

der vorigen Säure gelöst. Es krystallisirt beim Erkalten sehr gut in langen, dünnen, wohlausgebildeten Prismen.

Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Ba$. Sehr schwer löslich, aber in siedendem Wasser doch etwas reichlicher, als das Salz der ersten Sulfonsäure. Aus sehr viel heissem Wasser krystallisirt es, abweichend von letzterem Salz, in kleinen, derben rhombischen Tafeln.

Magnesiumsalz, $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Mg + 4H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr langen, haarfeinen Nadeln bestehenden, weichen, seideglänzenden Krystallmasse.

Das Amid, $C_6H(\overset{1,3,4}{CH_3})_3Br \cdot \overset{2}{S}\overset{5}{O}_2NH_2$, ist dem der vorigen Sulfonsäure in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen äusserst ähnlich, schmilzt aber erst bei 194.5° .

308. Camillo Kürzel: Ueber das Verhalten des symmetrischen Jodpseudocumols gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die oben mitgetheilte Untersuchung legte es nahe, an Stelle des symmetrischen Brompseudocumols auch die entsprechende Jodverbindung mit Schwefelsäure zu behandeln und zu ermitteln, ob die Natur des substituierenden Halogens auf den Verlauf der Reaction einen wesentlichen Einfluss übe.

Das Jodpseudocumol, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CH_3})_3\overset{6}{J}$, wurde aus dem Pseudocumidin durch Diazotiren und Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Jodkalium dargestellt. Es krystallisirte aus Alkohol in farblosen, glänzenden Schuppen, schmolz, den Angaben von Wallach und Heusler¹⁾ entsprechend, bei 37° und siedete nahe über 250° .

Schüttelt man dieses Jodpseudocumol anhaltend mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, so verflüssigt es sich, schwimmt zunächst ölarartig auf der Säure, wird dann aber allmählich vollständig von derselben gelöst. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so tritt deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf, die Schwefelsäure färbt sich dunkel und unter derselben scheidet sich eine halbflüssige Masse ab. Trennt man diese, sobald ihre Menge nicht mehr sichtlich zu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 233.

nimmt, von der Schwefelsäure, wäscht sie mit Wasser, darauf mit etwas thioschwefelsaurem Natrium und destillirt sie im Vacuum, so resultirt ein farbloses Oel, welches beim Erkalten grösstentheils zu grossen, derben Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man farblose, derbe, rhombische Tafeln, die bei 73° schmelzen. Die Verbindung ist ein Dijodpseudocumol. (Gefunden: 67.99 pCt. Jod, statt 68.28 pCt.) Sie lässt sich nur im luftverdünnten Raum ohne Jodabscheidung destilliren.

Das von diesem Jodderivat getrennte farblose Oel scheidet bei längerem Stehen noch weitere Antheile derselben Verbindung ab, ein Theil aber bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst unter 0° . Die Vermuthung, dass dieses Oel ein Monojodpseudocumol sei, bestätigte sich nicht. Als es durch Abkühlen möglichst von der festen Verbindung befreit wurde, blieb der Jodgehalt der eines Dijodpseudocumols. (Gefunden: 68.13 pCt.) Danach muss man annehmen, dass ausser dem bei 73° schmelzenden Dijodpseudocumol ein erst unter 0° erstarrendes Isomeres in übrigens wesentlich geringerer Menge entstanden war.

Die von den rohen Dijodpseudocumolen abgegossene concentrirte Schwefelsäure wurde vorsichtig mit der zur Abscheidung der entstandenen Sulfonsäuren geeigneten Menge von Eisstückchen versetzt, der Krystallbrei ausgesogen, in Wasser gelöst und heiss mit kohlen-saurem Baryum gesättigt.

Es resultirte ein leicht lösliches jodfreies und ein sehr schwer lösliches jodhaltiges sulfonsaures Baryumsalz. Das erstere erwies sich als dasjenige der gewöhnlichen, symmetrischen Pseudocumolsulfonsäure, das letztere als das einer Monojodpseudocumolsulfonsäure.

Das jodpseudocumolsulfonsaure Baryum, $[C_6H(CH_3)_3J \cdot SO_3]_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser in flachen Nadeln.

Das Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_3J \cdot SO_3Na + H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

Die freie Sulfonsäure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure in perlmutterglänzenden Schuppen abgeschieden. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liess sich diese Sulfonsäure nicht ohne gleichzeitige Jodabscheidung spalten, so dass nicht festgestellt werden konnte, ob sie sich noch von dem symmetrischen Jodpseudocumol, von welchem ausgegangen war, oder etwa von dem benachbarten Jodpseudocumol ableitete.

In dem letzteren Falle würde wenigstens in der Bildung dieser Verbindung die Reaction mit derjenigen übereinstimmen, welche bei dem Brompseudocumol beobachtet wurde, während die ausserdem

stattfindende Differenzirung des Monojodpseudocumols zu Pseudocumol und Dijodpseudocumolen bei dem Bromderivat keine Analogie findet.

Lässt man statt gewöhnlicher Schwefelsäure schwach rauchende auf das Jodpseudocumol einwirken, so wird die Umwandlung desselben beschleunigt, aber die Producte bleiben dieselben.

309. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. IV.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem auf's Bestimmteste nachgewiesen ist ¹⁾, dass in den beiden Benzaldoximen structurverschiedene Oximidogruppen vorhanden sind:



erscheint es von besonderem Interesse, das Verhalten der Benzaldoxime, sowie der ihnen verwandten Benzylhydroxylamine gegen Oxydationsmittel zu prüfen. Bekanntlich finden Victor Meyer und K. Auwers für die Annahme structuridentischer Oximidogruppen in den Benzildioximen eine Hauptstütze darin, dass aus den drei isomeren Benzildioximen durch Ferricyankalium immer das nämliche Oxydationsproduct entsteht.

Aus Anlass meiner Veröffentlichungen über Benzaldoxime und im Beginn dieser Untersuchung stellte mir Hr. Roland Scholl, Assistent am Polytechnikum in Zürich, welcher die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole durch Stickstofftetroxyd aufgefunden hat ²⁾, eine Beobachtung zur Verfügung, nach welcher durch dieses Agens in ätherischer Lösung aus α -Benzaldoxim das von Victor Meyer und K. Auwers aus den Benzildioximen gewonnene Oxydationsproduct entsteht. Auch vermuthet Hr. Scholl, dass Wasserstoffsperoxyd und andere Oxydationsmittel in ähnlichem Sinne wirken würden. Für dieses freundliche Entgegenkommen, welches meine Versuche wesentlich

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1531. Inzwischen sind von W. Lossen (Ann. d. Chemie 252, 238) Versuche veröffentlicht worden, nach denen es unzweifelhaft erscheint, dass die Aethyläther des α - und β -Benzaldoxims auch im Verhalten gegenüber Salzsäure dieselben Unterschiede wie die betreffenden Benzyläther zeigen werden.

²⁾ Diese Berichte XXI, 506.