

finden sich einige Beispiele in unseren Analysen. Poly-Aluminiumhydroxyd B geht beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak in das wasserärmere A über. Das Hydrogel C aber, das infolge seines höheren Wassergehaltes bei derselben Teilchengröße sicher einen höheren Dampfdruck als B hat, erfährt durch die Temperatur-Erhöhung bei derselben Operation eine solche Steigerung seiner Ordnungsgeschwindigkeit, daß es, anstatt zu zerfallen, sich zu größeren Aggregaten mineralisiert. Bei der Monozinnsäure verrät sich das beschleunigte Teilchenwachstum an der auffallenden Löslichkeitsverminderung der oberhalb 20° getrockneten Präparate, ferner daran, daß sie in die Verbindung $4 \text{ Sn(OH)}_4 - 3 \text{ H}_2\text{O}$ erst bei 56° übergeht, während die feiner dispers gebliebene a_1' -Zinnsäure diese Zusammensetzung schon bei 30° erreicht. Im Gebiet zwischen 20° und 56° scheinen sich bei der Monozinnsäure-Trocknung Zerfall und Teilchenwachstum so sehr die Wage zu halten, daß kleine und unkontrollierbare Variationen der Aceton-Trocknung schon erhebliche Schwankungen der Wassergehalte bedingen.

Für die Untersuchung der Hydrogele ist es wichtig, daß diese Erfahrungen aus den Wassergehalt-Temperatur-Kurven die Anwendung der beiden anderen gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für Hydrate ausschließen. Sowohl die Bestimmung der Dampfdruck-Konstanz in Zerfallsgebieten, wie die Messung der Zerfallsgeschwindigkeit nach W. Ramsay haben die gleichartige Bindung aller Massenteilchen zur Voraussetzung, die wohl für Krystalle, nicht aber für Hydrogele zutrifft.

298. Gustav Heller: Über die Reduktionsprodukte des *o*-Nitro-mandelsäurenitrils.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

A. Reißert und Hessert¹⁾ kommen zu dem Schluß, daß das aus *o*-Nitro-mandelsäurenitril durch Reduktion erhaltene Salz, welches von mir als Doppelsalz: salzsaures Hydroxylamino-mandelsäurenitril + salzsaures Dihydroxylamino-mandelsäurenitril + H_2O aufgefaßt wurde, als salzsaures Hydroxylamino-mandelsäureamid anzusprechen sei. Es ist nach meiner Ansicht als Vorstufe der Azoxyverbindung zu betrachten, deren Bildung unter Wasserabspaltung aus unbekanntem Gründen nicht erfolgt. Die Hydroxylaminoverbindung allein dürfte dagegen wenig Beständigkeit besitzen, da das unter gleichen Bedingungen aus *o*-Nitro-benzamid entstehende Hydroxylamino-benzamid in eine ringförmige Substanz, Benzisoxazol²⁾ übergeht.

Daß sich die Umsetzung des salzsauren Salzes mit Wasser in der Wärme bei Zugabe eines Oxydationsmittels etwas verschieben läßt, ist nicht auffällig. Das Wesentliche hierbei ist, daß die Menge des Anthroxanamids, als welches nach den genannten Autoren *o*-Nitroso-mandelsäurenitril aufzufassen ist, nicht über die bei Annahme der Dihydroxylamin-Komponente zu erwartende hinausgeht. (Das Mehr von 0.14 g dürfte wohl nur auf Verunreinigung beruhen.) Es scheint also eine Neigung zur Abgabe von Sauerstoff bei der Dihydroxylamin-Verbindung vorhanden zu sein, so daß in einigen Fällen die Ausbeute an dem entsprechenden Derivat zurückbleibt oder, wie bei der Bildung des Isatin-imids, ganz wegfällt. Berücksichtigt man ferner, daß bei allen Umsetzungen weitgehende Umänderungen im Molekül und deshalb weniger glatte Umsetzungen stattfinden, so wird der Rückschluß auf das Vorhandensein einer sauerstoff-reicheren Komponente nicht zu

¹⁾ B. 57, 964 [1924]. ²⁾ B. 43, 1908 [1910].

umgehen sein. Eine Bildung der *N*-Oxy-isatin-Derivate durch innere Oxidation und Reduktion ist auch nicht wahrscheinlich, da ein nebenbei auftretendes Reduktionsprodukt nicht beobachtet worden ist. Im einzigen Falle, nämlich bei der Einwirkung von Alkali auf das Doppelsalz, bei welchem Dioxindol erhalten wurde, verläuft die Reaktion so uneinheitlich, daß nichts Bestimmtes gefolgert werden kann.

Ich möchte noch folgenden Versuch anführen, der von Georg Reichardt ausgeführt worden ist: 5 g salzsaures Salz wurden in die 30-fache Menge absol. Alkohols eingetragen und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann im verschlossenen Gefäß auf 50° 1½ Stde. erwärmt. Nach 24 Stdn. wurde von nicht angegriffenem Salz abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es schieden sich allmählich farblose Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin als Anthroxansäure-äthylester³⁾ erwiesen. Schmp. 64°. Ber. N 7.33, gef. 7.33. Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator krystallisierte zunächst Anthroxansäure-amid aus und bei weiterem Eindunsten unreines Isatin. Hier scheint also die Reaktion über den Imidoäther⁴⁾ verlaufen zu sein, und es wird durch diesen Versuch somit die Bestätigung der Nitril- als auch der Dihydroxylamingruppe beigebracht.

Es erscheint mir daher richtiger, an der von mir angenommenen Formel des salzsauren Salzes festzuhalten, wobei eine Annäherung an die Auffassung von Reißert und Hessert nur insofern möglich ist, als unter Berücksichtigung eines früheren Versuches⁵⁾ die eine Komponente Hydroxylamino-mandelsäureamid, die andere Dihydroxylamino-mandelsäurenitril sein könnte.

299. Hermann O. L. Fischer und Carl Taube: Über Dioxy-aceton (II) und eine neue Darstellung von Methyl-glyoxal.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1924.)

Vor kurzem¹⁾ konnten Mildbrand und der eine von uns zeigen, daß man das Dioxy-aceton in analysenreiner, monomolekularer Form leicht durch Hochvakuum-Destillation des dimolekularen Dioxy-acetons von Bertrand darstellen kann. Wir haben, von diesem reinen Präparat ausgehend, eine Reihe von neuen Derivaten hergestellt, nämlich sein Methyl-cycloacetal, die Acetyl- und Toluolsulfoverbindung des Äthyl-cycloacetals, das Benzhydrazon²⁾ und *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Dioxy-acetons und das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Diacetyl-dioxyacetons.

Weiter haben wir unsere reine Triose, die nach der Destillation und dem Umkrystallisieren aus Alkohol kaum Hexosen enthalten kann, der Gärung mit verschiedenen Hefesorten unterworfen. Gewöhnliche Bäckerhefe und eine vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin bezogene untergärige Bierhefe blieben ohne Wirkung, dagegen haben wir mit frischer untergäriger Bierhefe der Schultheiß-Patzenhofer-Brauerei in Berlin eine

³⁾ B. 44, 2421 [1911].

⁴⁾ Die gleichzeitige Bildung von Säureamid bei dieser Reaktion ist wiederholt beobachtet worden; vergl. B. 39, 2337 [1906], 44, 2898 [1911].

⁵⁾ B. 41, 376 [1908].

¹⁾ B. 57, 707 [1924]. ²⁾ vergl. Pinkus, B. 31, 35 [1898].