

Chemiker passen. Wir geben aber gerne zu, dass unsere Analysen insofern unvollständig genannt werden dürfen, als wir leider zu der Discussion derselben keine Stickstoffbestimmung heranziehen konnten. Zu Seite 380 bemerken wir, dass ein Monochlorhydrat resultirt, wenn das frisch bereitete Salz wiederholt aus reinem Wasser krystallisirt wird. Dasselbe enthält nur ein Molekül Krystallwasser. Die Formeln  $C_{14}H_{16}N_3OCl$  und  $C_{14}H_{16}N_4Cl$  geben für Kohlenstoff und Chlor nahe bei einander liegende Procentzahlen.

Der vierte und letzte Irrthum der Herren Fischer und Heiler besteht in deren Bemerkung: Wir wollten das Oxydationsproduct des *mp*-Toluyldiamins den Azoniumbasen zuthellen<sup>1)</sup>.

Die von uns für diese Substanz vermuthungsweise gegebene Formel ist nicht diejenige einer Azoniumbase.

Wir sind in der Lage, die von uns gemachten thatsächlichen Angaben<sup>2)</sup> durchweg aufrecht erhalten zu können; dagegen geben wir zu, dass wir uns sehr wahrscheinlich in der Interpretation unserer Resultate geirrt haben.

Wenn das von Fischer und Heiler dargestellte BI Oxybenzolon (nach unserer Nomenclatur Oxyphenindulon<sup>3)</sup>) die demselben zugeschriebene Formel besitzt, wird es sich synthetisch aus Dioxychinon und *o*-Amidodiphenylamin gewinnen lassen, was ein sehr directer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht jener Chemiker sein würde<sup>4)</sup>.

Aachen und Cassel, 1. März 1893.

### 118. James Walker: Die Ester der Camphersäure.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Mit Bezug auf die von Brühl und Braunschweig im 3. Hefte laufenden Jahrgangs dieser Berichte (S. 284) mitgetheilte Abhandlung, »Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure« möchte ich die genannten Forscher darauf aufmerksam machen, dass das Verfahren, Estersalze zweibasischer Säuren aus den entsprechenden Anhydriden und Natriumalkoholat darzustellen, bereits von mir angewendet und im Journal of the Chemical Society 1892, 1089, 1091 beschrieben wurde. Auf diese Weise habe ich u. A. den ortho-Methylester und den ortho-Aethylester der Camphersäure, sowie die

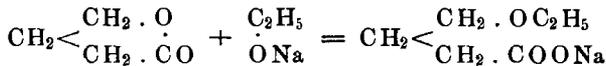
1) Seite 386 oben. 2) Journ. f. prakt. Chem. 2, 46, 566.

3) Diese Berichte 24, 584.

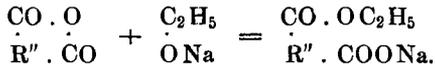
4) Das entsprechende Derivat aus Chlordioxychinon haben wir früher (l. c.) beschrieben.

sauren Phtalsäureester erhalten. Uebrigens stimmen die neuen Angaben der Herren Brühl und Braunschweig über die Methylester der Camphersäure mit den meinigen (a. a. O.) sehr befriedigend überein.

Obwohl es kaum einem Zweifel mehr unterliegt, dass die Camphersäure eine echte zweibasische Säure ist, scheint mir doch die theoretische Bedeutung obiger Darstellungsweise nicht so entscheidend zu sein, wie die genannten Herren sich vorstellen. Sie sagen (a. a. O., S. 289) »Die im Vorstehenden mitgetheilte Synthese der Orthoester liefert zugleich ein neues und ein gewichtiges Argument zu Gunsten der Auffassung der Camphersäure als Bicarbonsäure . . . Wenn die Camphersäure, nach der Anschauung des Hrn. Friedel, eine Keto-oxymonocarbonsäure wäre, so würde das Camphersäureanhydrid ein Lacton darstellen. Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkohol Ester liefern, ist bisher noch nicht beobachtet worden.« Von Fittig und Ström<sup>1)</sup> ist aber gezeigt worden, dass bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf das Butyrolacton, das Natriumsalz der  $\gamma$ -Oxybuttersäure nach folgender Gleichung in verhältnissmässig grosser Menge entsteht:

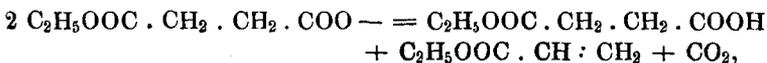


ganz analog der Bildung eines Estersalzes aus dem Anhydrid einer Bicarbonsäure:



Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass durch Erhitzen des Lactons auf genügend hohe Temperatur mit Alkohol eine ähnliche Sprengung des Lactonringes stattfinden würde.

Ich möchte auch diese Gelegenheit benutzen, um ein Missverständniss in demselben Hefte dieser Berichte aufzuklären. In dem Referat (S. 95) über eine kurze Notiz, betreffend die elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren, welche von Hrn. Prof. Crum Brown und mir ausgeführt wurde, kommt folgende Gleichung vor:



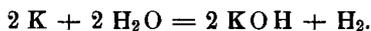
welche die Bildung des Acrylsäureesters aus Kaliumäthylsuccinat bei der Elektrolyse darstellt.

Der Referent fügt dann die Bemerkung hinzu »(die Umsetzungsgleichung deckt sich in dieser Darstellung nicht mit dem Vorgange

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 267, 200.

und erscheint unklar, weil bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes durch secundäre Wirkung Wasserstoff frei werden muss)«.

Es ist ja aus der Gleichung selbst ersichtlich, dass sie nur für den Vorgang an der Anode aufgestellt ist, denn sie stellt die Zersetzungsweise des Anions,  $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ , und nicht die des ganzen Salzes dar. Die Entstehung von Wasserstoff erfolgt nach der entsprechenden Kathodengleichung:



Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Annalen d. Chem.

London. University College. Chemisches Laboratorium.

#### 119. August Blank: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die $\alpha$ -Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 10. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es gilt für erwiesen, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole keine Combination eintritt, wenn in dem Phenol die Parastellung sowie beide Orthostellungen besetzt sind. Eine Ausnahme von dieser Regel schien die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure (OH : COOH : COOH : CH<sub>3</sub> = 1 : 2 : 4 : 6) zu machen, da diese Säure, wie aus dem kürzlich erschienenen französischen Patente No. 221370 hervorgeht, leicht und glatt mit Diazoverbindungen reagirt. Nach den Angaben dieses Patentes greift die Diazogruppe in die Metastellung zur Hydroxylgruppe ein, so dass in den so erhaltenen Azoverbindungen die ersten Vertreter der neuen Gruppe der Metaoxyazokörper vorliegen würden.

Nun hat sich in einer Reihe von Fällen herausgestellt, dass Diazoverbindungen auf solche Phenole, in denen Ortho- oder Parastellung durch Carboxylgruppen besetzt sind, derart einwirken, dass die den Eintritt der Diazogruppe hindernde Carboxylgruppe eliminiert wird. So giebt die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 157° beim Kombiniren mit Diazoverbindungen die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthols<sup>1)</sup>, die  $\alpha$ -Naphtholcarbonsulfosäure (OH : COOH : SO<sub>3</sub>H = 1 : 2 : 4) dieselben Farbstoffe wie die  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure 1 : 4<sup>2)</sup>. Noch auffallender ist das Verhalten der *p*-Oxybenzoësäure, die mit Diazobenzolchlorid u. s. w. die Azoderivate des Phenols unter Abspaltung der

<sup>1)</sup> Nietzki und Guiterman, diese Berichte 20, 1274.

<sup>2)</sup> K. König, diese Berichte 23, 809.