

Sehr beweisend ist namentlich die Wasserstoffbestimmung der bromfreien Säure.

Unsere Versuche ergaben denn auch die hiernach nicht mehr zu bezweifelnde Identität. Die in Wasser schwer lösliche gebromte Säure, welche alle Eigenschaften der Dibrombernsteinsäure zeigte, wurde mit Natriumamalgam entbromt und lieferte so reine Bernsteinsäure. Um dieselbe mit aller Sicherheit zu identificiren, haben wir sie durch längeres Erhitzen mit frisch destillirtem Chloracetyl nach dem Verfahren von Anschütz¹⁾ in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses krystallisirte aus dem erkalteten Acetylchlorid in chemisch reinem Zustande aus und wurde mit einem, in gleicher Weise aus käuflicher Bernsteinsäure bereiteten Anhydride verglichen. Beide Präparate schmolzen, gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, scharf in demselben Momente bei 119° C. und erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch.

Die Reaction verläuft also unter Abspaltung zweier Atome Kohlenstoff aus einem Molekül Aconitsäure. Dies erklärt den hohen Druck in den Röhren, welcher vorwiegend von Kohlensäure herrührt.

Wir wollen diese Notiz nicht schliessen, ohne auf die völlige Richtigkeit der thatsächlichen Angaben Guinochet's hinzuweisen. Er arbeitete in jeder Hinsicht correct, und nur bei der Deutung seiner Resultate ist ihm ein Irrthum zugestossen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

80. Julius Hausmann: Ueber das Nitrobenzil und seine isomeren Dioxime.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nach der Theorie von K. Auwers und V. Meyer sind nicht alle Orthodiketone befähigt, stereochemisch isomere Oxime zu bilden. Beim Anisil, *p*-Tolil und den in einem Phenylkern substituirtten Benzilen lassen sich dieselben Isomerien der Oxime, wie beim Benzil selbst voraussehen. Beim Phenanthrenchinon, Diacetyl u. a. sind derartige Isomerien nicht zu erwarten. Für die vier genannten Ketone ist diese Ansicht von K. Auwers und V. Meyer sowie R. Stierlin experimentell bestätigt worden. Zur weiteren Prüfung der Theorie ist es aber nothwendig, noch andere Benzile von möglichst verschiedenartiger

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **226**, 8.

chemischer Natur in der bezeichneten Richtung zu untersuchen. Derartige Arbeiten sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen. Ich berichte im Folgenden über eine derselben, welche das Mononitrobenzil betrifft. Dasselbe zeigt bei der Einwirkung von Hydroxylamin das erwartete Verhalten.

Ein Nitrobenzil vom Schmelzpunkt 110° ist von Zinin¹⁾ beschrieben worden. Nach seiner Vorschrift vermochte ich indessen einen Körper von diesem Schmelzpunkt nicht zu erhalten. Auch habe ich die von ihm beschriebene heftige Reaction beim Eintragen von Benzoïn in Salpetersäure niemals beobachtet. Es gelang mir aber, im Wesentlichen nach seiner Methode arbeitend, ein Nitrobenzil vom Schmelzpunkt $141-142^{\circ}$ rein darzustellen.

Bei ziemlich schnellem Eintragen von 10 g Benzoïn²⁾ in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1.52) findet nur eine mässige Wärmeentwicklung statt. Die Temperatur steigt bis etwa 25° . Arbeitet man mit den doppelten Mengen, so ist es zweckmässig für eine Kühlung zu sorgen, die wohl eine Temperatursteigerung bis 25° , aber keine höhere zulässt. Nachdem alles Benzoïn eingetragen ist, lässt man die Salpetersäurelösung noch etwa 15 Min. ruhig stehen. Alsdann giesst man sie in wenig kaltes Wasser. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes, zähes Oel aus, welches man von der wässrigen Schicht trennt.

Man überschichtet es nun mit concentrirter Salpetersäure (auf 10 g Benzoïn etwa 75 ccm concentrirter Salpetersäure) und kocht, bis alles Oel in Lösung gegangen ist, und bis eine herausgenommene Probe auf dem Uhrglas sofort einen gelben, krystallinischen, von öligen Beimengungen fast vollständig freien Körper ausscheidet.

Ist dies der Fall, so entfernt man die Flamme und verhindert durch Umrühren der Flüssigkeit, dass der anfangs sich ölig ausscheidende Nitrokörper beim Erstarren grössere Klumpen bildet. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man durch ein Asbestfilter und befreit das Reactionsproduct durch Auflegen auf einen Thonteller von anhaftender Salpetersäure und geringen öligen Beimengungen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Nitrobenzil zum Weiterverarbeiten hinreichend rein; zur Analyse wurde es noch ein drittes Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 20 g Benzoïn wurden etwa 9 g reines Nitrobenzil gewonnen.

¹⁾ Ann. Suppl. Bd. 3, 154.

²⁾ Das zur Nitrirung verwandte, gelblich gefärbte Benzoïn wurde aus Benzaldehyd dargestellt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Auf ganz reines, weisses Benzoïn wirkt Salpetersäure heftiger ein, so dass auch bei Verarbeitung von nur 10 g Benzoïn mässige Kühlung anzuwenden ist, damit die Temperatur nicht über 25° steigt.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Werthen:

- I. 0.1924 g Substanz gaben 0.0622 g Wasser und 0.4641 g Kohlensäure.
 II. 0.1902 g Substanz gaben 9.5 ccm Stickstoff, gemessen bei 15° und 754 mm Druck.

| | Gefunden | | für $C_{14}H_9NO_4$ (Mononitrobenzil) | Berechnet |
|---|----------|------|---------------------------------------|------------|
| | I. | II. | | |
| C | 65.78 | — | | 65.88 pCt. |
| H | 3.58 | — | | 3.52 » |
| N | — | 5.80 | | 5.49 » |

Das Nitrobenzil krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen, gelben Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 141—142°. Leichter löslich als in Alkohol ist es in Aether, Chloroform u. s. w. Ob der Körper identisch ist mit dem Zinin'schen, ob also nur eine irrthümliche Angabe des Schmelzpunktes vorliegt, kann ich nicht entscheiden.

Darstellung des α -Dioxims.

Die einem Molekül Nitrobenzil und $2\frac{1}{2}$ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin entsprechenden Gewichtsmengen werden innig mit einander vermischt, mit wenig absolutem Alkohol überschichtet und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit entsteht eine klare Lösung, aus welcher sich bei weiterem Erwärmen im Verlaufe von etwa zwei Stunden das Dioxim in Gestalt eines weissen krystallinischen Körpers ausscheidet. Um das so erhaltene Product zu reinigen, braucht man es nur von der Lösung abzufiltriren, mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Die alkoholische Lösung scheidet nach weiterer Digestion noch etwas Dioxim aus. Die Hauptmenge des Nitrobenzils indessen liefert in Alkohol leicht lösliche Producte, vermuthlich aus anderen Mono- und Dioximen bestehend, die ich nicht näher untersucht habe.

Die Stickstoffbestimmung des in Alkohol schwer löslichen Oxims führte zu folgenden Werthen:

0.1942 g Substanz gaben 25.2 ccm Stickstoff, gemessen bei 17° und 774 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (Dioxim) |
|---|----------|--|
| N | 14.94 | 14.73 pCt. |

Das Dioxim ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. In Natronlauge löst es sich mit tief gelber Farbe. Es schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

Als 0.4 g desselben mit 2 ccm concentrirter Salzsäure 8 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt wurden, fanden sich noch etwa 0.2 g desselben unverändert vor, während der Rest in Nitrobenzil (Schmp. 141—142°) und salzsaures Hydroxylamin gespalten worden war.

β -Dioxim.

Es wird erhalten, wenn α -Dioxim im Einschlussrohre mit absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt wird. Die alkoholische Lösung des β -Dioxims, welche als Reactionsproduct resultirt, scheidet auf Zusatz von Wasser ein schnell erstarrendes Oel ab. Die neue Verbindung, welche in Alkohol sehr leicht löslich ist, wird aus Benzol unter Zusatz von Lignoïn umkrystallisirt. Sie bildet weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 185°. Wird das Oxim wenige Grade höher erhitzt, so tritt allmähliche Zersetzung ein. In Natronlauge löst es sich mit tief gelber Farbe. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0.1554 g Substanz gaben 19.8 g Stickstoff, gemessen bei 15° und 767 mm Druck.

| | | |
|---|----------|--|
| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (Dioxim) |
| N | 15.06 | 14.73 pCt. |

Concentrirte Salzsäure spaltet es, allerdings schwieriger als das α -Dioxim, in Nitrobenzil (Schmp. 141—142°) und salzsaures Hydroxylamin.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**81. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss
der thioschwefelsauren Salze.**

[Dritte Abhandlung.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Thioschwefelsaures Mangan.

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, das Manganthiosulfat, dem Vortmann und Padberg¹⁾ die Formel $MnS_2O_3 + 5aq$ (krystallisirt?) geben, in fester Form darzustellen. Die durch ein Gemisch von Alkohol und Aether aus der Lösung gefällte, ölige, röthliche Flüssigkeit zersetzte sich sowohl beim Verbleiben unter der Mutterlauge, als auch im Vacuum über Schwefelsäure, und zwar in Schwefel und schwefligsaures Mangan²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2641.

²⁾ Rammelsberg (Pogg. Ann. 56, 295) giebt als Zersetzungsproduct schwefelsaures Mangan an. Dasselbe entsteht jedoch erst durch Oxydation des schwefligsauren an der Luft.