

Aus der Mutterlauge, aus welcher das Cholestrophan auskristallisiert war, konnte neben viel Ammoniak noch ein feinkristallinischer Körper abgeschieden werden, jedoch nur in minimaler Menge, da aus dem Rest der dunkelgefärbten dickflüssigen Mutterlauge keine kristallisierbaren Producte erhalten werden konnten.

Dieser Körper war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und konnte nur aus Eisessig worin er leicht löslich ist, in Mikrokrystallen erhalten werden. Bei 250—260° zersetzte sich der Körper, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von Kohle.

Die Analyse, mit dem allerdings nicht ganz reinen Product ausgeführt, ergab:

C	42.67 pCt.
H	6.01 »
N	15.61 »

Trotzdem im Ganzen 800 g Caffein verarbeitet wurden, konnte wegen Mangel an Material der letzte Körper leider nicht eingehend untersucht und seine Constitution ergründet werden.

Es lässt sich heute also nur sagen, dass die bisher angenommene Constitution des Murexoids unrichtig ist, da wie oben nachgewiesen, ein Dimethylparabansäurerest in demselben enthalten ist.

Sollte es mir in Zukunft gelingen grössere Mengen des zweiten Spaltungsproductes zu erhalten, werde ich mir erlauben, meine Erfahrungen darüber der Gesellschaft mitzuteilen.

Rostock, den 8. Februar 1888.

Laboratorium der Universität Rostock.

84. E. Günther: Versuche zur Umlagerung von Benzildioxim.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits früher¹⁾ hat Hr. Dr. Beckmann mitgeteilt, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, welche die Umlagerung von Benzildioxim bezwecken. Da nach einem Referate in No. 9 der Chemiker-Zeitung Hr. Professor Victor Meyer das Benzildioxim in den Bereich seiner stereochemischen Untersuchungen gezogen hat, sehe ich mich veranlasst, die bis jetzt gewonnenen thatsächlichen Resultate mitzutheilen.

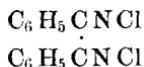
¹⁾ Diese Berichte XX, 1510.

Wie schon erwähnt (loc. cit.), entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 100° aus dem Benzildioxim ein in reinem Zustande bei 104° schmelzender, in langen Nadeln krystallisirender Körper. Derselbe weicht in der Zusammensetzung vom Benzildioxim durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser ab. Erhitzen des Dioxims mit einer Lösung von Salzsäure in Eisessig und Essigsäureanhydrid giebt die Diacetverbindung eines Isobenzildioxims, welch' letzteres daraus durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird.

Das Isobenzildioxim schmilzt bei 206° und ist identisch mit dem von H. Goldschmidt¹⁾ entdeckten Isomeren des Benzildioxims. Operirt man bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid, so bildet sich das erwähnte Isomere direct neben der obigen anhydrischen Verbindung.

Auffallender Weise entsteht die letztere aus dem Isobenzildioxim wohl durch Salzsäure und Eisessig, nicht aber durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure.

Die bereits früher (loc. cit.) genannte bei 121—122° schmelzende durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewonnene Substanz erscheint nach ihrer chemischen Zusammensetzung als ein Dichlorid vom Benzildioxim:



Dasselbe hält sein Chlor auffallend fest gebunden.

Bei Behandlung mit Silbernitrat entsteht daraus ein Silbersalz, welches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen bei 135—136° schmelzenden, gut krystallisirenden Körper liefert, der jedoch noch nicht analysirt ist.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzildioxim und darauf folgende Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser ergab neben dem oben erwähnten Chlorid noch zwei andere Körper, wovon der eine bei 146° schmilzt und aus Wasser umkrystallisirbar ist; der andere aber bei ungefähr 95° zu schmelzen beginnt. Beide erwiesen sich als stickstoffhaltig.

Aus Isobenzildioxim konnte das obige Chlorid nicht erhalten werden, vielmehr entsteht beim Behandeln des Reactionsproductes aus Phosphorpentachlorid und Isobenzildioxim mit Wasser in reichlichen Mengen das ursprünglich als Umlagerungsproduct erwartete Oxanilid.

Das abweichende Verhalten der beiden Dioxime scheint auf Strukturverschiedenheiten hinzudeuten.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2177.

Weitere Untersuchungen über die erwähnten Dioxime sind noch im Gange.

Hr. stud. Wegerhoff führt auf Veranlassung des Hrn. Dr. Beckmann analoge Versuche mit dem Mono- und Dioxim des Phenanthrenchinons aus.

Leipzig, II. chemisches Laboratorium.

85. Richard Anschütz: Ueber die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss seiner kürzlich veröffentlichten Betrachtungen: »Ueber die Lage der Atome im Raum« bemerkt Lossen¹⁾, dass die Oxydation der Fumarsäure und Maleinsäure zu Traubensäure resp. inactiver Weinsäure sich vielleicht sehr einfach mit Hülfe der bisher vielfach angenommenen Formeln für Fumarsäure $\begin{pmatrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{pmatrix}$ und Malein-

säure $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{pmatrix}$ erklären lasse. Allerdings müsste man alsdann annehmen, dass der inactiven Weinsäure die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ beizulegen wäre, welche im Einklang sei mit der Inactivität der Verbindung und dieselbe in nächste Beziehung zur Isodibrombernsteinsäure $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ und zur Brenztraubensäure bringe.

Es ist nicht meine Absicht, im Nachfolgenden auf meine Gründe²⁾ gegen die Annahme der Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ für Maleinsäure zurückzukommen, jedoch halte ich es für ein Leichtes, auf Grund meiner Erfahrungen über die inactive Weinsäure die Vermuthung von Lossen als unhaltbar zu erweisen.

Durch die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ würde die inactive Weinsäure sich der Mesoxalsäure $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ und der Dioxyweinsäure oder

¹⁾ Diese Berichte XX, 3310.

²⁾ Lieb. Ann. 239, 169.