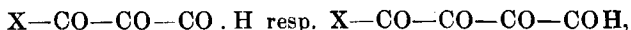


In allen diesen Fällen wirkt das Diazobenzol — wie schon häufiger beobachtet — analog der salpetrigen Säure, indem es im Sinne eines Nitrosoanilins,  $C_6H_5-NH-NO$ , reagirt.

Die Ausdehnung der hier mitgetheilten Untersuchungen auf alkylierte und acylierte Acetessigsäuren — ich bin gerade damit beschäftigt — wird wahrscheinlich zu Doppelhydrazonen der Aldehyde,



führen.

Hrn. Dr. Lorenzen, welcher die Güte hatte, die vorstehend mitgetheilten Analysen auszuführen, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

Neben dem Bishydrizon des Mesoxalaldehyds entsteht in geringer Menge unter noch näher festzustellenden Bedingungen eine in Alkohol schwerer lösliche, in prachtvollen schwarzrothen, atlasglänzenden Blättchen (Schmelzpunkt etwa  $160^\circ$ ) krystallisirende Substanz, welche sich mit grünblauer, auf Zusatz von etwas Wasser in Roth umschlagende Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Der Zufall wollte, dass dieselbe Substanz am selben Tage im selben Institut von Hrn. v. Pechmann aus Acetondicarbonsäure erhalten wurde, ohne dass wir von unseren Untersuchungen gegenseitig Kenntniss hatten. Im Einverständniss mit Hrn. v. Pechmann werde ich das Studium dieses Körpers (in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lorenzen) fortsetzen.

### 533. O. Allendorff: Ueber die Oxime der Opian- und der Phtalaldehydsäure.

(Eingegangen am 29. October.)

Bei der Abfassung meiner Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese Berichte XXIV, 2346) war es mir entgangen, dass es W. H. Perkin jun. gelungen ist, auch von der Opiansäure deren bisher fehlendes eigentliches Oxim darzustellen, wie er gelegentlich einer Untersuchung über Berberin (Journ. of the Chem. Soc. 57, 1069) erwähnt. Demnach sind jetzt bei der Phtalaldehydsäure und der correspondirenden Opiansäure, sowie der mit der letzteren isomeren, von Perkin entdeckten Pseudoopiansäure folgende Parallelreihen von Oximen und deren Anhydroproducten bekannt:

	Oxime	Oximanhydride	<i>o</i> -Cyanocarbonsäuren oder Isoimide	Dicarbonbonsäureimide
der Phthalaldehyd- säure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} (1) \\ \text{CHO} (2) \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ (Racine). Schmp. 120°. Aus wässrigen Lösungen von Phthalaldehydsäure u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ bei Zimmertemperatur. Giebt beim Erhitzen Phthalimid.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO}-\text{O} \\   \\ \text{CH}=\text{N} \end{array}$ Schmp. bei Aus dem Oximanhydrid bei vorsichtigem Erhitzen (Allen-dorff). Aus alkoholischen Lösungen von Phthalaldehydsäure und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ bei Zimmertemperatur. Geht beim Erhitzen zuerst in <i>o</i> -Cyanbenzoesäure, dann in Phthalimid über.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{C} \cdot \text{N} \end{array}$ <i>o</i> -Cyanbenzoesäure, Schmp. 187°. Lagerst sich bei weitem Erhitzen zu Phthalimid um. Entsteht auch, wie bereits mitgetheilt, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phthalylchlorid <sup>1)</sup> (Kuhara).	Phthalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$ NH. Schmp. 225–227°. Aus alkoholischen Lösungen von Phthalaldehydsäure und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in der Hitze, sowie durch directes Erhitzen der vorhergehenden Oximstufen. Ferner u. a. aus Phthalsäureanhydrid und Ammoniak.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Auger (Ann. de Chim. et de Phys. VI. sér. 22, 289), sowie Hoogewerff und Van Dorp (Rec. d. trav. chim. 5, 10, Ann.). Die Constitution der obigen Verbindung als *o*-Cyanbenzoesäure, nicht als Isophthalimid, scheint nach gefälliger Privattheilung der HHrn. Hoogewerff und Van Dorp an Hrn. Prof. Liebermann sich durch weitere Versuche dieser Herren zu bestätigen. Dieselben beabsichtigen auch, die Beziehungen klar zu legen, in denen die wahrscheinlich noch unreine *o*-Cyanbenzoesäure Sandmeyer's u der vorliegenden, gleich benannten Substanz steht.

	Oxime	Oximanhydride	<i>o</i> -Cyanocarbonsäuren oder Isoimide	Dicarbonbonsäureimide
der Opiansäure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \text{ (1)} \\ \text{CHO} \text{ (2)} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (3)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (5)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (6)} \end{array}$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}\cdot\text{OH}$ (Perkin). Schmp. 82–83°. Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Opiansäure u. $\text{NH}_3\text{OH}$ bei Zimmertemperatur. Geht beim Kochen der wässrigen Lösung in das Oximanhydrid, beim Erhitzen der trockenen Substanz in Hemipinimid über.	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \text{CO-O} \\ \text{CH=N} \end{array}$ (Liebermann). Schmp. 114–115°. Aus alkoholischen Lösungen von Opiansäure und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ bei Zimmertemperatur. Lagert sich beim Kochen der alkoholischen Lösung oder beim directen Erhitzen in Hemipinimid um.	—	Hemipinimid, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{NH} \end{array}$ oder $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{CO} \end{array}\text{NH}$ . Schmp. 228–230°. Aus alkoholischen Lösungen von Opiansäure und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in der Hitze (Liebermann); durch directes Erhitzen der vorhergehenden Oximstufen, sowie (nach Perkin) des Pseudoopiansäureoxims. Ferner u. a. aus Hemipinsäure und Ammoniak.
der Pseudoopiansäure, $\begin{array}{c} \text{CHO} \text{ (1)} \\ \text{COOH} \text{ (2)} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (3)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (5)} \\ \text{OCH}_3 \text{ (6)} \end{array}$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}\cdot\text{OH}$ (Perkin). Schmp. 124°. Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Pseudoopiansäure und $\text{NH}_2\text{OH}$ bei Zimmertemperatur. Giebt beim Erhitzen Hemipinimid.	—	—	—

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.