

sich Abweichungen, welche die zulässigen Versuchsfehler (etwa 0.36 bei dem vorliegenden Moleculargewicht 130) beträchtlich überschreiten.

Das gesammte refractometrische Verhalten des Acetessigäthers macht es also sehr unwahrscheinlich, dass dieser Körper im freien Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur (20°) in der Oxycrotonsäureform besteht.¹⁾

Dass der Acetessigäther unter gewissen Umständen in dieser Form reagirt, wie es z. B. von Nef in Bezug auf Phenylhydrazin einwandfrei nachgewiesen worden ist, steht natürlich mit dem obigen Resultate in keinem Widerspruch. Unter anderen Bedingungen wird er wohl in der Ketoform reagiren, wie es gegenüber Hydroxylamin und Natriumbisulfit der Fall sein dürfte. Ja, es scheint sogar nicht unmöglich, dass schon durch physikalische Einwirkung Aenderungen in der Molecularstructur dieser labilen Verbindung eintreten könnten, z. B. durch Temperaturänderung oder durch Lösung in verschiedenen Mitteln. Hierüber werden weitere optische Untersuchungen Aufschluss geben können.

Es wird auch von Interesse sein, zu prüfen, wie sich die Substitutionsderivate des Acetessigäthers spectrometrisch verhalten und ebenso andere, als desmotrope betrachtete Verbindungen, wie Succinylbernsteinsäureäther, Phloroglucin, Acetondicarbonsäureäther.

Heidelberg, im Januar 1892.

52. W. Markownikoff: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mich mit der Untersuchung der Naphtensäuren befassend, die man als Carboxylderivate des Hexanaphtens oder Hexamethylens und seiner Homologen auffassen kann, musste ich zur Prüfung ihrer Structur natürlicherweise auch versuchen aus den Säuren der Benzolreihe durch Hydrogenisirung Säuren derselben Zusammensetzung darzustellen.

Versuche in dieser Richtung sind schon im Jahre 1885 begonnen worden. Nach vielen Misserfolgen blieb ich bei der Methode der Reduction mit Natrium und kochendem Amyl- oder Octylalkohol stehen.

¹⁾ Die Dispersion führt im vorliegenden Falle zu keinem bestimmten Ergebniss.

Aus verschiedenen Gründen war ich aber im Stande, zu Ende 1889 auf der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg darüber eine Mittheilung zu machen¹⁾, um mir dadurch die weitere ungestörte Untersuchung zu sichern, um so mehr da ich aus einem persönlichen Gespräch während des Congresses mit Herrn O. Aschan erfuhr, dass er eine Säure $C_7H_{12}O_2$ aus Naphta ausgeschieden hatte.

Bald nach dem Erscheinen der Arbeit von O. Aschan²⁾ über Heptanaphtensäuren, die derselbe mit der Hexahydrobenzoësäure für identisch erklärte, schrieb ich ihm, dass meine Hexahydrobenzoësäure krystallinisch ist und bei 28° schmilzt, während die Heptanaphtensäure flüssig ist. Vermuthend aber, dass mein Präparat einige Beimengung enthielt, worauf, wie es schien, auch die Baeyer'sche Permanganatreaction hinwies, entschloss ich mich, die krystallinische Säure in grösseren Quantitäten darzustellen, um noch mehr Anhaltspunkte über ihre Reinheit zu gewinnen. Leider zwang mich der Zustand meiner Gesundheit, der mir in den letzten Jahren zu arbeiten beinahe nicht erlaubte, meine Arbeiten 7 Monate vollkommen ruhen zu lassen. In dieser Zeit erschienen zu meinem Erstaunen zwei Abhandlungen von O. Aschan über die Hydrogenisation der Benzoësäure³⁾, in denen er auch eine Hexahydrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 28° beschreibt. Da Herr Aschan hierbei über die ihm aus meiner Arbeit bekannten Thatsachen nichts erwähnt, sehe ich mich genöthigt, einige Mittheilungen zu machen, umsomehr als meine Beobachtungen mit den Angaben Aschan's in einigem Widerspruch stehen.

Die reine Hexahydrosäure, die man durch Krystallisation aus Wasser erhält, schmilzt bei $28.5\text{--}29.5^\circ$. Sie ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben schwer bei gewöhnlicher Temperatur, bedeutend leichter beim Erwärmen. Sie besitzt einen schwachen Geruch, der theils an Valeriansäure, theils an Aethylcrotonsäure erinnert. Ihre Siedetemperatur ist $232\text{--}233^\circ$, Aschan giebt für sein Product als Siedepunkt 224° an. Sie verbindet sich nicht mit Brom.

Die Prüfung der reinen Säure in einer Sodalösung auf ihr Verhalten zu einer Permanganatlösung 1:1000 giebt kaum die Möglichkeit, sie von der Tetrahydrobenzoësäure zu unterscheiden. Die Entfärbung des Chamäleons findet fast augenblicklich statt und den Unterschied in der Schnelligkeit der Entfärbung kann man nur bemerken, wenn man den Versuch parallel mit den beiden Hydrosäuren ausführt.

Die Analysen des Silbersalzes lassen dennoch keinen Zweifel übrig, dass hier die Säure $C_7H_{12}O_2$ vorliegt.

1) Chemiker-Zeitung 1890, 145. Siehe auch Tageblatt des Congresses.

2) Diese Berichte XXIII, 867.

3) Diese Berichte XXIV, 1864, 2617.

I.	C	35.62,	H	4.65,	Ag	46.18 pCt. ¹⁾
II.	C	35.22,	H	4.65,	Ag	46.57 » ¹⁾
III.	C	35.27,	H	4.71,	Ag	45.83 »

Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$

C	35.74,	H	4.68,	Ag	45.95 pCt.
---	--------	---	-------	----	------------

Berechnet für $C_7H_9O_2Ag$

C	36.05,	H	3.86,	Ag	46.35 »
---	--------	---	-------	----	---------

Die erste Analyse bezieht sich auf ein Salz aus der umkrystallisirten Säure, die zweite auf ein Salz aus abgepresster Säure, und die dritte erhielt ich durch fractionirte Fällung eines Gemenges von krystallinischer und flüssiger Säure.

Ausser der Hexahydrosäure enthält das Rohproduct noch eine krystallinische Säure von sehr niedrigem Schmelzpunkt und noch eine flüssige Säure. Diese beiden sind ungesättigter Natur; sie addiren Brom und entfärben Chamäleon. In kleiner Menge entsteht noch eine Säure, die über 260^0 siedet, und aus den niedrigeren Fractionen ist Valeriansäure isolirt worden, die sich offenbar bei fortgesetztem Kochen des Amylalkoholates bildet.

Ich denke, Herr Aschan wird mich entschuldigen, wenn ich die Untersuchung über die einbasischen hydroaromatischen Säuren fortsetzen werde.

Moskau, den 27. December 1891.

58. J. Mai: Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid und Diazobenzolchlorid.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nähere Untersuchung der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime²⁾ entstehenden Körper liess es wünschenswerth erscheinen, das Hydroxylamin als Stammsubstanz der Oxime statt letzterer zu verwenden. Es hat sich hierbei ein ebenso überraschendes als von früheren Untersuchungen abweichendes Resultat ergeben, so dass ich nicht zögere, dasselbe schon heute mitzuthemen. Die Reaction wurde zuerst von E. Fischer³⁾ ausgeführt. Derselbe gab moleculare

¹⁾ Das Porcellanschiffchen wurde dabei angegriffen. Die Quantität des Wasserstoffes lässt aber kein Bedenken über die Zusammensetzung der Säure.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3418.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190.