{HgO}$  in 2 g Diazoessigsäuremethyl ester (BUCHNER, *B.* 28, 218). Man extrahirt mit siedendem Aether. Schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 123° (unter geringer Zersetzung). Löslich in ca. 200 Thln. siedenden Aethers. Zersetzt sich am Sonnenlicht. Verdünnte Salzsäure entwickelt schon in der Kälte allen Stickstoff in freiem Zustande. Zerfällt beim Stehen mit Wasser in Stickstoff, Hg, Oxalsäure, Glykolsäure und Holzgeist.

\* Aethyl ester  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{HN}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 1492). *B.* Durch Einwirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf salzsauren Glyciniminoäther (S. 840) (CURTIUS, *B.* 31, 2492). — Zur Darstellung vgl.: JAY, CURTIUS, *B.* 27, 775. — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214. Bei der Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht Hydrazoessigsäure (S. 674). Mit Kaliumsulfitlösung entsteht das Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonsäureäthylesters (Hptw. Bd. IV, S. 486). Mit Benzylalkohol entsteht Benzylglykolsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1051), mit Hippursäure Hippurylglykolsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1184). Liefert mit Oxalsäure Oxalylglykolsäureester (S. 280) und mit Bernsteinsäure Succinylglykolsäureester (S. 284). Liefert mit Pyrrol und N-Methylpyrrol bei 120° Stickstoff und N-Methylpyrrolessigester (Spl. zu Bd. IV, S. 85) (PICCINI, *R. A. L.* [5] 8 I, 312). —  $(\text{CN}_2$ ,

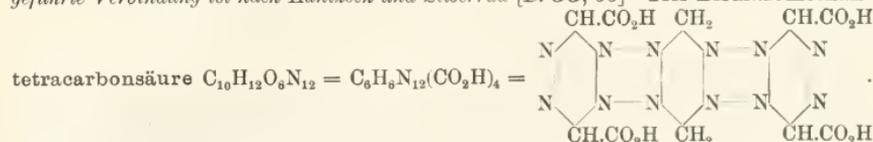
$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ . B. Analog dem Quecksilberdiazooessigsäuremethyl ester (BUCHNER, B. 28, 216). Schwefelgelbe, trimetrische (MUTHMANN, B. 28, 217) Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt:  $104^\circ$  (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Destilliren mit Wasserdampf, wie auch am Sonnenlicht.

Diazoacetonitril  $\text{C}_2\text{HN}_3 = \begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH.CN}$ . B. Durch Einwirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf salzsaures Aminoacetonitril (S. 804) in geringer Menge (CURTIUS, B. 31, 2491). — Orange gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{14-15}$ :  $46,5^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Aetherdämpfen. Viel unbeständiger als Diazoessigester. Bräunt sich bald an der Luft und verharzt schliesslich unter schwacher Entwicklung von HCN. In ätherischer Lösung gut haltbar. Riecht, frisch bereitet, acetonitrilähnlich. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Verbrennt beim Anzünden mit grosser, leuchtender Flamme. Explodirt heftig in Berührung mit  $\text{CuO}$ . Das Quecksilbersalz ist explosiv.

\* **Triazoessigsäure** (S. 1493). Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Säure ist als **Bisdiazooessigsäure** (C-Dihydrotetrazindicarbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H.CH} < \begin{matrix} \text{N} & \text{N} \\ \text{N} & \text{N} \end{matrix} > \text{CH.CO}_2\text{H}$  erkannt (HANTZSCH, SILBERRAD, B. 33, 58). Darst. Das nach {CURTIUS und LANG (J. pr. [2] 38, 582)} erhaltene natronhaltige Salz der Bisdiazooessigsäure wird zur Befreiung von Carbonaten u. s. w. wiederholt zunächst mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, mit Wasser zu einem Brei angerührt und wieder abgesaugt; dann verarbeitet man es mit Wasser zu einer Paste, versetzt bei  $0^\circ$  langsam mit 800 ccm eiskalter Schwefelsäure (D: 1,12) und saugt nach 6-stdg. Stehen ab (H., S., B. 33, 71). — Aus ihren Salzen erhält man die Säure immer in ihrer Hydratform und zwar a) beim langsamen Erkalten einer nicht vorher gekühlten wässrigen Lösung in der wasserärmeren Form  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , die sich nicht ganz rein erhalten liess; b) bei niedriger Temperatur aus einer gut gekühlten wässrigen Lösung in der wasserreicheren Form  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  zerfällt dieses Hydrat zwar sehr langsam, aber vollständig in  $\text{CO}_2$  und Dihydrotetrazin (s. u.). Die wasserfreie Bisdiazooessigsäure erhält man in geringer Menge aus ihren Hydraten durch Kochen mit absolutem Alkohol (als Hauptproduct entsteht hierbei unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung Dihydrotetrazin); sie ist ein blassgelbes Pulver, schmilzt bei  $180^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und Bildung von Dihydrotetrazin, ist in allen Solventien unlöslich und verhält sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  wie ihr Hydrat. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge entsteht die isomere N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) und Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (s. u.). — \* Bisdiazooessigsäures Silber  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4$ . Reaction: Beim Uebergiessen des Salzes mit conc. Salpetersäure färbt es sich, wo es mit der Säure direct in Verbindung kommt, tief purpurroth, wo es nur von Dämpfen getroffen wird, dunkelblau. Mit überschüssiger Salpetersäure färbt es sich hellroth und durch Auswaschen mit Wasser dunkelgrün. Der pulverige, silberhaltige Rückstand explodirt beim Erhitzen.

\* **Bisdiazooessigsäurediäthylester** (S. 1493, Z. 13 v. u.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{OC.CH} < \begin{matrix} \text{N} & \text{N} \\ \text{N} & \text{N} \end{matrix} > \text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Molecularformel kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt). B. Durch Einwirkung von 90% der berechneten Menge Aethyljodid in 20%iger Benzollösung auf frischgefälltes, ausgewaschenes, aber nicht getrocknetes bisdiazooessigsäures Silber (H., S., B. 33, 72). — Schmelzp.:  $113,5^\circ$ .

\* **Dicarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_6$  (S. 1494, Z. 20 v. o.). Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist nach Hantzsch und Silberrad [B. 33, 66] \* **Tris-Bisdiazomethan-**



Darst. Man fügt zu einer auf  $100^\circ$  erhitzten Lösung von 160 Thln. Kalilauge in 120 Thln. Wasser 100 Thle. Diazoessigester, giebt die erhaltene breiige Masse in 57 Thle. Wasser, schüttelt durch, vertreibt den gebildeten Alkohol, wäscht mit Alkohol und fügt zu der öligen Fällung  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens Alkohol und so viel Wasser, dass die beiden Flüssigkeiten sich mischen. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich N-dihydrotetrazindicarbonsäures Kalium neben bisdiazooessigsäurem Kalium ab, in der Mutterlauge bleibt das Kaliumsalz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure, aus dessen wässriger Lösung man mittels verdünnter Schwefelsäure bei  $0^\circ$  die freie Säure erhält (H., S., B. 33, 76). — Aus siedendem Wasser lange, farblose, haarartige Nadeln. Schmelzp.:  $188^\circ$  unter Bildung von Bis-

diazomethan (s. u.). Kaum löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser und Eisessig, sehr leicht in Alkalien. — Silbersalz  $C_{30}H_{24}O_{36}N_{40}.Ag_{516} = 3Ag_4.C_{10}H_8O_6.N_{12}.4Ag.NO_3$ . B. Man fügt zu einer Lösung der Säure in Natronlauge verdünnte Salpetersäure bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags und versetzt die filtrirte Lösung mit überschüssigem  $AgNO_3$ . Weisses Pulver.

\* Trimethintriiazimid  $C_6H_6N_6$  (S. 1494, Z. 26 v. o.). Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist als s-N-Dihydrotetrazin (Iso-Bisdiazomethan)  $C_2H_4N_4 = CH \left\langle \begin{array}{c} N.NH \\ NH.N \end{array} \right\rangle CH$  erkannt (HANTZSCH, SILBERRAD, B. 33, 60). B. Durch Erhitzen der Bisdiazooessigsäure (s. o.) auf ihren Schmelzpunkt (CURTIUS, LANGO . . .}, H., S., B. 33, 80). Entsteht als Chlorhydrat aus dem isomeren Bisdiazomethan (s. u.) beim wochenlangen Stehen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure (H., S.), aus der N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1241) beim Erhitzen mit Salzsäure (H., S.), aus Diformylhydrazin durch Erwärmen auf  $160^\circ$  und Verseifen des entstehenden Products mittels Salzsäure (PELLIZZARI, R. A. L. [5] 8 I, 331). — Darst. Ein Gemisch von 1 Thl. trockener, roher Bisdiazooessigsäure wird mit etwa 25 Thln. völlig absolutem Alkohol erhitzt, abfiltrirt und vom Alkohol befreit (Ausbeute erhöht sich bei Zusatz von Zimmtsäureäthylester, der selbst unverändert bleibt) (H., S.). Monoformylhydrazin wird 3 Stunden lang im Oelbad auf  $150-210^\circ$  erhitzt und der Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt (RUHEMANN, STAPLETON, Soc. 75, 1132). — Zerfliessliche, farblose Nadeln. Schmelzp.:  $82-83^\circ$  (R., Str.). Giebt mit  $FeCl_3$  Rosafärbung. Giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Methylhydrazin, bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali s-Dibenzoylhydrazin.  $KMnO_4$ , Chromsäure und Salpetersäure greifen entweder nicht an oder zerstören es vollständig. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die gut gekühlte wässrige Lösung von Hydrotetrazin wird es zu 1,2,4-Triazolnitril (Hptw. Bd. IV, S. 1099 u. Spl. dazu) oxydirt (H., S.). —  $C_2H_4N_4.HCl$ . Farblose Blättchen oder hexagonale Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.:  $151^\circ$  (H., S.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Solventien. —  $2C_2H_4N_4 + 3HgCl_2$ . Farblose Nadeln (R., Str.). —  $(C_2H_4N_4)_2 + PtCl_4$ . Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich. —  $C_2H_4N_4.HBr$ . Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.:  $136^\circ$  unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. —  $C_2H_4N_4.HJ$ . Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt:  $134-135^\circ$  unter Zersetzung. — Oxalat  $C_2H_4N_4.H_2C_2O_4$ . Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.:  $164^\circ$  unter  $CO_2$ -Entwicklung (H., S.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat  $C_2H_4N_4.C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $194-195^\circ$  unter Zersetzung (R., Str.).

Acetylderivat  $C_4H_6ON_4 = CH \left\langle \begin{array}{c} N(CO.CH_3).N \\ N-NH \end{array} \right\rangle CH$ . B. Bei etwa 3-stdg. Kochen von 1 Thl. Hydrotetrazin mit etwa 20 Thln. Acetylchlorid bis zur völligen Auflösung (HANTZSCH, SILBERRAD, B. 33, 84). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Chloroform.

\* Körper  $C_8H_6N_6$  (S. 1494, Z. 19 v. u.). Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist \* Bisdiazomethan (C-Dihydrotetrazin)  $C_2H_4N_4 = H_2C \left\langle \begin{array}{c} N:N \\ N:N \end{array} \right\rangle CH_2$  (Mol.-Gew. kryoskopisch festgestellt). B. Beim Schmelzen der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure (s. o.) unter  $CO_2$ -Entwicklung (H., S., B. 33, 79). — Glänzende Krystalle aus Alkoholäther. Schmelzp.:  $149^\circ$ . Beim vorsichtigen Erhitzen in langen, farblosen Nadeln (Schmelzp.:  $154^\circ$ ) sublimirend. In der Kälte indifferent gegen Stickoxyde und Säurechloride. Alkoholische Salzsäure isomerirt zu N-Dihydrotetrazin (s. o.).

#### 4. \* Kohlensäurederivate (S. 1495—1496).

Azodicarbonsäurediäthylester  $C_8H_{10}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.N:N.CO_2.C_2H_5$ . B. Man versetzt die Lösung von Hydrazindicarbonsäurediäthylester (S. 822) in conc. Salpetersäure mit  $\frac{1}{10}$  Vol. rother, rauchender Salpetersäure und lässt, unter Wasserkühlung, einige Stunden lang stehen (CURTIUS, HEIDENREICH, B. 27, 774; J. pr. [2] 52, 478). Man verdünnt, nach einigen Stunden, mit Wasser und extrahirt mit Aether. — Orangegelbes Oel. Siedet an der Luft nicht unzersetzt.  $Kp_{13}$ :  $106^\circ$  (unzersetzt). Flüchtig mit Wasserdämpfen, unter theilweiser Rückbildung von Hydrazindicarbonsäureester. Liefert mit conc. Ammoniak Azodicarbonamid (S. 847). Mit Hydrazinhydrat entsteht Hydrazindicarbonester (S. 822).

Derivate der Hydrazodicarbonsäure  $HO.CO.NH.NH.CO.OH = (HO)_2C.N:N:C(OH)_2$  s. S. 822.

\* Azodicarbonamid  $C_2H_4O_2N_4 = NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$  (S. 1495). B. Bei der Oxydation von Hydrazodicarbonamid (s. u.) mit  $K_2CrO_4$  und  $H_2SO_4$  (C., H., J. pr. [2] 52, 460).

Beim Uebergiessen von Azodicarbonsäurediäthylester (S. 846) mit conc. Ammoniak (C., H., *J. pr.* [2] 52, 480).

\*Hydrazodicarbonamid  $C_2H_6O_2N_4 = NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$  (S. 1495). *B.* Beim Erhitzen von Semicarbazid (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* 27, 57); auch beim Aufbewahren zerfällt Semicarbazid langsam in Hydrazodicarbonamid mit  $N_2H_4$  (bezw. Ammoniak und Stickstoff) (C., H., *J. pr.* [2] 52, 466). Bei mehrstündigem Erhitzen auf  $130^\circ$  von 2 Mol.-Gew. Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., H., *J. pr.* [2] 52, 468). Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Hydrazinsulfat (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* 24 I, 500). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $245-246^\circ$  (C., H.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei  $15,5^\circ$  0,0238 Thl. (P., C.). Schmelzp.:  $250^\circ$ , dabei in Ammoniak und Urazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) zerfallend. Mit salpetriger Säure entsteht Carbonsäureazid (S. 837). Beim Erhitzen mit Anilin wird Hydrazodicarbonphenylimid  $C_8H_7N_3O_2$  gebildet. Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  Azodicarbonamid (s. o.). Giebt beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat p-Urazin (S. 831) (PURGORRI, *R. A. L.* [5] 6 I, 415).

Derivate der Hydrazodithiocarbonsäure  $HS.CS.NH.NH.CS.SH$  s. S. 834.

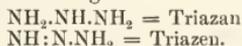
\*Diazoguanidin  $CH_5ON_5 = NH:C(NH_2).NH.N:N.OH$  (S. 1495). *B.* {...(THIELE, ...)}; D.R.P. 65 584; *Frdl.* III, 995). — \*Nitrat  $CH_4O_3N_6 = NH_2(NH_2).C.NH.N:N.NO_3$ . Setzt sich mit KCN in Diazoguanidincyanid (s. u.) um (THIELE, OSBORNE, *B.* 30, 2867; *A.* 305, 69).

\*Aminotetrazol  $CH_3N_5 = NH_2.C \begin{matrix} \swarrow N.NH \\ \searrow N.N \end{matrix}$  (Aminotetrazotsäure) (S. 1496, Z. 5 v. o.), s. auch *Hptw.* Bd. IV, S. 1312. Ist monomolekular (WEDEKIND, *B.* 31, 950). *B.* {...(THIELE, ...)}; D.R.P. 65 584; *Frdl.* III, 996. — Elektrische Leitfähigkeit: BAUR, *A.* 237, 249. Zerfällt bei 5-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $205^\circ$  in  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  und Hydrazin.

\*Diazotetrazol  $CN_6$  (S. 1496). Bei der Reduktion mit  $SnCl_2 + HCl$  entstehen Tetrazyldiazin  $CH_2N_6$ , Tetrazol  $CH_2N_4$  und wenig Aminotetrazol. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die heisse Lösung des Natriumsalzes in absoluten Alkohol entsteht Tetrazol  $CH_2N_4$  (THIELE, INGLE, *A.* 237, 243). — Das \*Natriumsalz ist eine Isodiazoverbindung, da seine wässrige Lösung mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol nicht direct, sondern erst nach dem Ansäuern kuppelt (TH., I.).

## XXXXIXa. Triazan-Derivate und Triazen-Derivate (Diazamido-Verbindungen).

Die Benennung der im Folgenden aufgeführten Verbindungen, welche drei Stickstoffatome an einander gebunden enthalten, gründet sich auf die folgenden Bezeichnungen (BEILSTEIN; vgl. THIELE, OSBORNE, *A.* 305, 65) für die ihnen zu Grunde liegenden, hypothetischen Stickstoffwasserstoff-Verbindungen:



Diazoguanidin (Oxytriazencarbonsäureamidin)  $NH_2.C(NH).NH.N:N.OH$  s. *Hptw.* Bd. I, S. 1495 u. *Spl. dazu.*

Triazendicarbonsäure-Aminäthylester  $C_4H_6O_2N_5 = NH_2.C(NH).NH.N:N.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Chlorhydrat des Triazendicarbonsäureamidinimidoäthers (S. 848) und wenig überschüssigen Natriumcarbonat in wässriger Lösung (THIELE, OSBORNE, *A.* 305, 77). — Gelbe Krystallwäzchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Giebt mit wässrigem Ammoniak Triazendicarbonsäureamidinamid (S. 848) und liefert beim Waschen mit Alkalien 2 At.-Gew. Stickstoff, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht daneben etwas Aethylen. Durch längeres Stehen mit Natriumdisulfidlösung entsteht Triazandicarbonamidinester-Sulfonsäure(2) (S. 848). —  $C_4H_6O_2N_5.HCl + H_2O$ . Krystalle. Schmelzp.:  $155^\circ$  (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird in wässriger Lösung durch reducirtes Eisen bei Zimmertemperatur in Guanidin und Hydrazincarbonsäureester (S. 822) umgewandelt (TH., O., *A.* 305, 94).

Triazendicarbonsäure-Aminamid  $C_2H_6ON_6 + H_2O = NH_2.C(NH).NH.N:N.CO.NH_2 + H_2O$ . *B.* Aus seinem Chlorhydrat (s. u.) durch Ammoniak. Aus dem Triazendicarbonsäureamidinäthylester (S. 848) durch kurzes, schwaches Erwärmen mit wässrigem Ammoniak (TH., O., *A.* 305, 71). — Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Verpufft bei  $139^\circ$ , ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit  $FeSO_4$  und Alkali

rothviolette Färbung, mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung eine schwer lösliche Kupferverbindung. Liefert bei der Reduction des Chlorhydrats in wässriger Lösung mittels Eisenpulvers bei Zimmertemperatur Semicarbazid und Guanidin. Zinkstaub und Chlorammonium reduciren bei 0° zu einer Substanz (anscheinend das entsprechende Triazan-derivat  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ ), die durch Oxydation das Ausgangsmaterial zurückliefert, aber schon wenige Grade über 0° unter Gasentwicklung zersetzt wird (Th., O., A. 305, 94). Durch Einwirkung von  $\text{NaHSO}_3$  entsteht Triazandicarbonsäureaminid-Sulfosäure(2) (s. u.) —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_6 + \text{AgNO}_3$ . Fällt aus einer wässrigeren Lösung der Base durch  $\text{AgNO}_3$ . Weisse, in heissem Wasser lösliche Flocken, hygroskopisch. —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_6\cdot\text{HCl}$ . Entsteht beim Lösen von Diazoguanidincyanid (5 g) (s. u.) in einem Gemisch aus je 100 ccm Salzsäure und Wasser bei 60–70° und scheidet sich beim Abkühlen als weisses Krystallpulver aus. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 139°. Wird beim Kochen mit Wasser theilweise, vollständig auf Zusatz von Säuren oder Alkalien in  $\text{N}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Guanidin gespalten. —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_6\cdot\text{HNO}_3$ . Glänzende Krystallnadeln. Verpufft bei 136°, ohne zu schmelzen.

Diazoguanidincyanid, Triazandicarbonsäure-Amidinnitril, Aminoiminomethylcyantriazon  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6 = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{CN}$ . Darst. Eine Lösung von Diazoguanidinnitrat (S. 847) wird mit der berechneten Menge KCN in wässrige Lösung unter Kühlung versetzt (Thiele, Osborne, A. 305, 69). — Gelblicher Niederschlag. Hellgelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung über 200°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und allen organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und Wasser. Geht bei längerem Kochen in wässriger Lösung in Aminotetrazol (S. 847) über unter Abspaltung von HCN. Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure entsteht das Triazandicarbonsäureaminid (s. o.). Giebt in alkalischer Lösung mit  $\text{FeSO}_4$  rothviolette Farbenreaction. Liefert bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub bei Zimmertemperatur Aminoguanidin (Th., O., A. 305, 94). —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\cdot\text{HNO}_3$ . Weisse Kryställchen. Schmelzp.: 123° (bei raschem Erhitzen viel höher).

Triazandicarbonsäure-Amidinamidoxim  $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_7 = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ . B. Aus Diazoguanidincyanid (s. o.), Hydroxylaminchlorhydrat und Ammoniak (Th., O., A. 305, 75). — Gelbe Krystallmasse. Schmelzp.: 144° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert beim Kochen in wässriger Lösung Aminotetrazol (S. 847) neben einem sehr hygroskopischen Zersetzungsproducte. Giebt mit  $\text{FeSO}_4$  in alkalischer Lösung rothbraune Farbenreaction. —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_7\cdot 2\text{HCl}$ . Weisser, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 163°. —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_7\cdot 2\text{HNO}_3$ . Weisser Niederschlag. Schmelzp.: ca. 80° (Verpuffung). Leicht löslich in Wasser, schwer in  $\text{HNO}_3$ . —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_7\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Niederschlag. Schmelzp.: 179°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Triazandicarbonsäure-Amidiniminoäther  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_8 = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{NH})\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das Chlorhydrat  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_8\cdot 2\text{HCl}$  entsteht, wenn eine alkoholisch-ätherische Lösung von Diazoguanidincyanid (s. o.) unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt wird, bis das Cyanid in eine weisse, voluminöse, in Wasser lösliche Masse übergegangen ist (Th., O., A. 305, 76). — Schmelzp.: 107–110°. Verliert langsam Salzsäure und zieht an der Luft Feuchtigkeit an unter Bildung des Triazandicarbonsäureaminidäthylsters (s. o.).

Triazandicarbonsäure-Diamidin  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_7 = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ . B. Entsteht beim Eintragen von salzsaurem Triazandicarbonsäureaminidiminoäther (1 g) (s. o.) in (5 ccm) alkoholisches Ammoniak (Th., O., A. 305, 79). — Das Carbonat  $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_7)_2\text{H}_2\text{CO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wird aus der wässrigen Lösung der Base durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als hellgelber Niederschlag gefällt. Schmelzp.: 165° (bei 150° Dunkelfärbung). Löslich in kochendem Wasser.

Triazandicarbonsäure-Amidinester-Sulfosäure(2)  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5\text{S} = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bildet sich, wenn eine Lösung von 5 g salzsaurem Triazandicarbonsäureaminidiminoäther (s. o.) in (75 ccm) Wasser, aus welcher der Carbonsäureester durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgeschieden ist, mit (25 ccm) käuflicher  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen bleibt (Th., O., A. 305, 86). — Filzige Nadelchen. Schmelzp.: 180°. Löslich in 35 Thln. kochenden Wassers. Wird beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in schweflige Säure und Triazandicarbonsäure-Amidinester (s. o.), der weiter 2 Atome N abgiebt, gespalten. Beim Kochen mit Säuren wird der Schwefel quantitativ als Schwefelsäure abgespalten und gleichzeitig ein aus N, CO und Aethylen bestehendes Gasgemisch entwickelt. Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewirkt, so sind als Zersetzungsproducte Hydrazin und Guanidin nachzuweisen.

Triazandicarbonsäureaminid-Sulfosäure(2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_5\text{S} = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Beim Stehenlassen von mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung verriebem Triazandicarbonsäureaminid (s. o.) (Th., O., A. 305, 90). — Weisse Nadelchen (aus

Wasser). Schmelzp.: 141°. Spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge schweflige Säure ab. Das dabei zunächst entstehende Triazenderivat verliert dann 2 Atome N. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe als Schwefelsäure abgespalten, während gleichzeitig ein Gemisch von CO und N entwickelt wird (daneben bildet sich auch in geringer Menge Ameisensäure). Erfolgt die Zersetzung durch Salzsäure, so tritt als Zersetzungsproduct Aminoguanidin auf. Brom spaltet ebenfalls schweflige Säure ab, oxydirt diese zu Schwefelsäure, so dass das Sulfat des Triazendicarbonsäureamidinamids (s. o.) ausfällt. — Chlorhydrat  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_3\text{S}\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Schmelzp.: 105°. Wird durch Wasser zerlegt und spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in gleicher Weise wie die freie Sulfosäure.

## L. \* Phosphorverbindungen (S. 1497—1509).

### A. \* Phosphine $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{P}$ (S. 1497—1505).

Alkyldichlorphosphine  $\text{R}\cdot\text{PCl}_2$  entstehen durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Quecksilberalkyle (S. 854):  $\text{HgR}_2 + \text{PCl}_3 = \text{HgClR} + \text{R}\cdot\text{PCl}_2$  (GUICHARD, B. 32, 1573). Aus ihnen entstehen durch Einwirkung von Wasser alkyloxyphosphinige Säuren  $\text{R}\cdot\text{PHO}\cdot\text{OH}$ , durch Einwirkung von Chlor Alkyltetrachlorphosphine  $\text{R}\cdot\text{PCl}_4$ , durch Erhitzen mit Schwefel Alkylsulfochlorphosphine  $\text{R}\cdot\text{PCl}_2\text{S}$ . Die Alkyltetrachlorphosphine gehen durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  in Alkyloxychlorphosphine  $\text{R}\cdot\text{PCl}_2\text{O}$ , durch Einwirkung von Wasser in Alkylphosphinsäuren  $\text{R}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$  über.

Tetraalkylirte Phosphoniumverbindungen entstehen durch Erhitzen von  $\text{P}_2\text{Hg}_3$  mit Alkyljodiden unter Druck (PARTHEIL, VAN HAAREN, Ar. 238, 31).

### I. \* Methylphosphin $\text{CH}_3\text{P} = \text{CH}_3\cdot\text{PH}_2$ (S. 1498).

\* Methylphosphinsäure  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{P} = \text{CH}_3\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$  (S. 1498). B. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder rauchender Salpetersäure auf ihren Diphenylester (Spl. zu Bd. II, S. 660) (MICHAELIS, KÄHNE, B. 31, 1050). Durch 12-stdg. Erhitzen von Triäthylphosphit (S. 124) mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 220°, neben Jodäthyl und Aethylen, sowie geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (M. K., B. 31, 1054).

\* Trimethylphosphin  $\text{C}_3\text{H}_9\text{P} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$  (S. 1499). B. Beim 1—2stdg. Erhitzen von  $\text{PH}_3\text{J}$  mit Methyläther (S. 108) auf 120—140° (FIREMAN, B. 30, 1089).

\* Tetramethylphosphoniumhydroxyd  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{OP} = (\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{OH}$  (S. 1499). B. Die  $\text{HgJ}_2$ -Doppelverbindung des Jodids entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von  $\text{P}_2\text{Hg}_3$  mit 2 Thln.  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 140—150° (PARTHEIL, VAN HAAREN, Ar. 238, 41). Das Jodid entsteht aus  $\text{PH}_3\text{J}$  und Methyläther (S. 108) bei 120—140° (F., B. 30, 1089). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: BREDIG, Ph. Ch. 13, 301. —  $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$ . Weisse Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 249°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Oktaëder aus Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. —  $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{J}_2\cdot\text{HgJ}_2$ . Gelbe Prismen. Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

### 2. \* Aethylphosphin $\text{C}_2\text{H}_7\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PH}_2$ (S. 1499).

\* Aethylphosphorchlorür, Aethylidichlorphosphin  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PCl}_2$  (S. 1499). B. Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberäthyl (S. 854) mit  $\text{PCl}_3$  auf 250° (GUICHARD, B. 32, 1574). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 114—117°. D<sup>19</sup>: 1,2952. Wird von Wasser unter Bildung von äthylphosphiniger Säure zersetzt. Vereinigt sich mit Chlor zu Aethyltetrachlorphosphin, mit Brom zum Aethylidichloridbromphosphin. Addirt Schwefel zum Aethylsulfochlorphosphin (s. u.).

\* Aethylphosphortetrachlorid, Aethyltetrachlorphosphin  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PCl}_4$  (S. 1499). B. Durch Einleiten von Chlor in gekühltes Aethylidichlorphosphin (G., B. 32, 1576). — Gelbliche, phosphorpentachloridähnliche Masse. Zerfließt an der Luft zum Aethyloxychlorphosphin. Bei der Einwirkung warmen Wassers entsteht Aethylphosphinsäure. Zerfällt bei ca. 135° in Aethylchlorid,  $\text{PCl}_3$  und andere Producte. Reagirt mit  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Aethyloxychlorphosphin (S. 850).

Aethylphosphinige Säure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HPO}\cdot\text{OH}$ . B. Durch Einwirkung von Wasser auf Aethylidichlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1575). — Syrupdicke Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. D<sup>19</sup>: 1,2952. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkalischen

Erden, des Bleies und Eisens unlöslich. Zerfällt beim Erhitzen in Aethylphosphin (Hptw. Bd. I, S. 1499) und Aethylphosphinsäure (s. u.).

\* **Aethylphosphoroxychlorid**, **Aethyloxychlorphosphin**, **Aethylphosphinsäurechlorid**  $C_2H_5POCl_2$  (S. 1499). *B.* Durch Einwirkung von  $SO_2$  auf Aethyltetrachlorphosphin (S. 849) (M., B., B. 30, 1008; GUICHARD, B. 32, 1577). — Gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geruch.  $Kp_{50}$ : 75—78°.  $D^{20}$ : 1,1883. Wird von Wasser in Aethylphosphinsäure und von Natriumäthylat in Aethylphosphinsäurediäthylester (s. u.) übergeführt.

**Aethylsulfochlorphosphin**  $C_2H_5PSCl_2$ . *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Aethylchlorphosphin (S. 849) mit 3 Thln. Schwefel auf 120—125° (G., B. 32, 1578). — Gelbliche Flüssigkeit von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch.  $Kp_{50}$ : 80—82°.  $D^{20}$ : 1,3606. Sehr beständig gegen Wasser. Wird von Alkalien unter Bildung von äthylsulfochlorphosphinsäuren Salzen gelöst.

\* **Aethylphosphinsäure**  $C_2H_5O_3P = C_2H_5PO(OH)_2$  (S. 1499). *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Aethyloxychlorphosphin (s. o.) oder Aethyltetrachlorphosphin (S. 849) (G., B. 32, 1579). — Hygroskopisch.

**Diäthylester**  $C_6H_{15}O_3P = O:P(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phosphorigsäurediäthylesters (S. 124) mit  $C_2H_5J$  (MICHAELIS, BECKER, B. 30, 1006). Aus Aethylphosphinsäurechlorid (s. o.) und Natriumalkoholat (M., B.). — Wasserhelle, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit.  $D^{21}$ : 1,025;  $Kp_{20}$ : 90—95°.  $Kp_{760}$ : 198°. Die wässrige Lösung reducirt  $HgCl_2$  nicht.

\* **Triäthylphosphin**  $C_6H_{15}P = P(C_2H_5)_3$  (S. 1500). *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von  $PH_4J$  mit Aethyläther (S. 109) auf 160° (FIREMAN, B. 30, 1088). — Bei Anwesenheit von Wasser absorbiert 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin 1 Atom Gew. Sauerstoff, entsprechend der Gleichung  $(C_2H_5)_3P + O = (C_2H_5)_3PO$ , bei Abwesenheit von Wasser dagegen 1 Mol.-Gew. Sauerstoff. Es activirt bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff, als es selbst aufnimmt (JORISSEN, Ph. Ch. 22, 35; ENGLER, WILD, B. 30, 1673). Ueber die Produkte der Autoxydation vgl.: ENGLER, WEISSBERG, B. 31, 3055.

\* **Triäthylphosphinoxid**  $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$  (S. 1501). Ist sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon indifferent (ENGLER, WILD, B. 30, 1673).

\* **Tetraäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P.OH$  (S. 1501). *B.* Neben Triäthylphosphin (s. o.) beim 6-stdg. Erhitzen von  $PH_4J$  mit Aethyläther auf 160° (FIREMAN, B. 30, 1088). Aus  $P_2Hg_3$  und  $C_2H_5J$ , analog der Methylverbindung (s. o.) (PARTHEIL, VAN HAAREN, Ar. 238, 36). — Physiologische Wirkung: LINDEMANN, A. Pth. 41, 191. —  $(C_2H_5)_4P.Cl.2HgCl_2$ . Weiße Nadelchen. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. —  $[(C_2H_5)_4P.Cl]_2.PtCl_4$ . Oktaëder. —  $(C_2H_5)_4P.Cl.AuCl_3$ . Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzpt.: 179°. —  $[(C_2H_5)_4P.J]_2.HgJ_2$ . Fast farblose Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzpt.: 202°. —  $(C_2H_5)_4P.J.2HgJ_2$ . Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 117°.

### 3. \* Phosphine $C_3H_9P$ (S. 1503).

1) \* **Derivate des Normal-Propylphosphins**  $CH_3.CH_2.CH_2.PH_2$  (S. 1503).

S. 1503, Z. 21 v. o. statt: „ $C_4H_{17}P$ “ lies: „ $C_7H_{17}P$ “.

**Propyldichlorphosphin**  $C_3H_7Cl_2P = CH_3.CH_2.CH_2.PCl_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberpropyl (Hptw. Bd. I, S. 1526) mit  $PCl_3$  auf 250° (GUICHARD, B. 32, 1574). — Flüssig.  $Kp$ : 140—143°.  $D^{10}$ : 1,1771.

**Propyloxychlorphosphin**  $C_3H_7OCl_2P = C_3H_7POCl_2$ . Flüssig.  $Kp_{50}$ : 88—90°.  $D^{20}$ : 1,3088 (G., B. 32, 1577).

**Propylsulfochlorphosphin**  $C_3H_7PSCl_2$ . Flüssig.  $Kp_{50}$ : 95—98°.  $D^{20}$ : 1,2854 (G., B. 32, 1578).

**Propylphosphinige Säure**  $C_3H_9O_2P = C_3H_7.HPO.OH$ . *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Propyldichlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1575). — Flüssig.  $D^{18}$ : 1,1418.

**Propylphosphinsäure**  $C_3H_9O_3P = C_3H_7.PO(OH)_2$ . Schuppen. Schmelzpt.: 66° (G., B. 32, 1579).

2) \* **Isopropylphosphin**  $(CH_3)_2CH.PH_2$  (S. 1503).

**Isopropyldichlorphosphin**  $C_3H_7Cl_2P = (CH_3)_2CH.PCl_2$ . Flüssig.  $Kp$ : 135—138°.  $D^{20}$ : 1,2181 (G., B. 32, 1574).

**Isopropyloxychlorphosphin**  $C_3H_7OCl_2P = (CH_3)_2CH.POCl_2$ . Flüssig.  $Kp_{50}$ : 82° bis 84°.  $D^{20}$ : 1,3018 (G., B. 32, 1577).

**Isopropylphosphinige Säure**  $C_3H_9O_2P = C_3H_7.HPO.OH$ . *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Isopropyldichlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1575). — Flüssig.  $D^{19}$ : 1,1891.

\* **Isopropylphosphinsäure**  $C_3H_9O_3P = C_3H_7.PO(OH)_2$  (S. 1503). Schmelzpt.: 71° (G., B. 32, 1579).

**4. \* Isobutylphosphin**  $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH.CH_2.PH_2$  (S. 1503—1504).

Isobutyldichlorphosphin  $C_4H_9.PCl_2$ . Flüssig. Kp: 155—157°. D<sup>20</sup>: 1,1236 (GUICHARD, B. 32, 1574).

Isobutyloxychlorphosphin  $C_4H_9.POCl_2$ . Flüssig. Kp<sub>50</sub>: 104—108°. D: 1,2333 (G., B. 32, 1577).

Isobutylsulfochlorphosphin  $C_4H_9.PSCl_2$ . Flüssig. Kp<sub>60</sub>: 110—113°. D<sup>20</sup>: 1,2515 (G., B. 32, 1578).

Isobutylphosphinige Säure  $C_4H_{11}O_2P = C_4H_9.HPO.OH$ . B. Durch Einwirkung von Wasser auf Isobutyldichlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1576). — Flüssig. D<sup>20</sup>: 1,074.

\* Isobutylphosphinsäure  $C_4H_{11}O_3P = C_4H_9.PO(OH)_2$  (S. 1503). Schmelzp.: 124° (G., B. 32, 1579).

**5. \* Isoamylphosphin**  $C_5H_{13}P = C_5H_{11}.PH_2$  (S. 1504). B. Durch Erhitzen von Isoamylphosphiniger Säure (s. u.) auf 60—135°, neben Isoamylphosphinsäure (s. u.) (GUICHARD, B. 32, 1575). — Kp: 106—108°. Wird von Salpetersäure unter Feuererscheinung zu Isoamylphosphinsäure oxydiert.

Isoamylidichlorphosphin  $C_5H_{11}.PCl_2$ . Flüssig. Kp: 180—183°. D<sup>20</sup>: 1,1024 (G., B. 32, 1574).

Isoamylloxychlorphosphin  $C_5H_{11}.POCl_2$ . Flüssig. Kp<sub>55</sub>: 122—125°. D<sup>20</sup>: 1,1888 (G., B. 32, 1577).

Isoamylsulfochlorphosphin  $C_5H_{11}.PSCl_2$ . Flüssig. Kp<sub>60</sub>: 130—132°. D<sup>20</sup>: 1,1771 (G., B. 32, 1578).

Isoamylphosphinige Säure  $C_5H_{13}O_2P = C_5H_{11}.HPO.OH$ . B. Durch Einwirkung von Wasser auf Isoamylidichlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1576). — Flüssig. Zerfällt bei 60—135° in Isoamylphosphin und Isoamylphosphinsäure. D<sup>20</sup>: 1,0613. —  $C_5H_{12}O_2P.NH_4$ . Feinkristallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_5H_{12}O_2P)_3Fe$ . Weisser Niederschlag.

\* Isoamylphosphinsäure  $C_5H_{13}O_3P = C_5H_{11}.PO(OH)_2$  (S. 1504). B. Durch Erhitzen von Isoamylphosphiniger Säure auf 60—135°, neben Isoamylphosphin (s. o.). Durch Oxydation des Isoamylphosphins mit Salpetersäure. Durch Einwirkung von Wasser auf Isoamylloxychlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1575). — Schmelzp.: 166°.

Isoamylphosphinsäureanhydrid (Phosphinopentan)  $C_5H_{11}.PO_2$ . B. Durch Kochen von Isoamylloxychlorphosphin (s. o.) mit Isoamylphosphinsäure in Petroleumäther (G., B. 32, 1580). — Harte Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Petroleumäther.

Isoamylsulfo-phosphinsäurediäthylester  $C_9H_{21}O_2SP = C_5H_{11}.PS(OC_2H_5)_2$ . B. Durch Einwirkung alkoholischer Natriumäthylatlösung auf Isoamylsulfochlorphosphin (s. o.) (G., B. 32, 1581). — Hellgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Kp: 250—255° (nicht ganz unzersetzt). D<sup>20</sup>: 0,9848.

**LI. \* Arsenverbindungen** (S. 1509—1514).**A. \* Arsine**  $C_nH_{2n+3}As$  (S. 1509—1513).

Die Quecksilberjodiddoppelsalze der hexaalkylirten Diarsoniumverbindungen,  $As_2(Alkyl)_6J_2 + 2HgJ_2$ , entstehen durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Arsenamalgam,  $As_2Hg_3$ , auf höhere Temperatur. Alkyl-Chloride bzw. Bromide geben diese Reaction nicht. Mit feuchtem  $Ag_2O$  entstehen aus jenen Diarsoniumdoppelsalzen alkalische Lösungen von hexaalkylirten Diarsoniumhydroxyden, welche leicht  $CO_2$  anziehen (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, Ar. 237, 128).

**I. \* Methylverbindungen** (S. 1510—1512).

Dimethylarsin  $C_2H_7As = AsH(CH_3)_2$ . B. Beim Eintragen von Kakodylchlorid  $As(CH_3)_2Cl$  (s. u.) in ein Gemenge aus platinirtem Zink, Alkohol und Salzsäure (PALMER, B. 27, 1378). — Flüssig. Kp: 36—37°. Entzündet sich an der Luft. Fällt aus Silbernitrat Silber aus.

\* Kakodyloxyd  $C_4H_{12}OAs_2 = [As(CH_3)_2]_2O$  (S. 1510). — \*  $As(CH_3)_2Cl$  (S. 1511). Beim Behandeln mit platinirtem Zink und alkoholischer Salzsäure entstehen Dimethylarsin (s. u.) und Kakodyl (F., B. 27, 1378).

\* Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure  $C_2H_7O_3As = (HO)AsO(CH_3)_2$  (S. 1511). Neutralisationswärme: IMBERT, C. r. 129, 1245. Die Lösungen in Wasser reagieren gegen

Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein sauer. Verhalten im Organismus: I, BADEL, C. r. 130, 581.

\* Tetramethylarsoniumjodid  $C_4H_{12}JAs = (CH_3)_4AsJ$  (S. 1512). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, Ph. Ch. 13, 301.

Hexamethyldiarsoniumhydroxyd  $C_6H_{20}O_2As_2 = As_2(CH_3)_6(OH)_2$ . Darst. Aus  $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$  (s. Z. 11 v. o.) mittels  $Ag_2O$  (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, B. 31, 596; Ar. 237, 138). Nur in Lösung bekannt. Zieht begierig  $CO_2$  an. — Salze: Chlorid. Strahlkristallinisch hygroskopische Masse. —  $As_2(CH_3)_6Cl_2 + 2HgCl_2$ . Weisse Nadeln. Schmelzpt.:  $211^\circ$ . —  $As_2(CH_3)_6Cl_2 + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen oder Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. —  $As_2(CH_3)_6J_2$ . Weisse Nadeln. Schmelzpt.:  $171^\circ$  (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. —  $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$ . Darst. Durch Einwirkung von  $CH_3J$  auf  $As_2Hg_3$  bei  $120^\circ$ . Gelbe Blättchen. Schmelzpt.:  $184^\circ$ . Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

## 2. \* Aethylverbindungen (S. 1512—1513).

Hexäthyl-diarsoniumhydroxyd  $C_{12}H_{32}O_2As_2 = As_2(C_2H_5)_6(OH)_2$ . Darstellung und Eigenschaften analog der Methylverbindung (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, B. 31, 596; Ar. 237, 139). —  $As_2(C_2H_5)_6Cl_2$ . Zerfliessliche Nadeln. —  $As_2(C_2H_5)_6Cl_2 \cdot 2HgCl_2$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $162^\circ$ . —  $As_2(C_2H_5)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $237^\circ$ . —  $As_2(C_2H_5)_6J_2$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $162^\circ$  (unter Zersetzung). —  $As_2(C_2H_5)_6J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Gelbe, unregelmässig ausgebildete Nadeln. Schmelzpt.:  $112^\circ$ .

## 3. \* Propylverbindungen (S. 1513).

n-Propylkakoodylsäure  $C_6H_{15}O_2As = (C_3H_7)_2AsO.OH$ . B. Bei der Destillation des Hexapropylarsoniumhydroxyds (s. u.) (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, B. 31, 596; Ar. 237, 135). — Farblose Kryställchen aus Ligroin. Schmelzpt.:  $123^\circ$ .

Tripropylarsinoxyd  $C_9H_{21}OAs = (C_3H_7)_3AsO$ . B. Durch Erhitzen von Hexapropylarsoniumhydroxyd (s. u.) (P., A., G., Ar. 237, 136). —  $C_9H_{21}OAs \cdot 2HgCl_2$ . Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt.:  $60-60,5^\circ$ .

Hexapropyl-diarsoniumhydroxyd  $C_{18}H_{44}O_2As_2 = As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$ . B. Durch Einwirkung von feuchtem  $Ag_2O$  auf die alkoholische Lösung von  $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$  (s. Z. 21 v. u. die Darstellung) (P., A., G., B. 31, 597; Ar. 237, 134). — Nur in Lösung bekannt. Zieht begierig  $CO_2$  an. Bei der Destillation der Lösung der Base unter Luftausschluss bilden sich Dipropylarsin und Tripropylarsinoxyd (s. o.):  $As_2(C_3H_7)_6(OH)_2 = As(C_3H_7)_3H + As(C_3H_7)_3O + C_3H_7OH$ ; bei Zutritt der Luft zu diesen Spaltungsproducten wird statt des Dipropylarsins Dipropylarsinsäure  $As(C_3H_7)_3O.OH$  erhalten. —  $As_2(C_3H_7)_6Cl_2$ . Krystallinische Masse. —  $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot 2HgCl_2$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $169^\circ$ . —  $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Blättchen bezw. rothgelbe Säulen. Schmelzpt.:  $189^\circ$ . —  $As_2(C_3H_7)_6J_2$ . Weisse, hygroskopische Krystalle. Schmelzpt.:  $150^\circ$  (unter Zersetzung). —  $As_2(C_3H_7)_6J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Atlasglänzende Nadeln. —  $As_2(C_3H_7)_6J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Darst. Durch Einwirkung von  $C_3H_7J$  auf  $As_2Hg_3$  bei  $180^\circ$ . Gelbe Nadeln. Schmelzpt.:  $120^\circ$ . — Das Oxalat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Hexaisopropyl-diarsoniumhydroxyd  $C_{18}H_{44}O_2As_2 = As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$ . Darstellung und Eigenschaften wie bei der Normal-Propylverbindung (P., A., G., B. 31, 597; Ar. 237, 140). — Chlorid. Zerfliessliche Nadeln. —  $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot 2HgCl_2$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $171^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. —  $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $211^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. —  $As_2(C_3H_7)_6J_2$ . Nadeln. Schmelzpt.:  $150^\circ$  unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $As_2(C_3H_7)_6J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpt.:  $114^\circ$ .

## 3a. Butylverbindungen.

Hexanormalbutyl-diarsoniumhydroxyd  $C_{24}H_{56}O_2As_2 = As_2(C_4H_9)_6(OH)_2$ . Darstellung und Eigenschaften analog der Methylbase (s. o.) (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, B. 31, 597; Ar. 237, 141). —  $As_2(C_4H_9)_6Cl_2$ . Hygroskopische Krystalle. —  $As_2(C_4H_9)_6Cl_2 + 2HgCl_2$ . —  $As_2(C_4H_9)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $147^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. —  $As_2(C_4H_9)_6J_2$ . Farblose Nadeln. Schmelzpt.:  $141^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich. —  $As_2(C_4H_9)_6J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Gelbe Nadeln. Schmelzpt.:  $109^\circ$ .

## B. \* Arsine $C_nH_{2n-1}As$ (S. 1513).

Hexaallyldiarsoniumhydroxyd  $C_{18}H_{32}O_2As_2 = As_2(C_3H_5)_6(OH)_2$ . Darst. Durch Einwirkung von Allyljodid (S. 56) auf  $As_2Hg_3$  bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das  $HgJ_2$ -Doppelsalz; aus diesem erhält man mittels  $Ag_2O$  die Base als Oel (PARTHEIL,

AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 143). — Salze: Das Chlorid, dessen  $\text{HgCl}_2$ - und Platin-Doppelsalz sind ölig. —  $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$ . Gelbe Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 62,5–63°. Leicht löslich in Aceton. —  $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Farblose Nadeln. Schmelzp.: 72,5°.

### LII. \*Antimon- und Wismuthverbindungen (S. 1514—1517).

#### A. \*Antimonverbindungen (S. 1514—1516).

##### I. \*Methylverbindungen (S. 1514—1515).

\*Antimontetramethylumhydrat  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  (S. 1514). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 300.

S. 1515, Z. 14 v. o. statt: „223“ lies: „323“.

### LIII. \*Bor- und Siliciumverbindungen (S. 1517—1521).

#### B. \*Siliciumverbindungen (S. 1518—1521).

##### 2. \*Aethylverbindungen (S. 1518—1520).

\*Tetraäthylsilicium, Siliconon  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$  (S. 1518). *Darst.* Aus  $\text{SiCl}_4$ , Bromäthyl und Natrium (KIPPING, LLOYD, *P. Ch. S. Nr.* 212). —  $\text{D}_4^{22,3}$ : 0,76819.  $n_D$ : 1,42628—1,42715 (ARATI, *G.* 27 II, 452).

Siliciumdibromäthylchlorid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Si} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2\text{Cl}_2$ . B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Aethylbromid (S. 41) und 1 Mol.-Gew.  $\text{SiCl}_4$ , gelöst in Aether, mit 4 Mol.-Gew. Natrium und einigen Tropfen Essigäther (HART, *J.* 1889, 1943). — Dunkelbraunes, dickes Oel.

3a. Trimethylensiliciumdichlorid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si} = \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{SiCl}_2$ . B. Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\text{SiCl}_4$  und 1 Mol.-Gew. 1,3-Dibrompropan (S. 43) mit 2 Mol.-Gew. Natrium und etwas Essigäther (HART, *J.* 1889, 1943). — Dickes, dunkelbraunes Oel. Geht an der Luft in festes, unlösliches Trimethylensiliciumoxyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{:SiO}$  über.

### LIV. \*Metallorganische Verbindungen (S. 1521—1530).

#### C. \*Magnesiumverbindung (S. 1522).

\*Magnesiumäthyl  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 1522). Einwirkung von Wasser auf Magnesiumäthyl: FLECK, *A.* 276, 129. Liefert mit Acetylchlorid Trimethylcarbinol.

#### D. \*Zinkverbindungen (S. 1522—1524).

I. \*Zinkmethyl  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  (S. 1522). *Darst.* Man erwärmt am Kühler  $\text{CH}_3\text{J}$  mit trockenem Zinkspähnen (oder Zinkstaub, vgl.: SIMONOWITSCH, *Z.* 31, 38; *C.* 1899 I, 1066) in einer eisernen Flasche (vgl.: WOROBJEW, *Z.* 31, 45; *C.* 1899 I, 1067), die bis auf 4–5 cm mit dem Zink gefüllt ist. Das andere Ende des Kühlers ist mit einem 18 Zoll in Quecksilber eintauchenden Rohr verbunden (IPATJEW, *Z.* 27, 364).

2. \*Zinkäthyl  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 1522—1523). *Darst.* Zur Darstellung nach der Zink-Kupfermethode (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1522, Z. 19—24 v. o.) verwendet man ein Metallpräparat, das durch Erhitzen eines Gemisches von 100 g Zinkstaub mit 12 g Kupferoxyd im Wasserstoffstrom auf dunkle Rothgluth bereitet wird (LACHMAN, *Am.* 19, 410; 21, 446). — Ein 150 cm fassender Kolben (für 100—200 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ) wird mit durch Säure gereinigtem und bei 160° bis 180° im  $\text{CO}_2$ -Strome vorgetrocknetem Zinkstaub und trockenem Aethyljodid zu gleichen Gewichtstheilen gefüllt, wonach so viel trockene Zinkspähne zugegeben werden, dass sie

die Flüssigkeit überragen. Das obere Ende des mit dem Kolben verbundenen Rückflusskühlers taucht 10—20 cm tief in Quecksilber. Man erhitzt im Wasserbade, dessen Temperatur allmählich von 80° auf 96° gesteigert wird. Zeigen sich im Kühler keine condensierten Tropfen von Jodäthyl mehr, so wird schnell abdestillirt, wobei der Kolben, mit einer dünnen Asbestschicht umkleidet, sich in einer eisernen Schale befindet. Ausbeute: 92%. Dauer: 1½—2 Stunden (SIMONOWITSCH, *Z.* 31, 38; *C.* 1899 I, 1066). — Ueber Einwirkung auf Nitro- und Nitroso-Körper vgl.: LACHMAN, *Am.* 21, 433.

\* Dinitroäthylsäure  $C_2H_5O_2N_2$  (*S.* 1523). Constitution:  $C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ ? (vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 1523).

### 3. \* Verbindungen $C_6H_{14}Zn$ (*S.* 1524).

2) \* *Zinkisopropyl*  $Zn[CH(CH_3)_2]_2$  (*S.* 1524). *Darst.*: BOHM, *Z.* 31, 46; *C.* 1899 I, 1067.

## F. \* Quecksilberverbindungen (*S.* 1524—1526).

1. \* *Quecksilbermethyl*  $C_2H_6Hg = Hg(CH_3)_2$  (*S.* 1524—1525). Brechungsquotient: GHIRA, *G.* 24 I, 311. Mol. Verbrennungswärme: 430,8 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, *C. r.* 129, 918). Verhalten gegen Argon und gegen Stickstoff unter der Wirkung dunkler elektrischer Entladungen: B., *C. r.* 129, 378. Stickstoffperoxyd in Aether erzeugt Imidokohlensäuredioxyd (*S.* 727) und Quecksilbermethylnitrat (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 32, 3546).

2. \* *Quecksilberäthyl*  $C_4H_{10}Hg = Hg(C_2H_5)_2$  (*S.* 1525—1526). Brechungsquotient: GHIRA, *G.* 24 I, 311. Mol. Verbrennungswärme: 733,6 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, *C. r.* 129, 918).

\* *Quecksilberäthylchlorid*  $C_2H_5 \cdot HgCl$  (*S.* 1525). *B.* Entsteht sehr langsam aus Phenyljodidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 73, Z. 8 v. o.) und  $Hg(C_2H_5)_2$  in der Kälte (WILLGERODT, *B.* 31, 921). — Krystalle aus Alkohol. Schmelztp.: 190—193°. Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 303.

*S.* 1525, Z. 2 v. u. statt: „A. 92, 97“ lies: „A. 92, 79“.

### *Polyquecksilberverbindungen.*

Ausser den im Folgenden aufgeführten Verbindungen gehören hierher vielleicht auch die Verbindungen von POLECK und THÜMMEL, Hptw. Bd. I, S. 128, Z. 2 v. u., bis S. 129, Z. 7 v. o.

*Aethanoxyhexamercabid*  $C_2H_4O_4Hg_6 = O \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle C(Hg.OH).C(Hg.OH) \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle O$  (oder  $O \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle CH.Hg.OH$ ?). *B.* Durch 16-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g Natrium in 150 g Spirit mit 40 g fein zerriebenem, gelbem  $HgO$  (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 1904). Bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Verbindungen  $O \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle C(Hg.NO_3).CO_2H$  oder  $(ClHg)_2.C.CO_2H$  (s. u.) (H., *B.* 31, 2217). — Citronengelbes, am Licht grau werdendes Pulver. Giebt bei 200° Wasser ab (geht in  $C_2O_2Hg_6$  über?), wobei es sich dunkelorange färbt, und explodirt heftig bei 230°. Ist eine Base, die sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Salze verwandelt. Entwickelt beim Kochen mit Hydrazin Aethan. — Nitrat  $C_2H_4O_4Hg_6(NO_3)_2$ . Gelblichweiss. Krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu explodieren. Unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. — Sulfat  $C_2H_4O_4Hg_6(HSO_4)_2$ . Weisses, fein krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Chlorid  $C_2Cl_4Hg_6$ . Weiss. Kaum löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines weissen Sublimats. — Cyanid  $C_2Hg_4(CN)_2 = (CNHg).C(:Hg).C(:Hg).HgCN$ . *B.* Durch Erhitzen des Hydroxyds mit KCN-Lösung. Gelb. Unlöslich. Lichtempfindlich.

Verbindung  $C_2Cl_4Hg_3 = (ClHg)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ Hg \\ \diagdown \end{array} CCl_2$ . *B.* Durch Einleiten von Acetylen (*S.* 21) in eine NaCl-haltige  $HgCl_2$ -Lösung (H., *B.* 32, 874). — Weisser Niederschlag. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure viel Aldehyd.

Verbindung  $C_2Cl_4Hg_4 = (ClHg)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ Hg \\ \diagdown \end{array} C(Cl).HgCl$ . *B.* Durch Kochen von Aethylalkohol mit  $HgCl_2$  in Gegenwart von Natriumäthylat oder des Natriumsalzes einer orga-

nischen Säure (H., B. 32, 871). — Glänzende Schuppen, die von  $\text{NH}_3$ , KCN und Alkaliläugen geschwärzt werden. Ein heisses Gemisch von KCN + NaOH scheidet metallisches Quecksilber ab und entwickelt einen starken Geruch nach Aldehydharz. Durch Kochen mit Alkali bildet sich ein schwarzer, aus Quecksilber und Di- und Trimercuriessigsäure bestehender Rückstand, während Trimercuriessigsäure in Lösung geht. Durch längeres Erhitzen mit  $\text{HgO}$  und Alkalilauge auf  $105\text{--}110^\circ$  wird neben Di- und Trimercuriessigsäure Aethanoxyhexamercarbid (S. 854) erhalten.

**Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hg}_3$ .** B. Durch Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NHg}_2$  (s. u.) mit Jodäthyl und Aether auf  $80^\circ$  (H., B. 31, 2216). — Gelb. Schwillt beim Erhitzen stark auf unter Abscheidung von viel Kohle und Bildung eines Sublimats von  $\text{HgJ}_2$ . Unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, KJ-Lösung und Salzsäure.

**Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NHg}_2 = \text{OHC.C}(\text{Hg}).\text{HgNO}_3$  oder  $\text{Hg.C}(\text{OH}).\text{HgNO}_3$ ?** B. Beim Einleiten von Acetylen (S. 21) in mit Salpetersäure angesäuerte  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung oder beim Zufügen alkoholischer Acetaldehydlösung (S. 471) zu letzterer (H., B. 31, 2213, 2784). — Farblose, doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung gelblicher Nebel. Kaum löslich in Wasser; wird von warmen verdünnten Säuren unter Entwicklung von Aldehyd gelöst. Beim Erwärmen mit Natronlauge oder KCN-Lösung bildet sich viel Aldehydharz. Beim Erwärmen mit verdünnter wässriger Natronlauge gehen Quecksilber-Substitutionsprodukte der Essigsäure in Lösung über und hinterbleibt, neben Quecksilber, ein Gemisch verschiedener Substanzen, darunter das Aethanoxyhexamercarbid (S. 854). Bei der Einwirkung von Jodäthyl entsteht eine Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{J}_2$  (s. o.). Geht bei längerer Einwirkung von Acetylen in die Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{NHg}_3$  (s. u.) über.

**Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{NHg}_3 = \text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg}.\text{NO}_2 \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle$ ?** B. Durch 2-stdg. Einleiten von Acetylen (S. 21) in verdünnt-salpetersäure  $\text{HgN}_2\text{O}_6$ -Lösung bei Zimmertemperatur (H., B. 31, 2787). — Graustichig-weisses Pulver. In verdünnter Salzsäure löslich unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge Calomel.

**Oxydimercuriessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Hg}_2 = \text{HO.Hg.C}(\text{Hg}).\text{CO}_2\text{H}$ .** B. Durch 2—3-stdg. Erhitzen von Natriumacetat mit  $\text{HgO}$  und starkem Alkali auf  $110\text{--}120^\circ$ , neben einem Polymerisationsproduct dieser Säure (s. u.) (H., B. 32, 875). — K-Salz  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{Hg}_2.\text{K} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Hg}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbes Pulver. Liefert mit 2%iger Salzsäure das Chlorid  $(\text{ClHg})_2\text{CH.CO}_2\text{H}$  und mit verdünnter Salpetersäure das Nitrat  $\text{NO}_3.\text{Hg.C}(\text{Hg}).\text{CO}_2\text{H}$ , ein gelblich-weisses Pulver.

**Polymeroxydimercuriessigsäure  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Hg}_2)_x = [\text{HO.Hg.C}(\text{Hg}).\text{CO}_2\text{H}]_x$ .** B. Neben der monomolekularen Verbindung durch Erhitzen von Natriumacetat mit  $\text{HgO}$  und conc. Alkali auf  $110\text{--}120^\circ$  (H., B. 32, 875). — Bläulich-weisses Pulver. Unlöslich in Alkalien. Gibt mit Salpetersäure das Nitrat  $[\text{NO}_3.\text{Hg.C}(\text{Hg}).\text{CO}_2\text{H}]_x$ , eine gelblich-weiße, krystallinische Masse, die beim Erhitzen versprüht und von heisser Salzsäure oder KCN-Lösung zersetzt wird.

**Trimercuriessigsäure.** Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3\text{Hg}_3 = (\text{ClHg})_3\text{C.CO}_2\text{H}$ ? B. Durch Zufügen von Salzsäure zur Lösung, welche durch Zersetzung der Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NHg}_2$  (s. o.) mit Alkali entsteht (H., B. 31, 2217). — Weisser, pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen; verliert leicht  $\text{CO}_2$ .

**Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{JHg}_3 = \text{J.Hg.C} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{O} \right\rangle \text{CO}_2\text{H}$ .** B. Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit  $\text{HgJ}_2$  und conc. Alkali auf  $110^\circ$  (H., B. 32, 878). — Glänzende, grünstichig-weiße Blättchen. Löslich in heisser KJ-Lösung mit gelber Farbe. Wird von heisser, verdünnter Salzsäure unter theilweiser, von KCN unter völliger Zersetzung gelöst. Beim Erwärmen mit verdünnter  $\text{AgNO}_3$ -Lösung entsteht das Nitrat  $\text{NO}_3.\text{Hg.C}(\text{Hg}).\text{OH}_2\text{CO}_2\text{H}$  als gelblich-weiße, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlösliche Krystallmasse, die beim Erhitzen versprüht. — Natriumsalz  $\text{C}_2\text{O}_3\text{JHg}_3.\text{Na}$ . Glänzende gelbe Blätter.

**Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_6\text{NHg}_3 = \text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{Hg}.\text{NO}_3).\text{CO}_2\text{H}$ ?** B. Durch Zufügen von Salpetersäure zu der Lösung, welche durch Zersetzung der Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NHg}_2$  (s. o.) mit wässriger, verdünnter Natronlauge entsteht (H., B. 31, 2216). — Weisser, unlöslicher Niederschlag. Verpufft schwach beim Erhitzen.

**Verbindung  $\text{C}_2\text{HO}_3\text{Cl}_3\text{K}_2\text{Hg} = \text{ClHg}.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{K} + \text{KCl}$ .** B. Entsteht beim Kochen von monochloressigsaurem Kalium (S. 167) mit Quecksilberoxyd und Wasser (H., B., 32, 871, 880). — Weisse, verfilzte Nadeln (aus Sprit). Verdünnte Salzsäure löst zu Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Glykolsäure (S. 220). Natronlauge bildet Natriumglykolat unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

## I. \* Zinnverbindungen (S. 1527—1529).

## 1. \* Methylverbindungen (S. 1527—1528).

S. 1527, Z. 20 v. o. statt: „ $\text{SnC}_4\text{H}_6\text{J}_2$ “ lies: „ $\text{SnC}_2\text{H}_5\text{J}_2$ “.

S. 1527, Z. 13 v. u. statt: „ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^2$ “ lies: „ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ “.

\* Zinntrimethyljodid  $\text{C}_3\text{H}_9\text{J}_3\text{Sn} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  (S. 1527). Elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ : BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 303.

\* Zinntetramethyl  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Sn} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (S. 1527—1528). Brechungsquotient: GHIRA, *G.* 24 I, 322

## 2. \* Aethylverbindungen (S. 1528—1529).

\* Zinndiäthylverbindungen. \* Zinndiäthylbromid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$  (S. 1528, Z. 18 v. o.). Schmelzp.:  $63^\circ$  (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 90). — \* Zinndiäthyljodid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$  (S. 1528, Z. 8 v. o.) wird am besten durch mehrfaches Ausfällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt (W., *Z. a. Ch.* 17, 82). — Zinndiäthylphosphat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4\text{H}$  bildet farblose Nadeln (W.).

Additionsproducte von Zinndiäthylchlorid, -bromid und -jodid mit Ammoniak und Pyridin (WERNER):  $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2$ . Amorphes, weisses Pulver. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ . Grosse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: gegen  $130^\circ$ . —  $\text{SnBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ . Prismen. Schmelzp.: gegen  $140^\circ$ . —  $\text{SnJ}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2$ . —  $\text{SnJ}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ . Prismen. Schmelzp.: gegen  $117^\circ$ . Sehr unbeständig.

\* Zinntriäthyljodid  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{J}_3\text{Sn} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  (S. 1528).  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$ . —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ . —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Weisse Blättchen. Schmelzp.:  $58^\circ$  (W., *Z. a. Ch.* 17, 97).

\* Zinnteträthyl  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Sn} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (S. 1529). Enthält, nach LADENBURG dargestellt, noch kleine Mengen  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ , von denen es durch Lösen in Aether und Einleiten von  $\text{NH}_3$  Gas befreit wird (Bildung von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$ ) (W., *Z. a. Ch.* 17, 97). — Vereinigt sich nicht mit Ammoniak.

## K. \* Bleiverbindungen (S. 1530).

## 2. \* Aethylverbindungen (S. 1530).

\* Bleitriäthyl  $\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  (S. 1530). Ist unreines  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (?) (GHIRA, *B.* 27 Ref., 78).

\* Bleiteträthyl  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Pb} = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (S. 1530). *B.* Aus Bleinatrium und feuchtem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (GHIRA, *G.* 24 I, 44). — Brechungsquotient: GH., *G.* 24 I, 320).

## L. \* Wolframverbindungen (S. 1530).

\* Wolframtetramethyljodid  $\text{W}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$  (S. 1530). BARNETT (*Am. Soc.* 21, 1013) konnte dasselbe nicht wieder erhalten.

# Berichtigungen

## A) zum I. Bande des Hauptwerkes.

(Erst nach Drucklegung der entsprechenden Seiten des Ergänzungsbandes bekannt geworden.)

- Seite 101 Zeile 10 v. u. statt: „A. 121“ lies: „A. 131“.
- „ 103 „ 15 v. o. hinter: „236“ füge hinzu: „A. ch. [5] 22, 282“.
- „ 105 „ 9 v. o. statt: „Aethyljodid“ lies: „Aethylbromid“.
- „ 154 „ 11—9 v. u. ist zu lesen: „Nach SILVA (*B.* 6, 36; 7, 953) entstehen bei Gegenwart von Jod, im Sonnenlichte, zwei Chloride  $C_6H_{13}Cl$ : primäres  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$  (Kp: 124°) und tertiäres  $(CH_3)_2CH.CCl(CH_3)_2$  (Kp: 118°), bei Abwesenheit von Jod neben dem Chlorid  $C_6H_{13}Cl$  (Kp: 118°) noch ein Chlorid  $C_6H_{12}Cl_2$  (siedet bei 160°)“.
- „ 174 „ 16 v. o. statt: „193“ lies: „198“.
- „ 194 „ 26 v. u. statt: „und HJ“ lies: „J und P“.
- „ 234 zwischen Zeile 8 u. 7 v. u. schalte ein: „Nach COMBES und LEBEL (*Bl.* [3] 7, 551) enthält der aus Mannit über Hexyljodid gewonnene Hexylalkohol hauptsächlich Hexanol (3). Vgl. dagegen WAGNER, *B.* 27, 1637 Anm.“
- „ 237 Zeile 16 v. u. statt: „5  $C_2H_{10}O + H_2O$ “ lies: „2  $C_2H_{10}O + H_2O$ “.
- „ 262 „ 20 v. u. hinter: „Siedep.: 203,5—204° (K.)“ schalte ein: „207—208° (WÜRTZ, *Bl.* [2] 41, 362)“.
- „ 263 „ 30 v. u. füge hinzu: „Kp: 260° (GUSTAVSON, DEMJANOFF, *J. pr.* [2] 39, 542)“.
- „ 265 „ 24 v. u. hinter: „(LINNEMANN)“ schalte ein: „46,3° (PAWLOW)“.
- „ 306 „ 13 v. u. statt: „J. 1881, 512“ lies: „C. r. 92, 532“.
- „ 460 „ 16 v. o. statt: „1319“ lies: „1379“.
- „ 554 „ 6 v. o. statt: „Wird bei 100° wasserfrei“ lies: „Verliert bei 100° 3  $H_2O$ “.
- „ 597 „ 16—12 v. u.: Der Artikel über „Isoacetessigsäureäthylester“ ist zu streichen; s. Spl. I, S. 497: Kohlensäureäthylisoacetonester.
- „ 620 „ 24 v. u. vor: „+ 4  $H_2O$ “ schalte ein: „Zn.  $C_{12}H_{14}O_8 + 2\frac{1}{2} H_2O$ . — Mn.  $C_{12}H_{14}O_6$ “.
- „ 636 „ 23 v. o. statt: „KJ“ lies: „HJ“.
- „ 764 „ 21 v. o. statt: „ $CR_4R_2.CR_3R_1.CH_2.CO_2.C_2H_5$ “ lies: „ $CR_4R_2.CO.CR_3R_1.CO_2.C_2H_5$ “.
- „ 978 „ 4 v. u. statt: „100 g“ lies: „1000 g“.
- „ 1033 „ 2 v. u. statt: „ $CH_3.C(NOH).CO \dots$ “ lies: „ $CH_3.CO.C(N.OH) \dots$ “
- „ 1038 „ 6 v. u. nach 475 füge hinzu: „vgl. E. FISCHER, *B.* 23, 388“.
- „ 1039 „ 9 v. u. füge hinzu: „Enthält neben Zersetzungsproducten der Formose noch mässige Mengen unzersetzter Formose“.
- „ 1125 „ 5 v. u. statt: „Nitrosodiäthylin“ lies: „Nitrosodiäthylanilin“.
- „ 1148 „ 13 v. u. füge hinzu: „Entsteht durch Reduction von Dimethylnitramin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 427)“.
- „ 1198 „ 29 v. u. hinter: „Krystallmasse“ schalte ein: „Schmelzp.: 25—28°. Kp: 245°“.
- „ 1238 „ 19 v. o. statt: „332“ lies: „342“.
- „ 1264 „ 5 v. u. statt: „Kaliumacetat“ lies: „Kaliumcyanat“.
- „ 1274 „ 12 v. u. statt: „P. 25“ lies: „P. 15“.
- „ 1290 „ 5 v. u. statt: „Salpetersäure“ lies: „Salpetersäureester“.
- „ 1294 „ 32 v. o. statt: „1866“ lies: „1865“.
- „ 1298 „ 9 v. o. statt: „Nitromethylamin“ lies: „Nitrodimethylamin“.
- „ 1315 „ 21 v. o. statt: „ $CO \begin{matrix} \swarrow \\ NH.CH.CO_2H \\ \searrow \\ NH.CH.CO_2H \end{matrix}$ “ lies: „ $CO \begin{matrix} \swarrow \\ NH.CH.OH \\ \searrow \\ NH.CH.OH \end{matrix}$ “.
- „ 1362 „ 2 v. o. statt: „Oxalsäuredimethylester“ lies: „Oxalsäurediäthylester“.
- „ 1363 „ 29 v. u. statt: „ $CO_2$ “ lies: „CO“.
- „ 1371 „ 15 u. 16 v. o. statt: „Hydroxylaminlösung (etwas über 3 Mol.) Oxaläther“ lies: „Hydroxylaminlösung (etwas über 3 Mol.) mit Oxaläther (1 Mol.)“.
- „ 1377 „ 10 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 157° (W.)“.
- „ 1381 „ 1 v. u. statt: „Methylnitrit“ lies: „Methylnitrat“.
- „ 1479 „ 2 v. u. statt: „(S. 975)“ lies: „(S. 1221)“.

## B) zum I. Ergänzungsbande.

- „ 24 „ 34 v. o. schalte ein: „ $C_2Y$ . Krystallinisch.  $D^{18}$ : 4,13. Giebt mit Wasser ein Gasgemisch, das ca. 72% Acetylen enthält (PETTERSSON, *B.* 28, 2421; MOISSAN, *Bl.* [3] 15, 1272). —  $C_2La$ . Aehnlich dem  $C_2Y$ .  $D^{20}$ : 5,02 (P.: M., *Bl.* [3] 15, 1293). —  $C_2Ce$ . Krystallinisch.

- D: 5,23. Das bei der Zersetzung mit Wasser entstehende Gas enthält mehr als 70% Acetylen (M., *Bd.* [3] **17**, 261).<sup>44</sup>
- Seite 40 Zeile 8 v. o. statt: „4-Chlor-6-Methylhepten(1)“ lies: „4-Chlor-2-Methylhepten(6)“.<sup>44</sup>
- „ 40 „ 10 v. o. nach 150—155<sup>o</sup> füge hinzu: „(unter Zersetzung)“.<sup>44</sup>
- „ 40 nach Zeile 10 v. o. schalte ein: „9. \*Chlordekanaphtene s. *Spl. zu Bd. II, S. 16*.“<sup>44</sup>
- „ 42 Zeile 17 v. u. statt: „C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Fl<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Fl<sub>2</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 44 „ 26 v. u. schalte ein: „Kp: 89—90<sup>o</sup> (BENTLEY, *Soc.* **67**, 265).“<sup>44</sup>
- „ 46 „ 16 v. o. statt: „Brom“ lies: „PBr<sub>3</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 48 „ 13 v. u. statt: „1,2,3,4-Tetrabrom.“ lies: „1,2,5,6-Tetrabrom.“<sup>44</sup>
- „ 48 „ 13 u. 12 v. u. statt: „CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>).CHBr.CHBr.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>“ lies: „CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CHBr.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 48 „ 12 v. u. statt: „Heptadien(1,3)“ lies: „Heptadien(1,5)“.<sup>44</sup>
- „ 49 „ 4 v. u. füge hinzu: „Kp<sub>70</sub>: 19,6<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 51 „ 18 v. o. statt: „CH<sub>3</sub>.C.Br“ lies: „CH<sub>3</sub>.C.Br“<sup>44</sup>
- „ 54 „ 22 v. o. statt: „Privatmittheil.“ lies: „*B.* **24** Ref., 74“.<sup>44</sup>
- „ 60 „ 7 v. o. schalte ein: „Nitromethan condensirt sich mit aliphatischen Aldehyden zu Nitroalkoholen (HENRY, *C. r.* **120**, 1265; **121**, 210).“<sup>44</sup>
- „ 60 „ 18 v. o. schalte ein: „Liefert mit Phenylcarbonimid eine gelbe Verbindung, die mit Säuren bei 138—139<sup>o</sup> schmelzendes Nitroessigsäureanilid giebt (MICHAEL, *B.* **29**, 1796).“<sup>44</sup>
- „ 61 „ 1 v. u. bis Seite 62 Zeile 2 v. o.: Die Worte „mit Phenylcarbonimid . . .“ bis „. . .“ *B.* **29**, 1796<sup>44</sup> sind zu streichen.
- „ 65 „ 18 v. o. statt: „138—139<sup>o</sup>“ lies: „158—159<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 66 „ 21 v. o. statt: „*Z.* **26**“ lies: „*Z.* **25**“.<sup>44</sup>
- „ 69 „ 4 v. o. statt: „*Z.*“ lies: „*B.*“<sup>44</sup>
- „ 70 nach Zeile 26 v. o. schalte ein: „7. \*Nitronononaphten s. *Spl. zu Bd. II, S. 15*.“<sup>44</sup>
- „ 75 Zeile 3 v. u. statt: „—4,50<sup>o</sup>“ lies: „—4,25<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 76 „ 7 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: —35,5<sup>o</sup> (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132).“<sup>44</sup>
- „ 77 „ 6 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: —15<sup>o</sup> (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132).“<sup>44</sup>
- „ 79 „ 15 v. u. statt: „135<sup>o</sup>“ lies: „13,5<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 95 „ 5 v. o. statt: „Flüssig“ lies: „Krystalle. Schmelzp.: 68<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 97 „ 11 v. u. statt: „117<sup>o</sup>“ lies: „171<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 103 „ 3 v. u. statt: „i-Arabinose“ lies: „ein Zucker, welcher mit Phenylhydrazin i-Arabinosazon liefert.“<sup>44</sup>
- „ 109 „ 1 v. u. statt: „Kp<sub>720</sub>“ lies: „Kp<sub>780</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 121 „ 1 v. u. statt: „499“ lies: „419“.<sup>44</sup>
- „ 125 „ 13 v. o. statt: „0,62 g<sup>44</sup> lies: „0,52 g<sup>44</sup>“.
- „ 144 „ 13 v. u. füge hinzu: „Kp<sub>35</sub>: 120<sup>o</sup> (HENRY, *Bd.* [3] **15**, 1224).“<sup>44</sup>
- „ 148 „ 10 v. o.: Die Formel des Hexadiindiacetats muss lauten: „CH<sub>3</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.C:C:C.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 150 „ 3 v. o. statt: „*A.* **220**“ lies: „*A.* **270**“.<sup>44</sup>
- „ 155 „ 23 v. o. statt: „[α]<sub>D</sub>: —16,3<sup>o</sup>“ lies: „[α]<sub>D</sub>: —17,85<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 158 „ 4 v. u. statt: „1892“ lies: „1982“.<sup>44</sup>
- „ 165 „ 5 v. o. statt: „950<sup>o</sup>“ lies: „95<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 168 „ 28 v. o. statt: „5757“ lies: „2757“.<sup>44</sup>
- „ 169 „ 11 v. u. statt: „103—105<sup>o</sup>“ lies: „103—115<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 172 „ 6 v. u. statt: „7, 478“ lies: „7, 365“.<sup>44</sup>
- „ 173 „ 22 v. u. füge hinzu: „Kp: 114<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 173 „ 5 v. u. füge hinzu: „Kp: 140—150<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 179 „ 2 v. o. statt: „34—39<sup>o</sup>“ lies: „37—39<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 185 „ 23 v. o. füge hinzu: „Kp<sub>30</sub>: 123<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 193 „ 13 v. u. statt: „C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>“ lies: „C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl“.<sup>44</sup>
- „ 198 „ 24 v. o. statt: „130“ lies: „160—162<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 208 „ 8 v. o. statt: „1671“ lies: „2671“.<sup>44</sup>
- „ 209 „ 10 v. u. schalte ein: „Beim Erhitzen von Cyclopentanol(1)-Carbonsäure(1) mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150<sup>o</sup> (GÄRTNER, *A.* **275**, 337).“<sup>44</sup>
- „ 217 „ 9 v. o. statt: „C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>“ lies: „C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>“.<sup>44</sup>
- „ 222 „ 20 v. u. schalte ein: „Kp<sub>12</sub>: 46<sup>o</sup>“.<sup>44</sup>
- „ 224 „ 18 v. u. statt: „205(?)“ lies: „255<sup>o</sup> (G., *J., C. r.* **120**, 633).“<sup>44</sup>
- „ 225 zwischen *Z.* 7 u. 8 v. o. schalte ein: „n-Caproyl-d-Oxybuttersäure-Isobutylester C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(O.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O).CO<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Kp: 270<sup>o</sup> [α]<sub>D</sub>: 16,3<sup>o</sup> (G., *J.*).“<sup>44</sup>

- Seite 240 Zeile 25 v. u. statt: „150—151<sup>04</sup>“ lies: „50—51<sup>04</sup>“.
- „ 242 „ 8 v. u. statt: „1776<sup>44</sup>“ lies: „1774<sup>44</sup>“.
- „ 244 „ 29 v. o. statt: „ein Körper  $C_6H_8O_2$ “ lies: „Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1)<sup>44</sup>“.
- „ 244 „ 32—34 v. o.: Der Absatz ist zu streichen, da die Verbindung identisch mit Cyclopenten(1)-Carbonsäure(1) (Spl. I, S. 209) ist.
- „ 254 „ 14 v. o. füge hinzu: „B. Aus Tetrabromfuran durch freiwillige Oxydation im Sonnenlicht (TORREY, *Am.* 19, 668).<sup>44</sup>“
- „ 254 „ 18 v. o. statt: „Säureanhydrid  $C_4H_2Br_2O_2$ “ lies: „Anhydrid der Dibromoxycrotonsäure (S. 241)<sup>44</sup>“.
- „ 254 „ 8 v. u. füge hinzu: „FREER, *Am.* 17, 795<sup>44</sup>“.
- „ 255 „ 21 v. o. statt: „1673<sup>44</sup>“ lies: „1679<sup>44</sup>“.
- „ 258 „ 17—21 v. o. ist zu streichen; vgl. 2,4,4-Trichlor-5-Imino-1-Methylcyclopenten(1)-on(3), Spl. zu Bd. I, S. 1011.
- „ 262 „ 8 v. o. statt: „Isocamphoronsäure“ lies: „Oxyisocamphoronsäure<sup>44</sup>“.
- „ 262 „ 15 v. u. statt: „ $C_7H_{14}O_4$ “ lies: „ $C_7H_{10}O_4$ “.
- „ 264 „ 11 v. u. statt: „A. ch. [6] 24, 9<sup>44</sup>“ lies: „A. ch. [6] 24, 91<sup>44</sup>“.
- „ 265 „ 5 v. u. in der obersten Zeile der Formel rechts statt: „CH<sup>44</sup>“ lies: „CH<sub>3</sub><sup>44</sup>“.
- „ 269 „ 9 v. o. statt: „161<sup>04</sup>“ lies: „61<sup>04</sup>“.
- „ 271 „ 16 v. o. statt: „ $C_5H_5O_3Cl_3$ “ lies: „ $C_5H_7O_4Cl_3$ “.
- „ 273 Der Absatz von Z. 27—31 v. o. ist zu streichen!
- „ 274 Zeile 6 v. u. schalte ein: „Diäthylester der activen Dioxystearinsäure  $C_{22}H_{44}O_4 = C_{18}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$ . Schmelzp.: 98—99<sup>04</sup>“ (FREUNDL).<sup>44</sup>
- „ 291 „ 12 v. o. statt: „Kp<sup>44</sup>“ lies: „Kp<sub>20</sub><sup>44</sup>“.
- „ 305 „ 27 v. u. statt: „131<sup>04</sup>“ lies: „31<sup>04</sup>“.
- „ 306 „ 10 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 56—57<sup>04</sup>“.
- „ 319 nach Zeile 26 v. o. schalte ein: „3. Säure  $C_7H_{10}O_4$  durch Oxydation von Carvenolsäure (S. 262). — Krystalle. Schmelzp.: 201—202<sup>04</sup>“ (WALLACH, *A.* 305, 256, 257).<sup>44</sup>
- „ 320 Zeile 8 v. u. statt: „ $C_{23}H_{42}O_8$ “ lies: „ $C_{23}H_{40}O_4$ “.
- „ 329 „ 18 v. o. statt: „Wird von Acetylchlorid nicht verändert“ lies: „Wird von Acetylchlorid leicht in das Anhydrid übergeführt“
- „ 329 „ 22 v. o. statt: „trans-Säure“ lies: „cis-Säure<sup>44</sup>“.
- „ 329 „ 26 v. o. streiche den Satz: „Geht sehr leicht in das Anhydrid (Schmelzp.: 75<sup>04</sup>) über“ und setze dafür: „Wird von Acetylchlorid bei 160<sup>04</sup> nicht verändert; geht bei wiederholter Destillation an der Luft aussehend theilweise in das Anhydrid der cis-Säure über.“
- „ 330 „ 4 v. o. statt: „Kochen“ lies: „Kochen mit Natronlauge“.
- „ 333 „ 3 v. u. statt: „760<sup>44</sup>“ lies: „780<sup>44</sup>“.
- „ 342 „ 2 v. u. statt: „725<sup>44</sup>“ lies: „289<sup>44</sup>“.
- „ 343 „ 32 v. u. statt: „202<sup>44</sup>“ lies: 2002<sup>44</sup>.
- „ 345 „ 13 v. o. statt: „119—129<sup>04</sup>“ lies: „119—120<sup>04</sup>“.
- „ 350 „ 21 v. o. statt: „ $CO_2H.C.CO.CH$ “ in der oberen Zeile der Structurformel lies: „ $CO_2H.CH.CO.CH$ “.
- „ 350 „ 29 v. u. füge hinzu: „ $Na.C_{11}H_{15}O_6$ “.
- „ 364 „ 30 v. u. statt: „96<sup>04</sup>“ lies: „69<sup>04</sup>“.
- „ 380 „ 2 v. o. vor B. schalte ein: „Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_5$ “.
- „ 380 „ 3 v. o. statt: „976<sup>44</sup>“ lies: „979<sup>44</sup>“.
- „ 393 „ 26 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 184<sup>04</sup>“.
- „ 410 „ 24 v. u. statt: „1120<sup>44</sup>“ lies: „1190<sup>44</sup>“.
- „ 422 „ 9 v. o. statt: „Dimethylester  $C_9H_{10}O_6 = C_7H_4O_6(CH_3)_2$ “ lies: „Diäthylester  $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_4O_6(C_2H_5)_2$ “.
- „ 422 „ 14 v. o. streiche „Diäthylester  $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_4O_6(C_2H_5)_2$ “ und füge das Folgende an den vorangehenden Absatz.
- „ 423 „ 21 v. u. statt: „86—87<sup>04</sup>“ lies: „65—66<sup>04</sup>“.
- „ 433 „ 16 v. u. statt: „352<sup>44</sup>“ lies: „532<sup>44</sup>“.
- „ 446 „ 1 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 67<sup>04</sup>“.
- „ 468 „ 1 v. o. schalte ein: „Kp: 185<sup>04</sup>“.
- „ 470 „ 21 v. u. statt: „ $Ca.A + H_2O$ “ lies: „ $Ca.A + 4 H_2O$ “.
- „ 478 „ 20 v. u. statt: „70—80<sup>04</sup>“ lies: „79—80<sup>04</sup>“.
- „ 490 zwischen Zeile 19 u. 18 v. u. schalte ein: „Acetylderivat des Chloroformaldoxims  $CHCl.NO.C_2H_5O$  s. S. 697.“
- „ 493 Zeile 12 v. u. statt: „346<sup>44</sup>“ lies: „546<sup>44</sup>“.
- „ 502 „ 24 v. o. statt: „ $NH_3$ “ lies: „ $NH_3O$ “.

- Seite 509 Zeile 15 v. u. statt: „ $C_5H_7O_2Cl_3$ “ lies: „ $C_5H_7OCl_3$ “.
- „ 511 „ 19 v. u. statt: „ $C_7H_{12}O_2Br_2$ “ lies: „ $C_7H_{12}OBr_2$ “.
- „ 515 „ 7 v. o. statt: „,einem Körper  $C_{10}H_{14}O$  (s. u.)“ lies: „Bicyclopentenpentanon (S. 529)“.
- „ 516 „ 7 v. u. füge hinzu: „Durch Destillation von  $\alpha$ -Methyladipinsäure (S. 302) mit Aetzkalk (MONTEMARTINI, *C.* 1896 II, 1092)“.
- „ 518 „ 20 v. u. statt: „*B.* 28“ lies: „*B.* 29“.
- „ 529 „ 12 v. o. schalte ein: „Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyclopentanons (S. 515) aus adipinsaurem Calcium (HENTSCHEL, WISLICENUS, *A.* 275, 313)“.
- „ 532 „ 6 v. o. schalte ein: „Schmelzp.: 67—72°“.
- „ 533 „ 19 v. o. vor „Schmelzp.: 195°“ schalte ein: „— \*Cu( $C_7H_{11}O_2$ )<sub>2</sub>:“.
- „ 535 „ 19 v. u. statt: „ $C_5H_2O_3Br_3$ “ lies: „ $C_5H_3OBr_3$ “.
- „ 538 ganz unten füge hinzu: „\*Körper  $C_5OCl_8$  (S. 1023) =  $CCl_3.CO.CCl_2.CCl.CCl_3$  (?). *B.* Aus Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure (S. 256) und verdünnter Chlorkalklösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 510). —  $Kp_{25}$ : 158—159°“.
- „ 548 Zeile 7 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 86°“.
- „ 555 „ 22 v. o. statt: „ $(CH_3)_2$ “ rechts unten in der Strukturformel lies: „ $(CH_3)_2$ “.
- „ 556 „ 7 v. o. statt: „ $C_9H_{15}N$ “ lies: „ $C_9H_{15}ON$ “.
- „ 562 „ 16 v. o. statt: „*B.* 32“ lies: „*B.* 33“.
- „ 568 „ 23 v. u. statt: „154°“ lies: „149°“.
- „ 571 „ 13 v. o. hinter: „... Chitaminsäure (S. 426) schalte ein: „(FISCHER, TIEMANN, *B.* 27, 138)“.
- „ 581 „ 15 u. Zeile 18 v. o. statt: „ $C_{11}H_{22}O_{11}$ “ lies: „ $C_{12}H_{22}O_{11}$ “.
- „ 589 „ 2 v. o. füge hinzu: „D.R.P. 93 111; *C.* 1897 II, 1016“.
- „ 594 „ 15 v. o. statt: „ $C_{12}H_8O_6$ “ lies: „ $C_{12}H_8O_6$ “.
- „ 594 „ 19 v. o. statt: „ $C_{20}H_{16}O_{13} = C_{12}H_4(CO.CH_3)_4O_9$ “ lies: „ $C_{20}H_{20}O_{13} = C_{12}H_{14}(CO.CH_3)_4O_9$ “.
- „ 594 „ 20 v. o. statt: „ $C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_7(CO.C_6H_5)_3O_9$ “ lies: „ $C_{12}H_{22}O_{10} = C_{12}H_{17}(CO.C_6H_5)_3O_9$ “.
- „ 596 „ 3 v. u., S. 598 Z. 29 v. u., S. 601 Z. 2 v. o., S. 602 Z. 19 v. o., S. 603 Z. 3 v. o., S. 604 Z. 26 v. o., S. 605 Z. 5 v. u., S. 606 Z. 7 v. o., S. 608 Z. 19 v. o., S. 609 Z. 20 v. o. und S. 610 Z. 27/28 v. o. statt: „HENRY, Privatmittheilung“ lies: „HENRY, *B.* 27 Ref., 579“.
- „ 605 „ 28 v. o. statt: „FRANCHIMONT“ lies: „VAN DISSEL“.
- „ 605 zwischen Zeile 23 u. 22 v. u. schalte ein: „Propyl-N-Aethyl-Isonitramin  $C_8H_{12}O_2N_2 = C_2H_5.N_2.O.O.C_3H_7$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $C_3H_7J$  auf die Ag-Verbindung des Aethylnitramins (S. 601) (UMB-GROVE, FRANCHIMONT, *R.* 17, 283). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 70°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9783.“
- „ 606 Zeile 23 v. u. statt: „FRANCHIMONT“ lies: „VAN DISSEL“.
- „ 606 „ 16—14 v. u. sind zu streichen.
- „ 606 „ 6 v. u. füge hinzu: „Die Angabe des *Hptw.*: „Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen“ ist zu streichen. Vgl. FRANCHIMONT, *R.* 14, 324“.
- „ 619 „ 1 v. o. vor „Schmelzp.“ schalte ein: „( $C_4H_9N.HCl$ )<sub>2</sub>. $PiCl_4$ “.
- „ 631 „ 17 v. o. statt: „HENRY, Privatmittheilung“ lies: „HENRY, *B.* 27 Ref., 579“.
- „ 674 zwischen Zeile 4 u. 3 v. u. schalte ein: „Sulfohydrazimethylencarbonsäure  $SO_3H.N$   $\begin{matrix} > \\ NH \end{matrix} CH_2.CO_2H$  s. *Hptw.* Bd. IV, S. 486.“
- „ 696 Zeile 6 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: +3° (FRANCHIMONT, *R.* 16, 137)“.
- „ 697 zwischen Zeile 6 u. 5 v. u. schalte ein: „Formylchloridoxim  $OH.N:CHCl$  s. S. 490“.
- „ 706 zwischen Zeile 10 u. 9 v. u. schalte ein: „Cyantrimethylencarbonsäureamid  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CN).CO.NH_2$  s. *Spl.* zu Bd. I, S. 1479.“
- „ 708 Zeile 28—27 v. u. statt: „*Spl.* zu Bd. III, S. 500“ lies: „*Spl.* zu Bd. II, S. 19“.
- „ 729 zwischen Zeile 8 u. 9 v. o. schalte ein: „Oxäthylharnstoff  $C_3H_8O_2N_2 = HO.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem Oxäthylamin und  $KNCO$  (FRANCHIMONT, *R.* 13, 488). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 95°. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, sonst schwer löslich. Das Diacetylderivat schmilzt bei 102°, das Benzoylderivat bei 129°“.



BOSTON PUBLIC LIBRARY



3 9999 04857 730 6



