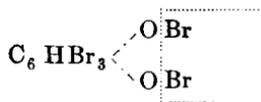


betrachten.

Wir verhehlen uns jedoch keineswegs, dass das Tribromresochinon auch aus einem Pentabromresorcin von folgender Struktur entstehen könnte:



Die Formel des Tribromresochinons wollen wir durch weitere Versuche begründen, wir werden dann auch genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung machen. Ebenso scheint es uns nothwendig, auch das Pentachlorresorcin und die betreffenden Derivate des Orcins in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

### 300. Karl Heumann: Zur Geschichte der Azoverbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1873.)

Unter diesem Titel erklärt Hr. Alexejeff in No. 19 dieser Berichte mehrere der von mir in No. 17 beschriebenen Körper als „schon längst bekannt“, indem er damit meine Arbeit gewissermassen als eine mindestens unnöthige Wiederholung zu charakterisiren beabsichtigt; aber man schlage nur die von ihm selbst als Beweise angegebenen Citate nach und man wird darüber erstaunt sein, was Hr. Alexejeff unter „längst bekannten“ Verbindungen versteht.

Zeitschrift für Chemie N. F. II. 269 soll beweisen, dass die von mir unter Anderem erhaltenen Dichlorazoxybenzol und Dichlorazobenzol schon 1866 von Hrn. Swertschewsky in Alexejeff's Laboratorium aus Chlornitrobenzol und Natriumamalgam dargestellt worden sind. Die bezügliche Stelle heisst wörtlich: „Wirklich bilden sich bei dieser Reaction schöne orangerothe Nadeln deren Schmelzpunkt 154,5<sup>0</sup> ist und deren Chlorgehalt auch ganz gut mit dem des Chlorazoxybenzols  $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Cl}_2 \text{N}_2 \text{O}$  übereinstimmt.“ — Weitere Mittheilungen des Hrn. Swertschewsky habe ich nirgends gefunden. Augenscheinlich war der beschriebene Körper nicht rein, denn Dichlorazoxybenzol besitzt eine ganz blassgelbe, fast weisse Farbe. Von Dichlorazobenzol ist übrigens gar keine Rede. Wäre mir diese so dürftige Angabe bekannt gewesen, so würde ich selbstverständlich citirt und Hrn. Swertschewsky's Priorität anerkannt haben, aber da jene Notiz nicht einmal in das Sachregister des betreffenden Bandes der Zeitschrift

für Chemie aufgenommen worden ist, so musste sie mir nothgedrungen unbekannt bleiben.

Dichlorhydrazobenzol von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger in No. 17 dieser Berichte beschrieben, ist von Hrn. Alexejeff ebenfalls früher dargestellt; die hierfür gegebenen Beweise in: Bulletin de l'Academie Imper. des Sciences de S. Petersburg Tome XII, 480, (1868) und Zeitschrift f. Chem. N. F. IV, 497 enthalten aber wiederum nur Angaben über sog. Uhrgläserreactionen. In beiden Zeitschriften steht fast gleichlautend nur Folgendes: „Dichlorazoxybenzid verwandelt sich beim Kochen der alkohol. Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge in eine weisse nadelförmige Substanz, welche wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzid ist.“ So unvollständig charakterisirte, nicht einmal durch eine Analyse festgestellte Körper nennt Herr Alexejeff „längst bekannt“.

Was allerdings die ebenfalls citirte Monographie in russischer Sprache noch Weiteres enthalten mag — darüber bin ich ohne jedes Urtheil. Sollte sie über neue Versuche berichten, so ist sehr zu bedauern, dass Hr. Alexejeff diese nicht in einer universellen Zeitschrift mitgetheilt hat, um so auch nicht-russischen Chemikern den Inhalt jenes Buchs zugänglich zu machen, das sonst für sie mit sieben Siegeln verschlossen ist.

Darmstadt, im December 1872.

### 301. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Dritte Mittheilung; eingegangen am 6. Januar 1873.)

Im Anschluss an die früher mitgetheilten Untersuchungen\*) über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen habe ich die Einwirkung des Formaldehydes auf die Phenole studirt. Hierzu wurde anstatt des reinen Aldehydes die essigsäure Verbindung desselben benutzt, welche man nach Butlerow durch Einwirkung des Methylenjodids auf essigsäures Silber erhält. Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindung liegt in der Beschaffung des Methylenjodids. Lieben hat zwar gezeigt, dass Chloroform durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure leicht in Methylenjodid übergeführt werden kann (beiläufig bemerkt bildet sich dabei auch Jodoform), indessen ist das Operiren mit zugeschmolzenen Röhren immer unbequem, wenn es sich um Darstellungen im grösseren Massstabe handelt, und ich habe daher gesucht diesen Uebelstand zu vermeiden. Erhitzt man

\*) Diese Ber. V, S. 25 u. 280.