

columnne im Eudiometer und nach beendeter Rechnung fünf Volumprocente der am Ende im Eudiometer befindlichen Wassermenge dem Resultate der Rechnung hinzufügen.

Mehrere Versuche, in der beschriebenen Weise ausgeführt, ergaben Resultate, welche untereinander und auch mit den nach dem Verfahren von Péan de St. Gilles erzielten Ergebnissen vollkommen übereinstimmten. Ich glaube also das gasometrische Verfahren empfehlen zu können für den Fall, dass titrirte Flüssigkeiten nicht vorhanden sind.

6. Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur Untersuchung des natürlichen Wassers.

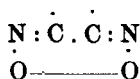
Mit dem Studium dieser Anwendung bin ich noch jetzt beschäftigt und hoffe ich bald in der Lage zu sein, über dieselbe zu berichten.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, 26. Februar 1893.

114. Angelo Angeli: Ueber die Oxydationsproducte einiger, die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltenden Substanzen.

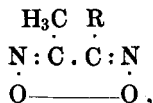
(Eingegangen am 8. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Oximhyperoxyde können als Abkömmlinge des sechsgliedrigen Ringes¹⁾



betrachtet werden, welcher, wie ich im Nachstehenden zeigen werde, in manchen Fällen beständiger als der Benzolring sich erweist.

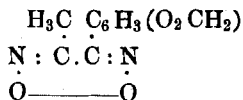
Ich habe nämlich gefunden, dass einige fettaromatische Hyperoxyde der allgemeinen Formel



wie z. B. diejenigen, welche sich von Isosafrol, Bromisafrol, Nitroisafrol, Isapiol, Nitroisapiol etc. herleiten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bald die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren liefern, bald aber, unter geeigneten Bedingungen, in eine und dieselbe Säure übergeführt werden, welche nur durch Zerstörung des aromatischen Restes gebildet werden kann.

¹⁾ Ich enthalte mich vor der Hand, einen besonderen Namen für diese Atomgruppierung vorzuschlagen, da auf dem internationalen Congress zu Genf keine Beschlüsse bezüglich der Nomenclatur der gemischten Ringverbindungen gefasst worden sind.

Der leichteren Zugänglichkeit halber habe ich zu meinen Versuchen das Diisonitrosoisafrolhydroxyd:



verwendet.

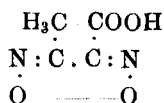
4 g dieser Verbindung, in 800 ccm siedendem alkalisch gemachtem Wasser vertheilt, werden nach und nach mit einer Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 1.6 l Wasser versetzt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nach dem Einengen, beim Ansäuern und Ausäthern eine farblose Krystallmasse, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lässt.

Der neue Körper, welcher in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther sehr leicht, in Benzol und Chloroform weniger und in Petroläther fast unlöslich ist, krystallisirt aus Wasser und Benzol in farblosen Tafeln oder flachen Nadeln, welche resp. bei 62 oder 47° schmelzen und wasser- bzw. benzolhaltig sind. Der im Vacuum getrocknete Körper schmilzt erst bei 92°.

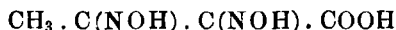
Letzterer gab bei der Analyse folgende Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ übereinstimmen.

Gef. Procente:	C	33.15,	H	3.05,	N	19.63.	
Ber.	»	»	33.33,	»	2.77,	»	19.44.

Die Constitution der neuen Verbindung kann durch die Formel:



ausgedrückt werden, weil sie, wie ich gefunden habe, auch aus der Diisonitrosobuttersäure,

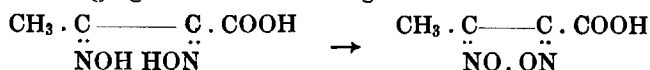


durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht.

Erstere habe ich nach Nussberger aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin durch Verseifung des erhaltenen Esters mit Aetzsoda dargestellt. Die Oxydation mit rothem Blutlaugensalz giebt schlechte Resultate, hingegen entsteht die gewünschte Verbindung beim Eintragen von Diisonitrosobuttersäure in auf 0° abgekühlte Salpetersäure ($d = 1.45$). Die mit Wasser verdünnte und mit Soda zum grössten Theil abgesättigte Auflösung, giebt beim Ausäthern eine krystallinische Masse, welche nach entsprechender Reinigung der aus dem Isafrolhydroxyd gewonnenen Säure vollkommen gleicht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	Procente:	N	19.44.
Gef.	»	»	19.68.

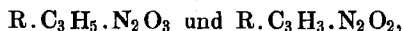
Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln versinnlicht:



Durch diese Reaction erhalten ferner die von mir vorgeschlagenen Constitutionsformeln der Hyperoxyde, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Verbindungen $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ entstehen, eine neue Bestätigung.

An dieser Stelle möchte ich noch hinzufügen, dass nach meinen bisherigen Erfahrungen die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, salpetrige Säure zu addiren, durch das Vorhandensein zweier benachbarten Doppelbindungen, $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$, begünstigt wird, wovon die eine auch einer geschlossenen Kette angehören kann.

Wie ich im vorigen Jahre gezeigt habe, geben die Propenylderivate der Benzolreihe, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure unter Erwärmung krystallinische Verbindungen der Formeln



während bei gleicher Behandlung die entsprechenden Allylderivate sich nicht erwärmen und zum grössten Theile unverändert bleiben. Wahrscheinlich sind die Verbindungen, welche unter diesen Bedingungen entstehen könnten, sehr unbeständig, und behalte ich mir vor, weitere Versuche anzustellen, um zu sehen, ob auch Körper, die eine einzige Doppelbindung enthalten, unter besonderen Umständen salpetrige Säure addiren können.

Ich habe nämlich gefunden, dass, während Crotonsäure kein Nitrosit liefert, ein solches aus Sorbinsäure, welcher nach Fittig die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zukommt, leicht erhalten werden kann. Ueber diese Beziehungen werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Bologna, chemisches Laborat. d. Universität den 2. März 1893.

115. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure und die Trijodessigsäure.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit habe ich durch das Studium der Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure gezeigt, dass die Anwendung dieses Reagens in der organischen Chemie zu manchem interessanten Resultate führen kann. Ich habe seitdem in dieser Hinsicht verschiedene