

gallertartig aus. Das Barium-, Calcium-, Magnesium-, Blei- und Silbersalz bilden, aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch die entsprechenden Metallsalze gefällt, unlösliche, weisse, flockige Niederschläge, das Kupfersalz einen gleichen, bellblauen Niederschlag. Das Silbersalz dunkelt an der Luft stark nach.

Das Bariumsalz, sowie auch das Bleisalz ist wasserfrei. Das Bleisalz schmilzt bei  $113\frac{1}{2}$ — $114^{\circ}$  und erstarrt wieder bei  $113^{\circ}$ . Bei der Analyse dieser Körper zeigte es sich, dass hier stets Gemische von sauren und basischen Salzen vorlagen, denn bei jeder neuen Darstellung der Salze unter ganz gleichen Versuchsbedingungen wurden andere Zahlen erhalten. So erhielt ich bei der Analyse des Bariumsalzes: 23.5 pCt. Ba, 25.8 pCt. Ba, 24.1 pCt. Ba und 27.7 pCt. Ba;  $C_{15}H_{29}O_2ba$  verlangt 22.13 pCt. Ba. Das Bleisalz ergab 27.73 pCt. Pb, wogegen  $C_{15}H_{29}O_2pb$  verlangt 30.04 pCt. Pb.

Die vorliegende Säure scheint nach diesen Beobachtungen den Fettsäuren und wahrscheinlich der Essigsäurerreihe anzugehören. Weitere Versuche bebalte ich mir noch vor.

Alkaloidartige Körper aus dem Schwamm zu isoliren, ist bei den in Anwendung gebrachten Methoden nicht gelungen, doch hoffe ich in anderer Weise auch hier zum Ziele zu gelangen.

Marburg, den 6. August 1879.

#### 418. S. Gabriel: Einwirkung der Blausäure auf einige Diazo- verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVII; eingegangen am 11. August.)

Es ist bisher nicht nachgewiesen, dass man durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure oder von Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, auf Diazoverbindungen den Cyanrest einfach zu übertragen vermag. Dahir zielende Versuche sind von den HH. Cunze und Hübner<sup>1)</sup> mit Blausäure und Diazoamidobenzoësäure angestellt worden; sie erhielten aber nicht die erwartete Cyanbenzoësäure, sondern Amidobenzoësäure neben harzartigen Körpern. Die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzolnitrat führte Hrn. P. Griess<sup>2)</sup> zu drei Verbindungen, von denen die eine sich als Azobenzol erwies, die zweite,  $C_{18}H_{14}N_2$ , nach folgender Gleichung gebildet erschien:

$$(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3)_3 + H_2 = C_{18}H_{14}N_2 + N_4 + 3HNO_3,$$
  
die dritte endlich, ein rothbraunes Oel, nicht untersucht werden konnte, weil die Reinheit des Präparates zweifelhaft erschien.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 106.

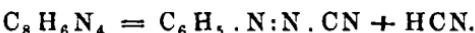
<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 132.

Die angeführten, wenig umfangreichen Resultate veranlassten mich, die Einwirkung der Blausäure auf Diazoverbindungen unter möglichst einfachen Bedingungen zu studiren: Cyankalium und ein Salz des Diazobenzols bildeten das Ausgangsmaterial für meine Versuche, deren Ergebnisse ich des Semesterschlusses halber bereits heute anfübre, weitere Ausführungen für eine spätere Mittheilung vorbehaltend.

Giesst man eine kalte, wässerige Lösung von Diazobenzolsulfat oder -nitrat portionsweise in eine gekühlte Lösung von Cyankalium, so entsteht jedesmal eine orangengelbe Trübung, welche sich bei heftigem Agitiren sehr bald zu feinen Krystallen verdichtet; letztere dunkeln sehr leicht nach und zersetzen sich unter Schäumen zu schmierigen Massen, wenn man nicht für genügende Kühlung sorgt oder die Lösung des Diazobenzosalzes zu hastig einträgt. Die abfiltrirte und gewaschene Krystallmasse wird in wenig lauen Alkohols gelöst und zur Lösung eine kleine Menge warmen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich lohbraune, breite, derbe Prismen aus, welche alsbald abfiltrirt werden müssen, da sie sich in Berührung mit der Mutterlauge nach einigen Stunden in ein braunes Harz verwandeln würden. Der neue Körper schmilzt bei  $69^{\circ}$  und lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	60.79	60.76
H	4.11	3.80
N	35.21	35.44.

Die berechneten Werthe beziehen sich auf die Formel:



Auf welche Weise die in der aufgelösten Formel angegebenen Componenten des neuen Körpers verkettet sind, müssen weitere Versuche lehren, bemerkenswerth ist seine leichte Zersetbarkeit; mit Wasser gekocht giebt er Blausäure ab, gleichzeitig geben röthliche Oeltropfen in die Vorlage über, während im Kolben ein braunes Harz und eine weinrothe Flüssigkeit zurückbleibt, welche beim Erkalten einen geringen, feinnadlig-krystallinischen Bodensatz abscheidet.

Um die dem beschriebenen Körper gegebene Formel zu stützen, wurden Versuche angestellt, die analogen Verbindungen aus Substitutionsprodukten des Diazobenzols zu gewinnen. In der That wurde aus Bromdiazobenzonitrat (aus Bromanilin vom Schmelzp.  $61^{\circ}$ ) ein bromhaltiges, rostbraunes, körnig-krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt  $127.5^{\circ}$  erhalten, welches Werthe lieferte, die auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrN}_4$  hinweisen, aber nicht völlig passen, da die Verbindung ungemein leicht zersetztlich scheint. Bessere Resultate liessen sich mit Diazotoluol<sup>1)</sup> (aus Paratoluidin) erzielen. Die Toluolverbindung

<sup>1)</sup> Auch hier empfiehlt es sich, das Diazoalz in die Cyankaliumlösung zu gießen, und nicht umgekehrt, da man letzterenfalls nur schwierig Krystalle, meistens ein braunrothes Oel erhält.

ist widerstandsfähiger als die beiden vorherbeschriebenen Körper; sie krystallisiert aus warmem, verdünntem Alkohol in gruppenweise vereinigten Krystallblättchen und Nadeln, welche rothgelbe Farbe besitzen und bei  $77.5^{\circ}$  schmelzen; doch tritt auch unterhalb dieser Temperatur z. B. bei  $60^{\circ}$  nach längerer Zeit Schmelzung unter Aufschäumen ein. Das zu analysirende Präparat wurde daher über Schwefelsäure getrocknet; es lieferte Zahlen, welche mit der Theorie  $C_9 H_8 N_4$  genügend übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	62.79	62.57
H	4.65	5.02
N	32.56	32.42.

#### 419. S. Gabriel: Ueber einige Derivate der Sulfacetsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVIII; eingegangen am 12. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher nach Claësson's und Blomstrand's<sup>1)</sup> Versuchen die Natriummercaptide der fetten und aromatischen Reihe auf Chloressigsäure resp. deren Aether unter Bildung von Sulfacetsäuren der allgemeinen Formel



einwirken, liess erwarten, dass auch die Herstellung von Säuren der Formel  $R^H(S.CH_2.COOH)_2$  aus zweibasischen Mercaptanen wie Phenyl- oder Toluylenidisulfhydrat gelingen werde.

Die Versuche haben diese Voraussicht bestätigt.

1) Phenylendisulfacetsäure (= Phenylendithioglycol- oder Thioresorcindiessigsäure)  $C_6H_4(S.CH_2.COOH)_2$  wird erhalten, wenn man ein Molekül Thioresorcin<sup>2)</sup> und zwei Moleküle Chloressigsäure in warmer, alkalischer Lösung zusammengemischt: die Flüssigkeit erhitzt sich ohne sich zu trüben<sup>3)</sup> und giebt auf Zusatz von Salzsäure eine ölige, bald erstarrende Fällung. Diese wird aus kochendem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich unter zuvoriger Trübung als feines Pulver abscheidet, welches unter dem Mikroskop in Gestalt verwachsener Plättchen erscheint. Die Krystallchen schmelzen bei  $127^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit, welche sich erst gegen  $150^{\circ}$  völlig aufhellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 717 und VIII, 902. Vergl. auch Erlenmeyer und Lisenko. Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, 184.

<sup>2)</sup> Pazschke, Jahresbericht 1870, 555.

<sup>3)</sup> Eine Mischung von Natriumpheuylmercaptid und Chloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge erstarrt beim Erhitzen zu einem Krystallbrei vom Natriumsalz der Phenylsulfacetsäure, deren Schmelzpunkt  $61-62^{\circ}$  lag, während Claësson (loc. cit.)  $48.5^{\circ}$  angiebt. Das Silbersalz der Säure enthielt 39.28 statt 39.27 pCt. Ag; der Schwefelgehalt der Säure war 19.38 statt 19.05 pCt.