

7. Pro 1892 werden für den Gehülfen der Redaction 1900 *M*  
für den Gehülfen des Schatzmeisters . . . . . 1500 »  
und für den Gehülfen des Secretariats . . . . . 1000 »  
bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich praenumerando zu zahlen.

8. Für Herstellung des Registers pro 1891 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

9. Zur Ergänzung von Büchern in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1892 wiederum 500 *M* unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889 angegebenen Bedingungen zur Verfügung gestellt.

10. Die »Berichte« sollen im Jahre 1892 in einer Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

Der Vorsitzende:  
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

### 1. C. Schall und Chr. Dralle: Ein neues Resorcinderivat als Oxydationsproduct des Brasilins.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir berichteten zuletzt über Brasileïne verschiedener Herkunft, die wir identisch fanden, sowie über Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Brasileïn. Die Lacke dieses Farbstoffs verdienen, da sie krystallinisch erhalten werden können, Erwähnung. So fällt der Thonerdelack als rothbraunes Pulver oder gleichfarbiger Krystallbrei aus, nach viertelstündigem Luftdurchleiten unter vorherigem Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol. Alaun zu 1 Mol. Brasilin in nicht zu verdünnter, alkalisch gemachter, wässriger Lösung, sobald nach erwähnter Operation des Durchleitens schwach angesäuert wird. Aehnlich lassen sich Chrom- und Zinnlack gewinnen. Bei Zugabe von Eisenoxysalzen und mehrstündigem Luftdurchleiten bedarf es keines Alkalis für die kalt gesättigte, wässrige Brasilinsolution. Enthält

<sup>1)</sup> Vorhergehende Abhandlungen: Diese Berichte XX, 3365; XXI, 3009; XXII, 1547; XXIII, 1433.

dieselbe ungefähr 1 Mol. auf  $\frac{1}{2}$  Mol. Eisensalz (dies Mischungsverhältniss kann innerhalb nicht allzuweiter Grenzen variiren), so entsteht, ohne Ansäuern, ein violettschwarzer Mikrokrystallbrei. Derselbe besitzt nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit siedendem Wasser und schliesslich verd. Sprit bis zum Aufhören der Eisenreaction, Trocknen bei circa  $130^{\circ}$  im Luft- oder rascher bei circa  $160^{\circ}$  im Kohlendioxydstrom eine genügend konstante Zusammensetzung. Das nunmehr schwarzgrüne Pulver lieferte verbrannt und eingeäschert:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
O	59.47	58.42	—	—	—	— pCt.
H	3.21	4.06	—	—	—	»
Fe	9.39	8.49	8.25	8.68	8.59	9.17 »

Die Moleculargrösse konnte nicht ermittelt werden. Der Körper hält hartnäckig Spuren von Chlor zurück. Eine Formel  $(C_{16}H_{11}O_5)_2FeO_2$  würde verlangen C = 58.72 pCt., H = 3.36 pCt., Fe = 8.56 pCt. — Die erwähnten Brasileïnlacke sind leicht in Alkalien löslich, auch Säuren nehmen sie auf, indifferente Solventien dagegen nicht. Blosses Aufkochen der wässerigen Brasilinsolution mit Kupfer- und Quecksilberchloridlösung führt nach dem Erkalten zur Abscheidung von Brasileïn als violettes, krystallinisches Pulver oder metallglänzende Plittern. Noch stärker wird die Neigung zur Brasileïnbildung nach Eintritt von Bromatomen. Ber. XXII, 1551 ist bez. der Darstellung von Tribrombrasilin (2) zu erwähnen, dass, bei Verwendung von mehr als 10 pCt. Wasser haltendem Eisessig sich neben Tribrombrasilin in reichlicher Menge Tribrombrasilieïn bildet. Ber. XXI, 3016 ist gezeigt, dass Brasilin in stark alkalischer Lösung (ein Ueberschuss von Alkali über loc. cit. angegebene Menge schadet nichts und fördert eher) einer weitergehenden Oxydation als zu Brasileïn unterliegt und dass fassbare Producte dabei entstehen. Wesentliche Bedingung zur Erlangung der letzteren ist: Aufhören mit dem Luftdurchbleiten, sobald der Farbenton der Lösung ein in das Röthliche spielendes Braun vorstellt. — Wir vermutheten damals auf Grund der Alkalilöslichkeit der bei  $270-271^{\circ}$  scharf schmelzenden Substanz, sie möge Hydroxylgruppen enthalten. In der That lassen sich ohne Schwierigkeit eine Acetyl- und Methylverbindung darstellen.

Letztere führte denn auch zur einwandfreien Ermittlung der wahren Formel unseres Oxydationsproductes, indem die Substanz sowohl eine Mol.-Gew.-Bestimmung nach Raoult als auch, wie sich später zeigte, eine Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck gestattete.

**Methylverbindung des Oxydationsproductes,  $C_9H_4O_2(OCH_3)_2$ .**

Dieselbe ist erhältlich, wenn auf 1 Gewichtstheil Oxydationsproduct in absolutem Alkohol vertheilt,  $\frac{1}{4}$  Gewichtstheil Natrium in alk-

holischer Lösung zugefügt und circa 4 Gewichtstheile Jodmethyl damit vereinigt werden. Sind im Ganzen 30—40 Gewichtstheile Alkohol vorhanden, so geht bald alles auf dem Wasserbad in Lösung. Nach dem Abdunsten des halbstündig Erwärmten, behufs Entfernung von Sprit und Jodmethyl, ist mit viel Aether aufzunehmen und letzterer mit 1 pCt. Natriumhydratlösung, zur Entfernung nicht, oder nur unvollkommen methylierter Producte auszuschütteln. Im Aether verbleibt die Methylverbindung, welche nach Entfernung des Solvens, zweimal aus 90 pCt. Sprit umkrystallisirt, glänzende, wie Mussivgold aussehende Schuppen vom constanten Schmelzpunkt 169—170° C. vorstellt. In kaltem Wasser so gut wie nicht, in kochendem sehr wenig, in heissem Sprit und Eisessig ziemlich gut, in den kalten Solventien mässig löslich. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. In Eisessig ergab sich nach Raoult (Gefrierpunktsermittlung)

Procentgeh. d. Lösung	Erniedrigung	Mol.-Gewicht gefunden
0.684	0.138	212
1.052	0.1935	194

Unter 45 mm Quecksilberdruck liess sich die Dichte der vergasten Substanz leicht nach dem loc. cit. XXIII, 319 u. 1701 beschriebenen Verfahren im Diphenylamindampf ermitteln.

- I. Substanz = 0.0149 g, Soda = 0.0737 g,  $k_5 - k_4 = 16.3$  mm,  $k_6 - k_5 = 149.5$  mm.  
 II. Substanz = 0.0111 g, Soda = 0.0903 g,  $k_5 - k_4 = 12.4$  mm,  $k_6 - k_5 = 196.3$  mm.

Gefundene Dampfdichte	Mol.-Gewicht gefunden
6.83 uncorr. = 7.06 corr.	203.8
7.16 > = 7.4 >	213.6

Wie die folgende Verbrennung des bei 100° getrockneten Dimethyläthers ergibt, stimmen die erhaltenen Mol.-Gewichte nur auf die Formel  $C_{11}H_{10}O_4$ , und zwar nur auf den Dimethyläther einer Substanz  $C_9H_6O_4 = C_9H_4O_2(OCH_3)_2$  dessen Mol.-Gewicht = 206.

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_9H_4O_2(OCH_3)_2$	$C_9H_6O_3(OCH_3)$	$C_9H_8O(OCH_3)_2$
C	63.0	64.08	62.5	65.44 pCt.
H	4.32	4.85	4.17	5.45 >
		31.07	33.33	29.11 >
		100.00	100.00	100.00 pCt.

Der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt entspricht einer geringen, durch Umkrystallisiren schwer zu beseitigenden Verunreinigung des Dimethyläthers, die, wie wir später fanden, sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (wobei der Körper rein weiss,

mit unverändertem Schmelzpunkt aus derselben wieder anschießt) wegschaffen lässt. Ob hier Entstehung eines Isomeren stattfindet, ist noch zu entscheiden.

Unser loc. cit. beschriebenes Oxydationsproduct (Schmelzpunkt 271°) besitzt demnach die Formel  $C_9H_6O_4$ . Dieselbe verlangt C = 60.67 pCt.; H = 3.37 pCt.; damals fanden wir (loc. cit. 3017) auf Grund der Verbrennung mit reinstem Material C = 60.95 pCt.; H = 3.45 pCt., also eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung.

Acetylverbindung des Oxydationsproductes,  
 $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$ .

Dieselbe bereiteten wir durch viertelstündiges Aufsieden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus 50 pCt. Essigsäure in millimeterlangen, dünnen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° anschießend, der nach einmaliger Umkrystallisation (bei reinem Oxydationsproduct) bereits constant. Reichliche Ausbeute. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$
C	60.39	59.54 pCt.
H	4.08	3.82 »
O	—	36.64 »
		100.00 pCt.

Ausserdem wurden die Acetylgruppen direct bestimmt (loc. cit. XXII, 1552).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$
Essigsäure	45.5	45.8 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser. Von Eisessig in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen.

Nach Feststellung der Formel unseres Oxydationsproductes sei erwähnt, dass dasselbe in wässriger, mit verdünnter Natronlauge genau neutralisirter Lösung, mit gewissen Schwermetallen in Form von Salzsolutionen, Fällungen erzeugt, die sich ohne besondere Vorsichtsmaassregeln nicht umkrystallisiren lassen.

Mit Bleiacetat erhält man in der Kälte einen lehmbräunen, feinkrystallinischen, dichten, selbst in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag. — Mit schwefelsaurem Kupfer entsteht eine apfelgrüne, amorphe Fällung, die in der Siedhitze krystallinisch und gelbgrünlich wird. Von kochendem Wasser so gut wie nicht aufgenommen. Dagegen beobachtet man keine Trübung auf Zusatz von Chlor-

baryum und Silbernitrat, wohl aber hellbräunliche, amorphe Ausscheidung bei Anwendung von Zinksalzen. Die Bleiverbindung ist in kochender, verdünnter Essigsäure löslich.<sup>1)</sup>

Setzt man in der Hitze Natronlauge bis zur beginnenden Trübung zu (wobei noch stark saure Reaction stattfindet), so krystallisiren beim Erkalten hübsche, sternförmig gestellte, oft makroskopische, bleibaltige Nadelchen von constanter Zusammensetzung. Dieselben lassen sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren.

	Gefunden		Ber. für $(C_9H_6O_4)_2PbO + H_2O$
	I.	II.	
Pb	34.8	34.85	34.78 pCt.

Analysen I und II entstammen verschiedener Darstellung und beziehen sich auf bei  $120^{\circ}$  getrocknetes Material. Trocknen bei höheren Hitzegraden führt leicht zur Zersetzung. Aehnlich wie die Bleiverbindung lassen sich auch der Kupfer- und Zinkniederschlag umkrystallisiren. Nur ist beim Kupfer Salzsäurezusatz zur siedenden Essigsäure nothwendig.

#### Dibromirtes Oxydationsproduct, $C_9H_4Br_2O_4$ .

Man lässt eine siedende, 6.5 procentige Bromeisessiglösung auf eine kochende, ziemlich concentrirte des Oxydationsproducts im gleichen Lösungsmittel, unter raschem Zusatz, einwirken. Auf 1 Mol. Brom komme etwa 1 Mol. Oxydationsproduct.. Aus der, nach dem Bromzusatz der Erkalting überlassenen Lösung krystallisirt neben dem Dibromproduct, welches in sandig anzufühlenden, hellbräunlichen, mikroskopischen Krystallen sich abscheidet. ein zweiter, später zu besprechender Körper in zarten, flaumigen Krystallen in geringer Menge aus. Man trennt, wenn nöthig, mechanisch von letzterem und krystallisirt die dibromirte Verbindung viermal aus Eisessig um. Alsdann schmilzt dieselbe constant bei  $235^{\circ}C$ . und erscheint in Form hell fleischfarbener, spießiger Krystalle. Trocknung bei  $110^{\circ}$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_4Br_2O_4$ (Mol.-Gew. = 336)
	I.	II.	
C	32.7	32.49	32.14 pCt.
H	1.82	1.5	1.19 »
Br	—	—	47.62 »
O	—	—	19.05 »
			100.00 pCt.

<sup>1)</sup> Man erhält diese Lösung, wenn man in Eisessigsolution des Oxydationsproductes Bleiacetat in geringem Ueberschuss (s. angegebene Formel) eintröpfelt und alsdann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Alsdann ist aufzusieden und Natronlauge, wie angegeben, zuzusetzen.

Tribromirtes Oxydationsproduct,  $C_9H_3O_4Br_3$ .

Man verfährt, wie bei Darstellung der Dibromverbindung, nur lässt man bedeutend mehr als 1 Mol. Brom (circa 2 Mol.) auf 1 Mol. Oxydationsproduct einwirken.

Man erhält einen Niederschlag, der aus ganz verdünntem Alkohol wiederholt umzukrystallisiren ist. Sandartiges, fleischfarbenes Pulver, unter dem Mikroskop grössere, durchsichtige, bräunliche Prismen. Dieselben fangen gegen  $230^{\circ}$  an sich zu bräunen und schmelzen bei  $257-258^{\circ}$ . Zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

C	26.71	26.03 pCt.
H	0.94	0.72 »
Br	—	57.83 »
O	—	15.42 »
		100.00 pCt.

In kochendem Wasser schwer, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig. leicht in den erhitzten Solventien löslich.

Es ist bei allen beschriebenen Derivaten des Oxydationsproductes sehr darauf zu achten, dass letzteres vollkommen rein bei ihrer Darstellung zur Verwendung gelangt.

Es enthält laut Mol.-Gewicht und Analyse der Methyl- und Acetylverbindung zwei Hydroxyle. Da nun neben dem Oxydationsproduct von uns die Entstehung von  $\beta$ -Resorcylsäure,  $C_6H_3 \cdot OH \cdot OH \cdot COOH$ , wahrscheinlich gemacht werden konnte (loc. cit. XXII, 1539), so vermutheten wir in dem Oxydationsproduct ebenfalls ein Resorcinderivat, welches  $\beta$ -Resorcylsäure bei weiterer Aboxydation liefern könne. Alsdann war die Formel  $C_9H_6O_4$ , aufgelöst,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_3HO_2$  zu schreiben und es sollte  $\beta$ -Resorcylsäure entstehen, wenn der Atom-complex  $C_3HO_2$  durch Sauerstoffzufuhr in die Carboxylgruppe überging.

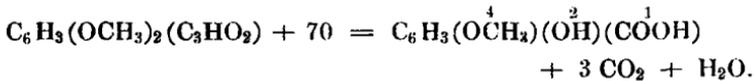
Demgemäss wurden auf 2 Gew.-Theile Dimethyläther, in der geringsten Menge lauwarmen Eisessigs gelöst, 3 Gew.-Theile Kaliumpermanganat, fein gepulvert (ebenfalls in möglichst wenig, etwas verdünntem. siedenden Eisessig, d. h. mit Wasserzusatz gelöst) in kleinen Portionen, unter Schütteln zugegeben. Es tritt augenblickliche Entfärbung ein. Man macht nunmehr mit starker Kali- oder Natronlauge unter Kühlung alkalisch, filtrirt vom Mangandioxyd ab und säuert mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schwach an.

Die angesäuerte Flüssigkeit ist mit reichlicher Aethermenge auszusütteln, der Aether abzuheben, zu verdunsten und aus dem Rückstande die Essigsäure auf dem Wasserbade und durch Stehenlassen über Aetzkalk möglichst zu verjagen. Die nunmehr zurückbleibende Substanz wird abermals in Aether gelöst und letzterer mit Natrium-

bicarbonatsolution in reichlicher Menge ein saurer Körper entzogen. Die bicarbonathaltige Flüssigkeit ist zur möglichsten Entfernung von Unreinigkeiten mit reinem Aether auszuschütteln, abzuheben, von letzterem durch Aufkochen zu befreien und alsdann mit Salzsäure zu zersetzen. Die sich abscheidenden, weissen Flocken müssen noch dreimal aus sehr wenig kochendem Wasser umkrystallisirt werden, ehe die erhaltene Säure genügend rein ist. Alsdann schmilzt sie bei  $155^{\circ}$ , genau gleich einer Probe der, nach den Angaben von Tiemann und Parisius (loc. cit. XIII, 2376) dargestellten Paramethoxysalicylsäure.

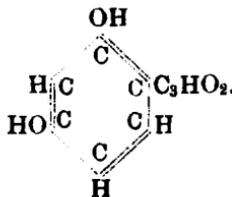
Unter dem Mikroskop sehen Präparate beider Säuren aus Wasser zum Verwechseln gleich, Form und Verhalten von Blei-, Silber- und Baryumsalz, wenn unter genau gleichen Bedingungen dargestellt, sind dieselben, entsprechend den Angaben der genannten Autoren. Auch geben beide Säuren, wenn man sie nur genügend umkrystallisirt, schliesslich eine, als gleich zu bezeichnende, violette Eisenreaction.

Es ist somit kein Zweifel, der Dimethyläther unseres Oxydationsproductes liefert bei der Oxydation eine monomethylirte Dioxybenzoëssäure nach der Gleichung:



Dabei wird das Methyl eines Methoxyls durch ein Wasserstoffatom ersetzt, ähnlich wie bei dem Hydrotoluchinondimethyläther  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{2}{\text{OCH}_3})(\overset{5}{\text{OCH}_3})$ , welcher ein Methoxyl in der Orthostellung zum Methyl enthält, bei der Oxydation, nach Nietzki gleichfalls ein Methyl von einer der Methoxylgruppen sich abspaltet, um den Körper  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}_7\text{H}_5\text{O}$  entstehen zu lassen. (Ann. Chem. Pharm. 251, 161.)

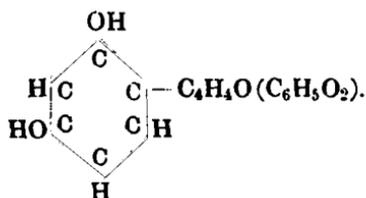
Unser Oxydationsproduct enthält gleichfalls ein Hydroxyl und demnach auch die Methylverbindung Methoxyl in Orthostellung zum Atomcomplex  $\text{C}_3\text{HO}_2$ ; denn nach all dem Erwähnten ist seine Constitutionsformel zweifellos:



Damit muss auch im Brasilin wenigstens ein *m*-dihydroxyirter Benzolkern angenommen werden, da aus jenem vermittelt des Oxy-

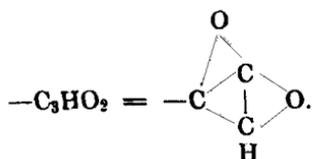
dationsproductes  $\beta$ -Resorcylsäure auf Wegen gewonnen werden kann, die man als zulässig für Constitutionsbestimmungen erachtet.

Wenn nun der, als Brasilin bezeichnete, Atomcomplex zum Theil aus einem Resorcinkern besteht, so darf man ferner behaupten, dass der andere Theil jenes Atomcomplexes in den Resorcinkern an wenigstens einer Stelle eingreift, die einem der Resorcinhydroxyle benachbart ist. Damit wäre das Brasilinschema:



Es erübrigt noch die Atomgruppe  $\text{C}_3\text{HO}_2$  des Oxydationsproductes zu besprechen. In derselben scheint der Sauerstoff weder in Form von Alkohol, noch Aldehyd, noch Ketongruppen vorzukommen, da das dimethylirte Oxydationsproduct weder von Natriumbisulfidlösung aufgenommen, noch mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Orthotoluyldiamin zur Reaction gebracht werden konnte. Auch die bereits erwähnte Unveränderlichkeit des Schmelzpunkts jenes methylirten Körpers beim Kochen mit Salpetersäure unterstützt die obige Annahme.

Es sei daher erlaubt, einstweilen zu vermuthen, dass die Atomgruppe  $\text{C}_3\text{OH}_2$  die Sauerstoffatome in ätherartiger Bindung enthalte, vielleicht auch die Kohlenstoffatome derselben ringförmig verkettet seien, etwa:



In diesem Falle müsste ein Trimethylenderivat vorliegen und unser Oxydationsproduct wäre etwa als Dioxytrimethylenresorcin zu bezeichnen. Alsdann konnte die, anhydridartige Bindung der Sauerstoffatome unter Umständen durch Wasserstoff-, Wasser- oder Halogenwasserstoffzufuhr aufgehoben werden.

Vielleicht stellt der zweite, bei Darstellung des dibromirten Oxydationsproductes erhaltene und erwähnte Körper eine Bromwasserstoffadditionsverbindung vor. Derselbe ist leichter in Essigsäure löslich, als die dibromirte Substanz. Mikroskopische, weissbräunliche Nadelchen, bei  $210^\circ$  sich bräunend, bei  $225-227^\circ$  erweichend. Bei  $100^\circ$  getrocknet ergab die Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet	
		für $(C_9H_6O_4)(BrH)_2$	für $C_9H_4Br_2O_4$
C	32.03	31.76	32.14 pCt.
H	2.39	2.35	1.19 »
Br	—	47.06	47.62 »
O	—	18.83	19.05 »
		100.00	100.00 pCt.

Zum Schluss sei erwähnt, dass sowohl Di- als Tribrombrasilin, auf gleiche Weise wie Brasilin, sich zu einem bei  $248^\circ$  constant schmelzenden, bromhaltigen Körper oxydiren lassen.

Wir gedenken in nächster Zeit auch über die Reduction des Brasilins durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor zu berichten, wobei paraffinartig riechende, flüssige Substanzen entstehen. Dies umso mehr, da auch von anderer Seite uns bezügliche Resultate in dankenswerther Weise zugestellt wurden, die unsere Arbeit bedeutend fördern halfen.

### Zusammenfassung.

In vorliegender Abhandlung wird die Darstellung einiger, kristallisirt zu erhaltender Brasileinlacke (Thonerde-, Chrom-, Zinn-, Eisen-,) angeführt. Der Eisenlack scheint, unter gewissen Bedingungen eine constante Zusammensetzung zu besitzen. Die Neigung zur Brasileinbildung wird durch Eintritt negativer Atome (Tribrombrasilin) in die Brasilinmolekel sehr begünstigt.

Das durch Luftenleiten in alkalische Brasilinlösung erhaltene Oxydationsproduct besitzt die Formel  $C_6H_3(OH)(OH)(C_3HO_2)$ . Es ist ein Resorcinderivat. Die Atomgruppe  $C_3HO_2$  enthält vielleicht die Sauerstoffatome in ätherartiger Bindung. Damit ist auch die Brasilinformel als  $C_6H_3(OH)(OH)(C_4H_4O \cdot C_6H_5O_2)$  zu schreiben.

Zur Feststellung dieser Ergebnisse wurden dargestellt:

1. Die Dimethylverbindung,  $C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)(C_3HO_2)$ , des Oxydationsproductes, bei  $169-170^\circ$  schmelzend. Dampfdichte, neben Mol.-Gewicht aus Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

2. Die Diacetylverbindung,  $C_6H_3(OCOCH_3)_2(C_3HO_2)$ , des Oxydationsproductes, bei  $148-149^\circ$  sich verflüssigend. Acetylgruppen bestimmt u. A.

3. Die Dibromverbindung,  $C_6HBr_2(OH)_2(C_3HO_2)$ , des Oxydationsproductes schmilzt bei  $235^\circ$  C.

4. Die Tribromverbindung,  $C_6Br_3(OH)_2(C_3HO_2)$ , des Productionsproductes fängt an bei  $230^\circ$  sich zu bräunen, verflüssigt sich bei  $257$  bis  $258^\circ$  C.

5. Es ergab sich, die angeführte Constitutionsformel unterstützend, dass genau mit Alkali neutralisirte, wässrige Lösungen des Oxydationsproductes Fällungen geben. Mit Blei, Kupfer und Zinksalz, nicht mit Chlorbaryum und Silbernitrat. — Blei-, Kupfer- und Zinkverbindung (unter gewissen Bedingungen) sind umkrystallisirbar. Die Formel des Bleisalzes, umkrystallisirt, stimmte auf  $(C_9H_6O_4)_2PbO + H_2O$ .

6. Das dimethylirte Oxydationsproduct lässt sich zu Paramethoxysalicylsäure  $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COOH)$  oxydiren. Ausbeute gut.

7. Der Dimethyläther des Oxydationsproductes löst sich nicht in Natriumbisulfidlösung (verbindet sich auch nicht damit) Hydroxylamin, Phenylendiamin, Orthotoluylendiamin sind ohne Einwirkung, ebenso verändert kochende, verdünnte Salpetersäure wohl die Farbe, aber nicht den Schmelzpunkt.

8. Ein Nebenproduct bei Darstellung des Dibromoxydationsproductes konnte als  $C_6H_3(OH)_2(C_3HO_2) + 2BrH$  (der Analyse nach) aufgefasst werden. Bei  $210^\circ$  sich bräunend, bei  $225-227^\circ$  erweichend.

Zürich und Wädensweil, im December 1891.

## 2. Alfred Wernér: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 21. December.)

Die Frage nach der Natur der Hydroxamsäuren, besonders der Benzhydroxamsäure und ihrer mannigfaltigen Derivate ist schon wiederholt Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung und Discussion gewesen. Die Constitution der Hydroxamsäuren wird nach

Lossen's letzten Untersuchungen durch die Formel  $R-C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ NOH \end{matrix}$  wiedergegeben, während neuerdings Tiemann die tautomere Formel

$R-C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ NH(OH) \end{matrix}$  trotzdem für wahrscheinlicher erachtet. Die Frage,

welcher dieser beiden tautomeren Zustände der begünstigte sei, also die reellen Hydroxamsäuren repräsentire, ist indessen für eine zweite, viel merkwürdigere Erscheinung in der Benzhydroxamsäure-Reihe ohne Belang, nämlich dafür, dass verschiedene Derivate dieser Gruppe von eindeutiger und einwurfsfrei bestimmter Identität der Constitution in zwei bezw. mehreren Isomeren auftreten.