

lichte die Spaltbarkeit der Substanz nach 4 Ebenen eine sichere Bestimmung des Systems und der a-Achse.

Die Substanz ist rhombisch.  $a : b : c = 0.5635 : 1 : \text{ca. } 1.7$ .

Die Kombination der Krystalle ist übereinstimmend m {110}, b {010}, c {001}; ein einziges Mal wurde eine sehr schlecht ausgebildete Fläche eines Brachydomas {011} beobachtet. Die Krystalle sind selten prismatisch (pseudo-hexagonal) entwickelt, meist sind sie rechtwinklig umgrenzte Tafeln nach einem Flächenpaar von m oder nach b.

$$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 58^\circ 48'$$

$$(011) : (010) = \text{ca. } 30^\circ.$$

Die pseudo-hexagonale Struktur der Krystalle beweist die fast gleich vollkommen vorhandene Spaltbarkeit nach m, a und c.

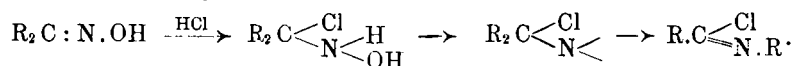
Die Ebene der optischen Achsen ist b {010}; die spitze Bisectrix ist parallel der kristallographischen a-Achse.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

### 317. P. J. Montagne: Über die Beckmannsche Umlagerung.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Im vorigen Jahre hat sich Schröter<sup>1)</sup> der Stieglitzschen Auffassung der Beckmannschen Umlagerung angeschlossen, und dabei folgende Formulierung angegeben: zuerst würde Salzsäure addiert und nachher Wasser abgespalten, darauf fände dann die Umlagerung statt, also:



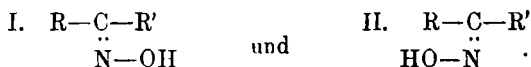
Die Ursache der Umlagerung wäre demnach zu finden in dem Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoff, dessen Valenzausgleichsbestreben die eigentliche Umlagerung veranlasse.

Schröter sucht nun diese Vorstellung zu beweisen, nicht etwa durch Isolierung des hypothetischen Zwischenprodukts, sondern indem er darauf hinweist, daß bei den Diaziden Ähnliches stattfindet. Der Beweis beruht also ausschließlich auf Analogie. Vor kurzem<sup>2)</sup> wies in diesen Berichten Stieglitz von neuem auf diese Vorstellung hin, und drückt die Ansicht aus, daß von Schröter wertvolle bestätigende Resultate erhalten worden seien.

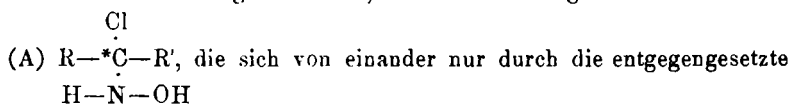
Ich meinerseits möchte meine Bedenken gegen die Stieglitz-Schrötersche Vorstellung kundgeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2336 [1909]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 43, 784 [1910].

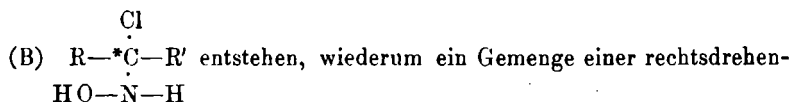
Die Ketoxime kommen, wenn die an Kohlenstoff gebundenen Gruppen verschieden sind, in zwei Konfigurationsformen vor:



Wird nun an diese zwei Verbindungen Salzsäure addiert, so können gebildet werden: aus I., je nachdem die Addition an einer oder der anderen Bindung stattfindet, zwei Verbindungen von der Form:



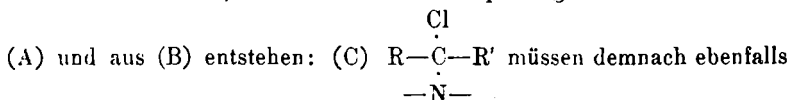
Anordnung um das asymmetrische Kohlenstoffatom \*C unterscheiden, also ein Gemenge einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modifikation sind. Aus II. können ebenfalls zwei Produkte von der Form



den und einer linksdrehenden Modifikation.

Die beiden Stereoisomeren (A) aber sind vollkommen identisch mit den beiden Stereoisomeren (B); aus I. und II. entstehen also vollständig gleiche Produkte; folglich ist nach der Addition von Salzsäure an I. und an II. der anfängliche Unterschied der beiden Stereoisomeren aufgehoben.

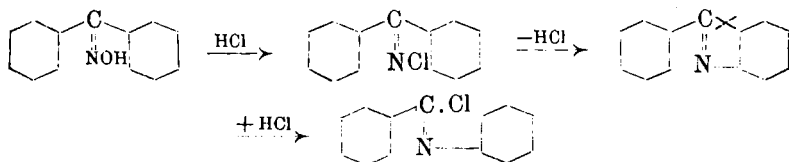
Die Produkte, welche durch Abspaltung von Wasser aus



vollkommen identisch sein; alles, was weiter aus diesem Produkt (C) hervorgeht, muß, ungeachtet ob von I. oder II. ausgegangen war, zu eben demselben Produkt oder denselben Produkten führen.

Wenn nun wirklich die Beckmannsche Umlagerung so stattfinden sollte, daß ein Additionsprodukt der Form (A) und daraus ein ungesättigtes Molekül der Form (C) entsteht, so muß aus I. und aus II. dasselbe Produkt (resp. dieselben Produkte) entstehen. Weil dies nun bekanntlich nicht der Fall ist, so läßt sich daraus mit Gewißheit schließen, daß bei der Beckmannschen Umlagerung (A) und (C) nicht Zwischenprodukte sein können; oder: daß die Stieglitz-Schrötersche Deutung der Beckmannschen Umlagerung unrichtig ist. Das »Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoffatom« kann daher nicht Ursache der Beckmannschen Umlagerung sein.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, gleichzeitig auf die Unrichtigkeit der Erklärung von Wallach<sup>1)</sup> aufmerksam zu machen, umso mehr, weil diese Vorstellung von Schmidt in Weyls »Methoden der org. Chem.« (II, 445) übernommen worden ist. Wallach glaubt die Beckmannsche Umlagerung auf eine normal verlaufende Reaktion zurückführen zu können durch die Annahme einer Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff. Er gibt folgendes Schema:



Wie ersichtlich, muß hier nach der Umlagerung der Benzolkern mit einem anderen Kohlenstoffatom gebunden sein, als vorher. Ich habe aber seinerzeit<sup>2)</sup> aus Dittrichs und eigenen Untersuchungen die Folgerung gezogen, daß (im Einklang mit allen bisher untersuchten Fällen) der Benzolkern nach und vor der Umlagerung mit demselben Kohlenstoffatom gebunden ist. Hieraus folgt, daß auch die Wallachsche Deutung der Beckmannschen Umlagerung unrichtig ist.

(Wallach gibt ein analoges Schema für die aliphatischen Ketoxime; ein direkter Beweis für dessen Unrichtigkeit ist auf diesem Wege nicht zu erbringen; die bei den aromatischen Ketoximen erhaltenen Resultate machen diese Vorstellung jedoch sehr unwahrscheinlich).

Leiden, Juni 1910.

### 318. M. Nierenstein: Über Tetrahydro-ellagsäure.

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie schon früher in diesen »Berichten« ausgeführt<sup>3)</sup> wurde, ist die Erforschung der in Wasser und Alkohol löslichen Derivate der Ellagsäure für die Chemie der Pyrogallol-Gerbstoffe von großer Bedeutung. Als solch lösliche Produkte haben Oser und Böker<sup>4)</sup> die Tetrahydroellagsäure, die mit der Hydrorufigallussäure von Oser und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **346**, 273 [1906].

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 376 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 1267 [1910].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **18**, 684 [1879].