

584. Rudolph Fittig und Arthur Hantzsch:
Ueber die Identität der Methronsäure und der Sylvan-
carbonessigsäure.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Um die in diesen Berichten XXI, 2135 und 2499 besprochene Frage zu entscheiden, haben wir uns zu einer vergleichenden Untersuchung der in unsern Laboratorien von v. Eynern und Polonowsky dargestellten Verbindungen vereinigt. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Säure aus Acetessigester und Glyoxal¹⁾ zweifellos identisch mit der Methronsäure aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natrium ist. Wir haben keinerlei Unterschiede zwischen den beiden Säuren auffinden können; in reinem Zustande glichen beide einander im äussern Ansehen vollständig, sie krystallisirten aus Wasser sowohl, wie aus Alkohol in ganz gleichen Formen und schmolzen neben einander, an demselben Thermometer befestigt, absolut gleichzeitig. Als Schmelzpunkt haben wir bei unsern getrennten Beobachtungen 204° (nicht corr.) gefunden. Die Methronsäure ist, wie v. Eynern gefunden hat, sehr charakterisirt durch ihr saures Calciumsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb in Krystallen ausfällt, wenn man zu der verdünnten Lösung des leicht löslichen neutralen Calciumsalzes eine Lösung der freien Säure setzt. Die Säure aus Acetessigester und Glyoxal verhielt sich durchaus ebenso. Die neutralen Baryumsalze beider Säuren haben wir, entgegen den Angaben von Polonowsky, nicht krystallisirt erhalten können.

Wir haben dann ferner, zum Zweck des Vergleiches, aus der Carbopyrotritisäure, der Methronsäure und der Sylvanarbonessigsäure von Polonowsky in gleicher Weise, durch Destillation in knieförmig gebogenen Röhren, die einbasischen Säuren dargestellt und diese durch Ueberdestilliren mit Wasser gereinigt. Die drei so erhaltenen Säuren zeigten in keiner Hinsicht irgend welche Verschiedenheit; sie krystallisirten aus siedendem Wasser in den gleichen charakteristischen Formen, verhielten sich, soweit es sich ohne genaue Löslichkeitsbestimmungen beurtheilen liess, gegen Lösungsmittel ganz gleich, und Proben der drei Säuren neben einander an demselben Thermometer schmolzen vollkommen gleichzeitig. Bei vorsichtigem Erhitzen und beständigem Rühren des Bades begannen sie etwas über 134° zu schmelzen und waren bei 135° (nicht corr.) ganz flüssig.

Die Identität der einbasischen Säuren aus Methronsäure und der sogenannten Sylvanarbonessigsäure von Polonowsky sowohl unter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 1.

sich, als mit der Pyrotritorsäure halten wir nach diesem Vergleiche für erwiesen.

Die abweichenden Angaben von Polonowsky sind hiernach zu berichtigen.

Strassburg und Zürich, im November 1888.

585. C. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 14. November.]

Zu den bis in die neueste Zeit wenig bekannten und untersuchten Körpern gehören die halogensubstituirten Amine der Fettreihe. Erst durch die kürzlich von Gabriel¹⁾ veröffentlichten schönen synthetischen Versuche ist auch diese Körperklasse näher erforscht und zugänglicher geworden.

Seit längerer Zeit mit dem Studium bromsubstituierter Amine in der Allyl- und Propylreihe beschäftigt, theile ich in Folgendem einige Resultate der noch unvollendeten Arbeit mit, um mir das Arbeitsgebiet zu reserviren.

Ich ging von dem von Henry²⁾ durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Allylamin vor Jahren dargestellten Dibrompropylaminchlorhydrat $C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HCl$ aus. Durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali entsteht Bromallylamin. Die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2 KHO = CH_2 : CBr \cdot CH_2NH_2 + KBr + KCl + 2 H_2O$. Ich hoffte aus diesem Körper durch weitere Bromwasserstoffentziehung zu dem bis jetzt unbekannten Propargylamin $C_3H_3 \cdot NH_2$ zu gelangen, indessen schlugen alle dahinzielenden Versuche fehl.

Durch Addition eines Moleküls Brom geht das Bromallylamin in das Tribrompropylamin $C_3H_4Br_3NH_2$ über, das mit Alkali behandelt eine neue bromhaltige Base liefert, deren Untersuchung aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 566, 1049, 2664, 2669.

²⁾ Diese Berichte VIII, 399.