

als eine Flüssigkeit beschrieben; wir haben ihn aus dem schon früher erwähnten reinem Parachlorbenzylbromid<sup>1)</sup> (aus Paratoluidin) bereitet, und unsere Arbeit weiter auf den Parabrom- und den Parajodbenzaldehyd ausgedehnt.

**Bereitung.** Das substituirte Benzylbromid (10 Gr.) wurde mit Bleinitrat (14 Gr.) und Wasser (100 Gr.) in einem Strom von Kohlensäure zwei bis drei Tage gekocht; das Produkt von Bleibromid durch Destillation getrennt, und mit saurem Natriumsulfit etwas erwärmt, erstarrte zu einer gelatinösen Masse, die, mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit Natriumcarbonat zerlegt, den reinen substituirten Benzaldehyd lieferte. Alle Destillationen, sowie das Trocknen müssen in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen werden.

Parachlorbenzaldehyd  $C_6H_4ClCOH$  bildet keine Flüssigkeit, sondern schöne, weisse Platten mit bittermandelölartigen Geruch, die bei 47.5 schmelzen, in kaltem Wasser etwas löslich, aber viel löslicher in kochendem sind; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Durch Kaliumpermanganat werden sie schnell, durch den Sauerstoff der Luft langsamer in Parachlorbenzoesäure Schmpkt. 233°—234° verwandelt. Eine Verbrennung des Aldehyds gab C = 59.56 statt 59.78, H = 3.57 statt 3.56. Die Verbindung mit saurem Natriumsulfit ist krystallinisch und schwerlöslich.

Parabrombenzaldehyd  $C_6H_4BrCOH$  Schmpkt. 57°. C = 45.10 statt 45.40, H = 2.88 statt 2.70 und Parajodbenzaldehyd  $C_6H_4JCOH$  Schmpkt. 73°. C = 35.91 statt 36.20 besitzen Eigenschaften, die denen des Parachlorbenzaldehyds in jeder Beziehung ähnlich sind.

Alle drei lieferten mit Schwefelwasserstoff behandelt röthlich weisse Firnisse von Thioverbindungen, ähnlich der des Benzaldehyds und durchaus nicht zur weiteren Untersuchung einladend.

Wir sind jetzt mit der Bereitung der Meta- und Orthobrombenzaldehyde, und dem Studium der Einwirkung des Broms auf Benzaldehyd beschäftigt, und hoffen unsere Resultate bald der Gesellschaft vorlegen zu können.

Cambridge, Harvard-Universität, V. S. Amerika, 12. April.

## 258. Ad. Claus: Zur Reaction von Cyankalium auf Dichloressigäther.

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der italienischen Correspondenz des letzten Heftes dieser Berichte (XI, 810) bemerkt Schiff in Bezug auf meine neuliche Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI und Proceedings Amer. Acad. XII, S. 218.

Berichte XI, 496), „dass Amato seine erste irrige Angabe über die für Dicarbaminessigsäure angesprochene Substanz bereits im Jahre 1873 selbst corrigirt habe.“ Es klingt das fast, als sollte mir damit der Vorwurf gemacht werden, die spätere Notiz Amato's übersehen und eine bereits erledigte Sache überflüssiger Weise noch einmal studirt zu haben. Dem gegenüber sehe ich mich genöthigt, hier zu betonen, dass die Bemerkung Schiff's vollkommen incorrect ist. In der von ihm citirten Notiz, diese Berichte VII, 81, ist allerdings mitgetheilt, dass nach Amato beim Erwärmen von Dichloressigäther mit einer angesäuerten (!) weingeistigen Lösung von (Liebig'schem!) Cyankalium neben den Hauptprodukten der Reaction stets noch eine geringe Menge Allophansäureäther entstehe — dass es aber die früher als Dicarbaminessigäther abgeleitete Substanz sei, die jetzt als Allophanäther erkannt sei, dass demnach ein solcher Dicarbaminessigäther überhaupt garnicht entstände, davon ist in der citirten Notiz absolut nichts angegeben. Zwischen den Zeilen zu lesen, dass dieses eigentlich gemeint sei, ist doch den früher angegebenen Analysen gegenüber nicht wohl möglich.

Uebrigens haben unsere fortgesetzten Untersuchungen ergeben, dass Dichloressigäther sowohl wie dichloressigsäures Kali durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung zersetzt werden, jedoch unter Bildung von nur Oxalsäure und Essigsäure und nicht Glycolsäure. Zur Bildung der letzteren ist immer freies Alkali nöthig — Malonsäure haben wir aus unserem reinen Dichloressigäther nie erhalten. In den Amato'schen Versuchen verdankte sie ihre Entstehung wohl der Gegenwart von Monochloressigäther.

Freiburg i. B., den 1. Mai 1878.

## 259. H. Limpricht: Ueber Azoxy-, Äzo- und Hydroazoverbindungen.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aus den aromatischen Nitrosäuren bei Behandlung mit weingeistigem Kali und mit Natriumamalgam sich bildenden Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren sind bisher weniger untersucht, als man in Anbetracht ihrer, zu eingehendem Studium auffordernden Structur wohl erwarten sollte. Vielleicht hat an dieser geringen Berücksichtigung die Form vieler dieser Verbindungen Schuld, die zum Theil — wie z. B. Metaazobenzoësäure und Paraazobenzoësäure — kaum krystallinisch sind und auch nicht durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salze etc. liefern. Dieses ist nun nicht der Fall bei den Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren, welche sich von den Nitrosulfosäuren ableiten, im