

Während es beim Uebergange der Ortho- in die Para-Phenolsulfonsäure nicht zu entscheiden ist, ob die Hydroxyl- oder die Sulfongruppe die Verschiebung erleidet, ist bei dem Uebergang der einen *o*-Kresolsulfonsäure in die andere nur die Deutung möglich, dass die Sulfongruppe die wandernde ist.

Mit den entsprechenden Untersuchungen der beiden anderen Kresole bin ich noch beschäftigt.

656. H. v. Pechmann: Ueber die Spaltung der Nitrosoketone.

(Eingegangen am 1. Dezember.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Zur vorläufigen Ergänzung meiner kurzen Mitteilung über die Bildungsweise des Diacetyls und seiner Homologen¹⁾ erlaube ich mir, Folgendes nachzutragen.

Victor Meyer hat bekanntlich gezeigt, dass die Oxime durch Einwirkung von Säuren in Aldehyd oder Keton und Hydroxylamin zerlegt werden. Schramm²⁾ hat daraufhin Versuche angestellt, Nitrosoketone, speziell das Nitrosomethylaceton, einer analogen Spaltung zu unterwerfen und es gelang ihm dabei, zwar Hydroxylamin, nicht aber das erwartete zweite Spaltungsproduct, das Diacetyl, zu erhalten. Mit den Eigenschaften dieses interessanten Körpers einmal vertraut, habe ich, trotz der scheinbar zuverlässigen Angaben Schramm's, dessen Versuche wiederholt und dabei gefunden, dass die fetten Nitrosoketone beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in demselben Sinne wie die Oxime gespalten werden und dabei Hydroxylamin und Diketon liefern. Auch das Nitrosoaceton zeigt dieses Verhalten und liefert bei geeigneter Behandlung den Aldehyd der Brenztraubensäure als gelbes, flüchtiges Oel. Es ist übrigens, einer Beobachtung von Dr. M. Philip zufolge, gar nicht nöthig, das Nitrosoketon behufs seiner Umwandlung in Diketon zu isoliren. Wenn die Flüssigkeit, welche man dadurch erhält, dass man eine alkalische Lösung von Methylacetessigäther nach 24stündigem Stehen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt, mit viel Schwefelsäure der Destillation unter-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3162.

²⁾ Diese Berichte XVI, 177.

worfen wird, so resultirt ein gelbes Destillat, in welchem grosse Mengen von Diacetyl enthalten sind.

Während demnach die Nitrosoketone der Fettreihe durch einfache Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure direct in die entsprechenden Diketoverbindungen verwandelt werden können, gelingt es den bis jetzt vorliegenden Versuchen zufolge kaum, nach diesem Verfahren eine analoge Spaltung aromatischer Nitrosoketone zu erzielen.

Durch diese Beobachtungen über die directe Bildungsweise fetter Diketone aus Nitrosoketonen wird die in der 1. Mittheilung über das Diacetyl beschriebene Darstellungsmethode dieser Verbindung, welche auf der successiven Anwendung von Bisulfit und Schwefelsäure beruht, vorläufig nicht modificirt, da letzteres Verfahren bis jetzt immer die besten Ausbeuten an reinem Doppelketon geliefert hat.

Zum Schluss soll nicht unerwähnt bleiben, dass eine von der vorstehenden gänzlich verschiedene Bildungsweise des Diacetyls vor kurzer Zeit anscheinend von Fittig und Daimler¹⁾ beobachtet wurde, indem das von denselben aus der Ketipinsäure durch trockne Destillation gewonnene Spaltungsproduct wohl nichts anderes als Diacetyl war.

657. Richard Anschütz: Ueber die Bildung von Anilsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. December.)

Die seither wenig untersuchten Anilsäuren zweibasischer Säuren haben durch die Entdeckung des Uebergangs von Maleinanil in Fumar-anilsäure eine neue Bedeutung gewonnen. Die neuerdings von mir aufgefundene Bildungsweise von Anilsäuren zweibasischer Säuren besteht in der directen Vereinigung der in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten Anhydride zweibasischer Säuren mit der äquimolecularen Menge Anilin. Meist wurden Anhydrid und Anilin in trockenem Aether gelöst und die Lösungen vermischt, in vielen Fällen scheidet sich die Anilsäure nach einiger Zeit fast vollständig ab; ebenso wie Anilin reagiren anscheinend andere primäre und secundäre Amine. Im hiesigen chemischen Institut wird diese einfache Reaction zur Zeit auf ihre mögliche Verallgemeinerung hin geprüft.

¹⁾ Diese Berichte XX, 203.