

ließ so über Nacht stehen. Danach war das Oxim mit brauner Farbe in Lösung gegangen. Nunmehr goß ich die Lösung in eiskaltes Wasser und zwar zur Verhütung von Zersetzung in kleinen Portionen unter ständiger Kühlung, so daß die Temperatur niemals über 20° stieg. In rötlichen Blättern schied sich eine Verbindung ab, die abgesaugt und ausgewaschen wurde. Aus der Mutterlauge konnte ich nichts mehr erhalten, da dieselbe sowohl beim Eindampfen als auch beim Eindunsten in der Kälte im Vakuum sich zersetzte. Die 1.3—1.5 g Rohprodukt lieferten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durchschnittlich 1 g reinen Körpers. Derselbe erwies sich nach Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Verbrennungsergebnissen als Homophthalamidsäure:

0.1834 g Sbst.: 0.4087 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1891 g Sbst.: 13.4 ccm N (25°, 753 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.58, » 5.36, » 7.83.

Schon Gabriel hatte aus dem doppelten Schmelzpunkt der Amidsäure geschlossen, daß sie beim Erhitzen in Homophthalimid überginge<sup>1)</sup> und auch letzteres in die Amidsäure zurückverwandelt. Mir gelang es, die Amidsäure durch Sublimation oberhalb 200° im Vakuum von 17 mm bei geringer Verkohlung in das Imid vom Schmp. 223° überzuführen.

Zum Schlusse danke ich Hrn. Prof. Hantzsch aufrichtig für die Anregung zur vorliegenden und zur vorhergehenden Arbeit und die bereitwillige Unterstützung während deren Ausführung.

Leipzig, I. Chem. Laboratorium der Universität.

### 35. A. Hantzsch und O. Denstorff: Berichtigung zu F. Feists Mitteilung über Pyron-hydroperbromide.

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

Unsere Abhandlung über die Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen<sup>2)</sup> hat Hr. Feist<sup>3)</sup> kürzlich in recht ausführlicher Weise dahin berichtigen zu sollen geglaubt, daß das Wesentliche über die Bildung von Hydroperhaloiden speziell der  $\gamma$ -Pyrone schon durch seine früher mit H. Baum publizierte Mitteilung<sup>4)</sup> bekannt sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2504 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 349, 1—44.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 3659 [1906].

<sup>4)</sup> Über Bromderivate der  $\gamma$ -Pyrone usw., diese Berichte 38, 3562 [1905].

Tatsächlich ist daselbst allerdings eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung eines Monobromdimethylpyron-hydrotribromids von der Formel  $(C_7H_7BrO_2)_2HBr_3$  beschrieben worden, jedoch mit der ausdrücklichen Erklärung: »Die genaue Zusammensetzung des Produktes ist nicht scharf bestimmbar, da es wohl die (Hydro-)Perbromide des Monobrom- und des Dibromdimethylpyrons enthält und an sich nicht stabil ist.« Ein entsprechendes Hydrotribromid des Dibromdimethylpyrons haben Feist und Baum (wohl zufolge der noch größeren Unbeständigkeit des Körpers) überhaupt nicht zu isolieren vermocht. Dagegen ist das von uns isolierte Dimethylpyron-hydrotribromid,  $(C_7H_8O_2)_2HBr_3$ , ein wohl definiertes, stabiles, umkrystallisierbares Salz, so daß wir jedenfalls das erste reine Hydrotribromid eines Pyrons dargestellt haben.

Zudem haben wir in unserer Arbeit viel allgemeinere Ziele verfolgt als Hr. Feist. Wir haben vor allem auch zahlreiche andere, neu dargestellte Perhaloide sowie Hydroperhaloide von Sauerstoffverbindungen genauer studiert, um ihre Konstitution als Sauerstoff-Anlagerungsprodukte aufzuklären und durch den Nachweis der Existenz eines braunen Dimethylpyron-jodids direkte Stützen für die Natur der braunen Jodlösungen als Molekularverbindungen zwischen Jod und dem betr. Medium zu erbringen. Es dürfte demnach wohl für jeden objektiven Beurteiler erklärlich und entschuldbar sein, wenn wir auf die für unsere Arbeitsrichtung nebensächliche Mitteilung von Feist und Baum nicht Bezug genommen haben.

Hiermit erledigt sich Punkt I der jüngsten Bemerkungen des Hrn. Feist (l. c., S. 3660).

Der Punkt II (S. 3661) ist uns einfach unverständlich und mindestens gegenstandslos. »Daß neben der Addition von Halogen . . . auch Substitution erfolgt, und letztere zu Kernsubstitutionsprodukten führt«, ist auch ohne Hrn. Feists Pyronarbeiten so allgemein bekannt, daß derartiges weder erwähnt noch gar zitiert zu werden braucht. Vor allem aber handelt es sich in dem von Hrn. Feist kritisierten Falle des Diäthoxydinaphthostilbentetrabromids gar nicht um die ganz unwichtige Art seiner Zersetzung, sondern um die viel bedeutendere Tatsache, daß das Brom von diesem sauerstoffhaltigen Stilbenderivat nicht an die Äthylenbindung atomistisch zu einem farblosen Äthylen-dibromid, sondern zunächst als Molekül (und zwar wahrscheinlich vermittelt des Sauerstoffs von den Äthoxylgruppen) zu einem schwarzen Molekular-Anlagerungsprodukt addiert wird. Punkt II zeigt also nur, daß Hr. Feist für die Übertragung einer allbekannten Tatsache auf sein Spezialgebiet eine Priorität für sich reklamiert, die ihm gar nicht bestritten worden ist; zweitens aber durch die Art seiner Reklamation, daß er das prinzipiell Neue bei unserer Ent-

deckung überhaupt nicht erfaßt zu haben scheint und jedenfalls übersehen hat.

Der Punkt III von Hrn. Feists Behauptungen ist direkt unrichtig. Nach seiner Ansicht sei »schon längst von ihm und Baum widerlegt, was Hantzsch und Denstorff als allgemein gültig behaupten«; nämlich die Tatsache, daß »Je mehr aber die positive Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe abnimmt, um so mehr auch die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperhaloiden zurücktritt.« Tatsächlich sind aber, wie eingangs entwickelt ist, auch die Hydrotribromide des Dimethylpyrons und dessen Bromderivate um so leichter zersetzlich, d. i. sie verlieren um so leichter ihren Perbromwasserstoff, je mehr Bromatome in den Pyronring eingetreten sind. Es ist also die in der Reihenfolge: Dimethylpyron — Monobromdimethylpyron — Dibromdimethylpyron zunehmende Zersetzlichkeit dieser Hydrotribromide nur ein anderer Ausdruck, ja geradezu ein Maßstab, dafür, daß mit Abnahme der positiven Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperbromiden abnimmt, also deren Existenzgebiet sich verkleinert — ohne daß es natürlich völlig auf Null zu sinken braucht.

Hierdurch wird also derselbe Satz, den Hr. Feist berichtigen will, aufs neue bestätigt.

### 36. Louis Henry: Bemerkungen zur Reaktion von Phosphorpentabromid auf Phenoläther.

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

In Heft Nr. 16 der vorjährigen »Berichte«<sup>1)</sup>, das ich am 12. Dezember erhalten habe, befindet sich eine Mitteilung der HH. Autenrieth und Mühlingshaus betitelt: Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid auf Phenoläther.

Aus dieser Abhandlung möchte ich folgende Zeilen wiederholen:

»Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid wirken auf Phenolalkyläther entweder schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade ein, indem unter reichlicher Entwicklung von Halogenwasserstoff neben Phosphortribromid bzw. Phosphortrichlorid im Benzolkern bromierte bzw. chlorierte Phenoläther entstehen. Die Reaktion verläuft hierbei ausschließlich im Sinne der folgenden Gleichung:



<sup>1)</sup> S. 4098—4106.