

That eine nahe an 1.0 streifende Dampfdichte gefunden. Ich aber fand bei Anwendung unseres neuen Apparates in atmosphärischer Luft bei 25 mm Druck die Dichten 1.13 und 1.2, in Chlorwasserstoffgas bei 46 mm Druck die Dichte 1.5 und in Ammoniakgas bei 60 mm Druck, unter Anwendung von Eimerchen aus Wood'schem Metall die Dichten 1.68 und 1.71. Da die letzteren Zahlen sich von dem Werthe 1.85 nur unbedeutend unterscheiden, so ist damit die Existenz des Moleküls  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Gaszustande endgültig erwiesen und damit ein neuer Beweis für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs geliefert.

Für Schwefeldampf bekam ich nach unserer Methode Werthe, welche auf das Molekül  $\text{S}_3$  deuten würden; doch unterliess ich die weitere Verfolgung dieser Versuche, da C. Schall<sup>1)</sup> sich Versuche über die Dichte des Schwefeldampfes im Diphenylamindampf vorbehalten hat.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

**403. A. Michael und G. Tissot: Zur Kenntniss der Homologen der Aepfelsäure.**

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das letzte Heft dieser Berichte enthält eine Mittheilung von C. A. Bischoff<sup>2)</sup>), worin angeführt wird, dass es R. Fittig durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Brenzweinsäure gelungen ist, das Aethylmethylmaleinsäureanhydrid synthetisch zu erhalten. Mit einer Untersuchung der Homologen der Aepfelsäure und der daraus durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Säureanhydride beschäftigt, haben wir diesen Körper schon vor mehreren Monaten dargestellt und wir sind nun veranlasst, einen Theil unserer Resultate kurz mitzutheilen. Um die Frage der Constitution der Chlorcitramalsäure festzustellen, haben wir die Methyloxybernsteinsäure eingehend untersucht. Diese Säure ist nach Morris<sup>3)</sup> und Bredt<sup>4)</sup> nicht mit der Citramalsäure identisch. Um sie darzustellen, behandelten wir Acetessigäther mit nascirender Blausäure, eine Methode, die nach Bredt eine wenig gute Ausbeute liefert, aber es gelang uns, die Säure auf diese Weise in beliebigen Quantitäten zu erhalten. Die reine Ver-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1705.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2022.

<sup>3)</sup> Jahresberichte 1880, 813.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 1782, 1882, 2318.

bindung schmilzt bei  $119^{\circ}$ <sup>1)</sup> und besitzt die nämliche Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse wie die Citramalsäure. Das neutrale Ammoniumsalz krystallisiert in kleinen Prismen; das schwerlösliche Zinksalz ebenfalls in Prismen mit zwei Molekülen Krystallwasser, während das ziemlich stabile Silbersalz nicht Krystallwasser hat, wie Morris angiebt, sondern wasserfrei ist. Wir stellten auch die Citramalsäure nach den Angaben von Morawski<sup>2)</sup> dar und, da wir wie Morawski bei dieser Säure den Schmelzpunkt von  $119^{\circ}$  fanden, sowie seine Angaben über die Salze derselben bestätigen können, ist nunmehr kein Grund gegen die Identität der Methyloxybernsteinsäure mit der Citramalsäure vorhanden.

Nach einer Angabe von Morawski<sup>3)</sup> entsteht die Citramalsäure auch durch Reduction der Hydrochloroxycitraconsäure. Bei der Wiederholung der Reduction dieser Säure ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die entstehende Methyläpfelsäure in fester Form zu erhalten, noch ein schwerlösliches Zinksalz derselben, welches für die Citramalsäure so charakteristisch, darzustellen und es scheint uns wahrscheinlich, dass diese Verbindung die wirkliche  $\alpha$ -Hydroxybrenzweinsäure repräsentirt<sup>4)</sup>.

Aehnlich der Gewinnung der Methyläpfelsäure haben wir die symmetrische Aethylmethyläpfelsäure aus Aethylacetessigäther in guter Ausbeute gewonnen. Die Säure bildete hygroskopische Prismen, die bei  $132^{\circ}$  schmelzen, und liefert gut krystallisirbare Salze. Bei der trockenen Destillation der Säure zerfällt sie fast quantitativ in Wasser und eine ölige Substanz, das Aethylmethylmaleinsäureanhydrid, das bei  $226^{\circ}$  (im Vacuum unter 30 mm bei  $122^{\circ}$ ) ohne Zersetzung siedet. Dieser Körper ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber in Alkalien unter Bildung von Salzen der Aethylmethylmaleinsäure. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung eines Salzes fällt das Anhydrid der Säure nieder.

Durch Addition von Blausäure zu Methylacetessigäther und Verseifung des gebildeten Cyanhydrins erhielten wir die krystallinische Dimethyläpfelsäure, welche bei der trockenen Destillation glatt in Pyrocinchonsäureanhydrid und Wasser zerfällt. Da man nun das Anhydrid in jeder Quantität leicht erhalten kann, haben wir die Untersuchung derselben aufgenommen.

<sup>1)</sup> Nach Morris bei  $108^{\circ}$  und nach Bredt bei  $106^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1878, 721.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 11, 447.

<sup>4)</sup> Nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum ist diese Säure fest geworden, und besitzt nach einer Krystallisation denselben Schmelzpunkt wie die Citramalsäure, sowie die gleiche Krystallform. Wir beabsichtigen die Untersuchung derselben weiter fortzusetzen.

Das von Rach<sup>1)</sup> aus Acetbernsteinsäure gewonnene  $\beta\gamma$ -Dicarboxyl- $\gamma$ -Valerolacton haben wir mit Umgehung der angegebenen langen Reinigungsmethode direct aus dem Verseifungsproducte des Cyanhydrins des Acetbernsteinsäureäthers gewonnen. Das durch Kochen mit Alkalien daraus entstehende dreibasische Kaliumsalz im Vacuum auf 150° erhitzt, verliert Wasser und giebt eine Säure, die vielleicht mit der Cinchonsäure identisch ist. Wir werden über diese Säure, sowie über Versuche von dem Zerfall der substituirten Aepfelsäuren, wobei Resultate erhalten worden sind, die mit der van't Hoff-Wislicenuschen Hypothese im Widerspruch stehen, später berichten.

---

**404. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber die Stickstoffwasserstoffsäure.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach den schönen Untersuchungen von Curtius ist das Diazo-benzolimid,  $C_6H_5-N\begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix}$ , als der Phenylester der von ihm ent-

deckten Stickstoffwasserstoffsäure zu betrachten, gerade wie das Chlorbenzol als der Ester der Salzsäure angesehen werden kann. Bei der grossen Beständigkeit der Ester der aromatischen Radikale war demnach wenig Aussicht vorhanden, die Stickstoffwasserstoffsäure durch Verseifen des Diazolbenzolimids zu erhalten, ebenso wenig wie man z. B. das Chlor aus dem Chlorbenzol eliminiren kann.

Da nun aber durch den Eintritt von Nitrogruppen die Beweglichkeit des Chloratoms im Chlorbenzol beträchtlich erhöht wird, so schien auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nitritre Diazo-benzolimide sich durch Alkalien in nitritre Phenol und Stickstoffwasserstoffsäure spalten würden.

Ein Versuch mit Dinitrodiazobenzolimid hat diese Voraussetzung bestätigt. Dasselbe erhält man sehr leicht aus Dinitroanilin, ( $NH_2N^1O^2O^4N^2O^2$ ), durch Diazotiren, Ueberführen in das Perbromid und Behandeln mit Ammoniak. Mit alkoholischem Kali spaltet sich dasselbe, anscheinend glatt, in die Kalisalze des Binitrophenols

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 35.