

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, hellblauen Niederschlag. Das Silbersalz dunkelt an der Luft stark nach.

Das Bariumsalz, sowie auch das Bleisalz ist wasserfrei. Das Bleisalz schmilzt bei $113\frac{1}{2}$ — 114^0 und erstarrt wieder bei 113^0 . 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 Essigsäurereihe anzugehören. Weitere Versuche behalte ich mir noch vor.

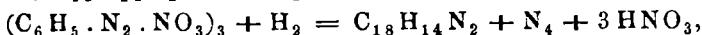
Alkaloidartige Körper aus dem Schwamm zu isoliren, ist bei den in Anwendung gebrachten Methoden nicht gelungen, doch hoffe ich in anderer Weise auch hier zum Ziele zu gelangen.

Marburg, den 6. August 1879.

418. S. Gabriel: Einwirkung der Blausäure auf einige Diazoverbindungen.

(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. Dahin zielende Versuche sind von den HH. Cunze und Hübner¹⁾ 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 Hr. P. Griess²⁾ zu drei Verbindungen, von denen die eine sich als Azobenzol erwies, die zweite, $C_{18}H_{14}N_2$, nach folgender Gleichung gebildet erschien:



die dritte endlich, ein rothbraunes Oel, nicht untersucht werden konnte, weil die Reinheit des Präparates zweifelhaft erschien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 106.

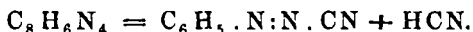
²⁾ Diese Berichte IX, 132.

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 anführe, weitere Ausführungen für eine spätere Mittheilung vorbehaltend.

Giesst man eine kalte, wässrige 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 Diazobenzolsalzes 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 lobbraune, 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° 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 Zersetzbarkeit; mit Wasser gekocht giebt er Blausäure ab, gleichzeitig gehen 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 Bromdiazobenzolnitrat (aus Bromanilin vom Schmelzpt. 61°) ein bromhaltiges, rostbraunes, körnig-krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 127.5° 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 zersetzlich scheint. Bessere Resultate liessen sich mit Diazotoluol¹⁾ (aus Paratoluidin) erzielen. Die Toluolverbindung

¹⁾ Auch hier empfiehlt es sich, das Diazosalz in die Cyankaliumlösung zu giessen, und nicht umgekehrt, da man letzterenfalls nur schwierig Krystalle, meistens ein braunrothes Oel erhält.

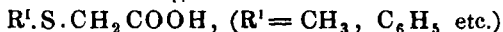
ist widerstandsfähiger als die beiden vorherbeschriebenen Körper; sie krystallisirt aus warmem, verdünntem Alkohol in gruppenweise vereinigten Krystallblättchen und Nadeln, welche rothgelbe Farbe besitzen und bei 77.5° schmelzen; doch tritt auch unterhalb dieser Temperatur z. B. bei 60° nach längerer 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 ¹⁾ 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 $R''(S.CH_2.COOH)_2$ aus zweibasischen Mercaptanen wie Phenylen- oder Toluylendisulphhydrat gelingen werde.

Die Versuche haben diese Voraussicht bestätigt.

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

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

²⁾ Pazschke, Jahresbericht 1870, 555.

³⁾ Eine Mischung von Natriumphenylmercaptid 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.) 43.5° angiebt. Das Silbersalz der Säure enthielt 39.28 statt 39.27 pCt. Ag; der Schwefelgehalt der Säure war 19.38 statt 19.05 pCt.