der am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, sei es durch eine Carboxylgruppe — wie bei der Succinylobernsteinsäure —, sei es durch eine zweite Ketogruppe — wie beim Phloroglucin — hinzutreten muss.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 405. Adolf Baeyer und Friedrich Tutein: Ueber die Beductionsproducte der Oxyterephtalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das grosse Interesse, welches die reducirte Dioxyterephtalsäure — die Succinylobernsteinsäure — in wissenschaftlicher Beziehung besitzt, veranlaste uns die Reductionsproducte der Oxyterephtalsäure darzustellen. Wir benutzten dazu dieselbe Methode, welche Baeyer und Noyes zur Ueberführung der Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure angewendet haben, nämlich die Reduction mit Natriumamalgam.

Darstellung der Terephtalsäure und der Oxyterephtalsäure.

Die Terephtalsäure wurde anfangs aus p-Xylol, später auf leichter zugängliche Weise aus p-Toluidin (mittelst der Sandmeyerschen Reaction, Verseifen des Nitrils und Oxydation der gebildeten p-Toluylsäure mit Permanganat) dargestellt.

In einem 5 L fassenden Rundkolben werden 188.0 g Kupfersulfat in 1125.0 g Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210.0 g reines gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80 0 g p-Toluidin in 600.0 g Wasser und 150.0 g Salzsäure gelöst, mit 53.0 g Natriumnitrit diazotirt und die Diazoflüssigkeit allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wird noch einige Zeit lang erwärmt und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblich weissen spiessförmigen Nadeln, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt werden, bis die entstandene p-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimiren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrirte und gut ausgewaschene p-Toluylsäure wird

mittelst des Natriumsalzes gereinigt, darauf in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer 10 procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt, bis die Farbe nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade sich nicht mehr verändert.

Das überschüssige Permanganat wird durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt und die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Terephtalsäure abscheidet. Um dieselbe von Spuren p-Toluylsäure zu reinigen, wird sie in den Methyläther verwandelt und nach Umkrystallisiren und Verseifen desselben durch Säure wieder abgeschieden.

### Oxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wurde nach der Vorschrift von Burckhard 1) dargestellt.

Zum Nitriren von 20.0 g Terephtalsäure wird aber zweckmäßiger ein Gemisch von 150.0 g entrötheter, rauchender Salpetersäure und 225.0 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an Stelle der krystallisirten Pyroschwefelsäure angewendet. Man erzielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Nitroterepthalsäure.

Zur Reduction der Nitrosäure werden 20.0 g derselben mit concentrirter Salzsäure übergossen und in das Gemisch nach und nach 20.0 g granulirtes Zinn eingetragen. Die Reaction wird gegen Ende durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, bis alles Zinn in Lösung ist. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser scheidet sich die Amidosäure in citronengelben Prismen ab. Aus 50.0 g Terephtalsäure wurden 40.0 g Amidosäure gewonnen. Die durch Kochen der diazotirten Amidosäure gebildete Oxysäure wird zu ihrer Reinigung mittelst Salzsäuregas und Methylalkohol in den Dimethyläther verwandelt. Nach Verseifen desselben mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ganz reine Oxyterephtalsäure.

## Tetrahydroxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wird von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung einer schwierigen mit Aether schwierig extrahirbaren Säure reducirt, wenn man die Substanz mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhlicher Temperatur stehen lässt. Beobachtet man indessen die Vorsichtsmaassregeln, welche Baeyer bei der Reduction der Terephtalsäure<sup>2</sup>) angewendet hat, so erhält man eine leicht krystallisirbare Tetrahydrooxyterephtalsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 145.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

Darstellung der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

2.0 g Oxyterephtalsäure werden in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit der 30—40 fachen Menge Wasser verdünnt. Diese stark fluorescirende Lösung lässt man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40.0 g 3 procentigem Quecksilberamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen lässt.

Die Reduction ist in kurzer Zeit beendet, dabei ist das Amalgam zersetzt worden, ohne dass man viel von einer Wasserstoffentwicklung bemerken konnte. Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Flüssigkeit wird darauf mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals extrahirt. Nach Verdunsten desselben erhält man die neue Säure in gelblich weissen, warzenförmigen, zu lockeren Krusten vereinigten Krystallen, welche mit etwas Wasser abgespült und darauf im Vacuum getrocknet werden. Ausbeute über 50 pCt.

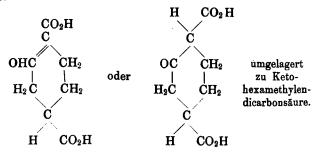
Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.  $0.137\,\mathrm{g}$  Substanz lieferten bei der Verbrennung  $0.2592\,\mathrm{g}$  Kohlensäure und  $0.073\,\mathrm{g}$  Wasser.

II. 0.187 g Substanz lieferten 0.3538 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

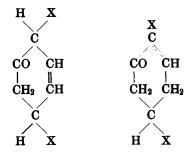
III. 0.1765 g Substanz lieferten 0.333 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.

Der neuen Säure könnten demnach folgende Constitutionsformeln zukommen:



Die Tetrahydrooxyterephtalsäure löst sich mit Leichtigkeit in kohlensaurem Natron, Alkohol und Aether, schwieriger dagegen in kaltem Wasser. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und sind gegen Permanganat unbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Der Umstand, dass die Oxyterephtalsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam vier Wasserstoffatome aufnimmt, ist sehr auffallend, da nicht nur die Terephtalsäure, sondern auch die Dioxyterephtalsäure nur zwei Wasserstoffatome addiren. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Terephtalsäure bei der Reduction in die  $\Delta^{2.5}$ -Dihydrosäure übergeht und die Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure, hätte man erwarten sollen, dass bei der Behandlung der Oxyterephtalsäure mit Natriumamalgam eine von den beiden folgenden Säuren in der durch die Formelbilder ausgedrückten oder in einer tautomeren Form entsteht:



Es muss daher wohl angenommen werden, dass entweder die doppelten Bindungen in der Oxyterephtalsäure leichter reducirbar sind, oder dass die Reduction von vornherein in einem anderen Sinne verläuft, als bei der Terephtalsäure.

Von allen Derivaten der Tetrahydrooxyterephtalsäure verdient der Aether derselben wegen seiner Beziehungen zum Succinylobernsteinsäureäther das grösste Interesse. Leider war die Ausbeute aber so unbefriedigend, dass ein Studium der physikalischen Eigenschaften vorläufig unterbleiben musste.

## Methyläther der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Die hydrirte Säure wird in Methylalkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aether milchig aus und wird mittelst Chloroform mehrmals extrahirt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt er mit anhängendem Oel in sternförmig gruppirten federartigen Nadeln aus, welche nach Abpressen des gelblichen Oeles umkrystallisirt werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Aether ist gering und scheint das nebenbei gebildete Oel der Methyläther der durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Säure zu sein. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt zwischen 75—77°, seine Lösungen werden durch Eisen-

chlorid violett gefärbt. In kohlensauren Alkalien ist er löslich und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden:

m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Erwärmt man die Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwicklung. Trocken erhitzt verliert die Substanz Kohlensäure erst bei 115—120° unter Bildung eines farblosen Syrups, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war und der deshalb nicht analysirt wurde. Aus der Analyse des Natriumsalzes und aus den später zu beschreibenden Reactionen geht indessen hervor, dass dieser Körper durch Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure entsteht und nichts anderes ist als die m-Ketohexahydrobenzoësäure:

H COOH

$$C \qquad CH_{2}$$

$$CH_{2} CO$$

$$CH_{3} CH_{2} - CO_{2} = CH_{2} CO$$

$$CH_{3} CH_{2}$$

$$C \qquad C$$

$$CH_{4} CH_{2}$$

$$CH_{5} CH_{2}$$

$$CH_{5} CH_{2}$$

$$CH_{7} CH_{2}$$

Die Substanz mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, ist durch Aether schwer extrahirbar. Bei der  $\beta$ -Stellung der Ketogruppe zu dem Carboxyl sollte sie eigentlich Eisenchlorid nicht färben, die beobachtete schwache Violettfärbung beruht daher wahrscheinlich auf einer Verunreinigung mit einer Spur unzersetzter Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Natriumsalz der m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Man kocht 1 Molekül Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist und neutralisirt mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron. Die beim Abdampfen im Wasserbade zurückbleibende dickflüssige Masse krystallisirt im Vacuum in feinen Nadeln, welche sehr hygroskopisch sind.

 $0.1238\,\mathrm{g}$  Natriumsalz hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure  $0.0555\,\mathrm{g}$  Natriumsulfat.

Gefunden Berechnet
Na 14.45 14.024 pCt.

Die Ketohexahydrobenzoësäure verhält sich gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure durchaus wie ein einfaches Keton und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem von Baeyer und Noyes beobachteten Verhalten des von Herrmann aus der Succinylobernsteinsäure dargestellten Diketohexahydrobenzols. Zur Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons bedient man sich besser der Tetrahydrooxyterephtalsäure, welche dabei mit der grössten Leichtigkeit ein Molekül Kohlensäure abspaltet.

#### Oxim der Ketohexahydrobenzoësäure.

Bringt man fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so scheint schon in der Kälte eine Einwirkung zu erfolgen, beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und dabei geht alle Säure in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim der Monocarbonsäure in kleinen, regelmässigen, farblosen Krystallen aus, welche mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Oxim bildet ein helles, feines Krystallmehl, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, in kohlensauren Alkalien löslich ist und auf 170° erhitzt unter Zersetzung schmilzt.

Die Aanalyse von 0.2015 g Substanz ergab 0.3916 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser.

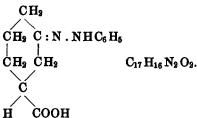
	Gefunden	Berechnet
$\mathbf{C}$	53.0	53.5 pCt.
H	7.0	7.14

Eine Stickstoffbestimmung von 0.1311 g Substanz ergab 8.44 pCt. Stickstoff, berechnet 8.9 pCt.:

Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure.

Ein Molekül reines Phenylhydrazin wird in der nöthigen Menge Wassers gelöst und darauf ein Molekül fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure zugefügt. In der Kälte bildet sich wahrscheinlich das unbeständige Hydrazid der Dicarbonsäure. Bringt man das Gefäss in ein Wasserbad von 50°, so bemerkt man alsbald eine Kohlensäure-entwicklung. Das anfangs schmierig gewordene Product wird nach einiger Zeit feinkörnig. Bei gesteigerter Temperatur des Wasserbades erwärmt man noch so lange, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann, worauf der abgeschiedene krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das Phenylhydrazon bildet ein hellgelbes, feinkörniges Pulver, welches sich in kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit auflöst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, was wohl durch die eine Carboxylgruppe bedingt ist.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125°. Durch Oxydation mit alkoholischer Eisenchloridlösung konnte keine Azoverbindung erhalten werden, sondern es trat Harzbildung ein. Dieses Verhalten spricht auch dafür, dass das Phenylhydrazin sich mit der Ketosäure zu einer Phenylhydrazonverbindung vereinigt hat und kein Hydrazid entstanden ist:



Aus der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

 $0.1848\,\mathrm{g}$ angewandter Substanz gaben  $0.456\,\mathrm{g}$  Kohlensäure und  $0.1215\,\mathrm{g}$  Wasser.

	Gefunden	Berechnet	
$\mathbf{C}$	<b>67.2</b> 8	67.24 pCt.	
H	7.3	6.89 »	

Stickstoff bestimmung von 0.2397 g Substanz:

 Gefunden
 Berechnet

 N
 12.070
 12.069 pCt.

Beim Erwärmen dieser Phenylhydrazonverbindung mit einer Mineralsäure tritt zuerst Lösung ein; beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle einer Verbindung aus, welche ein Molekül Ammoniak weniger enthält.

Carbonsaure des Tetrahydrocarbazols.

Drechsel<sup>1</sup>) hat bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen das Hydrophenoketon erhalten, welches sich wie ein Keto-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 38, 65.

hexahydrobenzol verhält und deshalb auch wohl zweckmässiger so zu benennen ist. Aus diesem Keton erhielt er eine Phenylhydrazinverbindung, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in die von ihm Hydrophenanilid genannte Substanz übergeht. Diese Reaction entspricht wohl unzweifelhaft den von Emil Fischer entdeckten Indolsynthesen vermittelst Hydrazinverbindungen, so dass das Hydrophenanilid als Tetrahydrocarbazol anzusprechen sein dürfte, eine Ansicht, die Drechsel (pag. 69) ausgesprochen, aber ohne ausreichenden Grund kurz darauf wieder zurückgenommen hat.

$$\begin{array}{c|ccccc} CH_2 & H_2 & H\\ C&C & C\\ \hline CH_2 & C:N.NHC_6H_5 & CH_2 & C-NH-C & CH\\ \hline CH_2 & CH_2 & CH_2 & C\\ \hline CH_2 & CH_2 & C & C\\ \hline CH_2 & CH_2 & C\\ \hline Hydrazon & H_2 & H\\ \hline des Ketohexahydrobenzols & Tetrahydrocarbazol. \end{array}$$

Genau ebenso verläuft der Vorgang bei der Behandlung des Hydrazons der Ketohexahydrobenzoësäure mit Mineralsäuren, indem eine Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols entsteht, bei der nur die Stellung der Carboxylgruppe fraglich bleibt:

Die Verbindung löst sich in kohlensauren Alkalien und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden.

Die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure schmilzt bei 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in fäkalartig riechende Producte, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet	
$\mathbf{C}$	72.17	72.5	pCt.
H	6.4	6.049	>
N	7.0	6.51	>

Cyanhydrin der Ketohexahydrobenzoësäure.

Die Ketohexahydrobenzoësäure addirt mit grösster Leichtigkeit Blausäure und verwandelt sich in ein Cyanhydrin, aus welchem durch Verseifen eine Hexahydroisophtalsäure gewonnen werden kann.

1.0 g Tetrahydrooxyterephtalsäure wird im Oelbade auf 120 bis 130° einige Minuten lang erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Die als dicker Syrup erhaltene Monocarbonsäure wird alsdann in einem Kältegemisch mit 1.5 g reinem gepulvertem Cyankalium zusammengemengt und darauf tropfenweise 3—4 ccm rauchende reine Salzsäure zugefügt. Unter öfterem Umschütteln lässt man das Gemisch 12 Stunden lang stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und extrahirt das gebildete Cyanhydrin mit Aether. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Product in farblosen, harten, monoklinen Krystallen, welche auf Thonteller getrocknet, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich ganz rein erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130-140°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Resultat der Analyse:

 $0.1545\,\mathrm{g}$  Substanz gaben  $11.8\,\mathrm{ccm}$  Stickstoff bei  $19^{\,0}$  und  $718\,\mathrm{mm}$  Bar., entsprechend:

 $0.1826~\mathrm{g}$  Substanz gaben  $0.3801~\mathrm{g}$  Kohlensäure und  $0.1073~\mathrm{g}$  Wasser, entsprechend:

Verseifung des Cyanhydrins.

Das Cyanhydrin wird in einem Kölbchen mit Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure gekocht. Nachdem hierauf die Salzsäure durch Eindampfen zum grössten Theil verjagt ist, krystallisirt die neue Säure in harten, warzenförmigen Krystallen aus, welche über Aetzkali getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Säure giebt mit Schwermetallen unlösliche Salze.

Das Silbersalz war beständig und konnte analysirt werden. 0.114 g Substanz gaben 0.068 g Silber, entsprechend:

Bei dem nicht normalen Verlauf der Reduction der Oxyterephtalsäure war es von Interesse zu untersuchen, welche Producte bei der Reduction einer alkylirten Oxyterephtalsäure entstehen. Diese Arbeit hat wegen Mangel an Zeit nicht weiter als bis jetzt zur Darstellung der Methyl- und Benzyloxyterephtalsäure geführt werden können, soll aber demnächst fortgesetzt werden.

#### Methyloxyterephtaläthersäure.

Dieser Körper ist schon von Schall (diese Berichte XII, 828) durch Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure und von Paternò und Canzoneri, Gazetta chimica 9, 455; Jahresberichte 1879, 519 dargestellt worden.

Es wurde nach Angabe von Burckhard (diese Berichte X) 1 Molekül Dimethyloxyterephtalsäureäther, 1 Molekül NaOH und überschüssiges Jodmethyl mit trockenem Holzgeist längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220—240° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich ein sehr starker Druck und das nach Verdunsten des Jodmethyls zurückbleibende Oel löst sich zum grossen Theil in verdünnter Natronlauge. Es war nur wenig Trimethyläther gebildet worden, der Haupttheil bestand aus oxyterephtalsaurem Natron. Der Trimethyläther wird mit Aether extrahirt und erstarrt nach einiger Zeit zu concentrisch geordneten, verfülzten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt.

Es wurden mehrere Versuche gemacht den Trimethyläther in besserer Ausbeute zu erhalten. Das trockene Natriumsalz des Aethers wurde mit Jodmethyl und Holzgeist erhitzt, das Bleisalz des Aethers ebenso; aber bei keinem Versuch wurde ein günstiges Resultat erhalten.

Nach Verseifen des Aethers mit Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich reichlich kleine auf beiden Seiten zugespitzte Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 276-279° liegt und die demnach identisch sind mit der von Schall und Paternò beschriebenen Oxyterephtalmethyläthersäure:

Benzyloxyterephtalsäure.

Man stellt zunächst das Natriumsalz des Oxyterephtalsäuredimethyläthers dar, indem man letzteren in Aether löst und die berechnete Menge Aetznatron in wenig Wasser gelöst hinzufügt.

Nach kräftigem Umschütteln scheidet sich das Natronsalz des Aethers als gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches abfiltrirt und getrocknet wird.

1 Molekül dieses Natriumsalzes wird in der nöthigen Menge Alkohol gelöst darauf mit 1 Molekül reinem Benzylchlorid versetzt und ungefähr 6 Stunden lang im Kochen gehalten. Nach Beendigung der Reaction hat sich Kochsalz abgeschieden. Man entfernt nun den Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid, indem man überhitzten Wasserdampf durch den Kolben leitet, bis im Destillat kein Geruch nach Benzylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Der Benzyläther scheidet sich als Oel ab. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und letzterer mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um Spuren von unverändertem Oxyäther zu entfernen. Nach Verdunsten des Aethers bleibt der Benzyloxyterephtalsäuredimethyläther als farbloses Oel zurück.

Der Aether wird mit methylalkoholischem Kali verseift; beim Ansäuern des gebildeten Natriumsalzes fällt die Säure als weisser, voluminöser, gut filtrirbarer Niederschlag aus. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, ist in Wasser fast unlöslich und kann aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden.

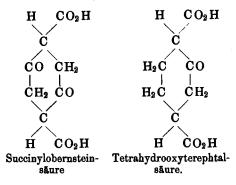
Schmelzpunkt 230 - 240°. - Ausbeute befriedigend.

Die Analyse ergab:

 $0.2639~\mathrm{g}$  Substanz gaben  $0.6365~\mathrm{g}$  Kohlensäure und  $0.1070~\mathrm{g}$  Wasser, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	65.785	66.17 pCt.
H	4.5	4.41

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Ergebnisse dieser Arbeit die vollständige Uebereinstimmung im Verhalten der Dihydrodioxyund der Tetrahydromonoxyterephtalsäure beweisen, eine Uebereinstimmung, die bei der Anwendung der Ketoformeln für beide Säuren auch im Bilde deutlich zu Tage tritt.



# 406. Adolf Baeyer und Ernst Kochendoerfer: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Nach den Angaben von Baeyer verbindet sich das Phloroglucin mit Hydroxylamin zu dem krystallisirenden Trioxim, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin nur ein schmieriges Harz erhalten werden konnte. (Diese Berichte XIX, 159.) Wir haben daher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin einem erneuten Studium unterworfen.