

Das tertiäre Butylchlorid gab nach 3 Stunden ein Oel, welches im weitaus grössten Theil den Siedepunkt 145—150° zeigte.

Die Vor- und Nachfractionen bestanden nur aus wenigen Tropfen. Das erwartete Isobutylenbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ hat den Siedepunkt 148°.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.06.

Gef. » 74.11.

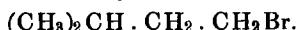
Das Bromsilber enthielt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.

Gef. » 57.8.

Isoamylchlorid (Sdp. 99—100°) wurde $3\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Das gereinigte Oel siedet zu ungefähr $\frac{1}{3}$ bei 120°. Von da stieg das Thermometer regelmässig, es gingen aber nur Zersetzungspoducte über.

Der Siedepunkt 120° entspricht dem Isoamylmonobromide



Analyse: Ber. Procente: Br 52.96.

Gef. » 53.10.

Im Wasserstoffstrom reducirt ergab das Bromsilber:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.

Gef. » 57.77.

Ein Dibromid wurde in diesem Falle nicht erhalten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

243. Frank H. Thorp: Ueber das Verhalten der *o*-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Oxime ortho-substituirter Benzophenone, mit welcher ich auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer seit längerer Zeit beschäftigt bin, habe ich auch die *o*-Benzoylbenzoësäure auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft und dabei ein unerwartetes Resultat erhalten.

Beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit 3 Mol. salzaurem Hydroxylamin und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 130° während 8 Stunden wurde ein Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 191—193° schmolz. Nach dem Sublimiren und nochmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig bildet er schöne, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°.

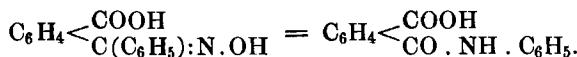
Dieser Körper ist unlöslich in Alkalien und Wasser und lieferte beim Erhitzen während 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° mit concentrirter Salzsäure *o*-Phtalsäure und salzaures Anilin.

Analyse: Ber. für C₁₄H₉O₂N

Procente: C 75.33, H 4.03, N 6.28.
Gef. « « 74.98, « 4.17, « 6.40.

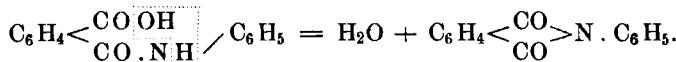
Die nahe liegende Vermuthung, der Körper sei Anthrachinonmonoxim, erwies sich als nicht haltbar, weil das von H. Goldschmidt¹⁾ beschriebene Anthrachinonmonoxim mit diesem Körper durchaus nicht übereinstimmt.

Dagegen stimmt der Körper in Eigenschaften und Zusammensetzung mit Phtalanil überein. Die Erklärung dieses Resultates ist darin zu suchen, dass das zunächst gebildete Benzoylbenzoësäureoxim bei der hohen Temperatur und Gegenwart von Salzsäure durch die Beckmann'sche Umlagerung nach der folgenden Gleichung umgewandelt ist.



So entsteht zunächst Phtalanilsäure, und damit stimmen auch die Eigenschaften der zuerst erhaltenen Substanz, welche bei 191 bis 193° schmolz, überein.

Dann ist beim Sublimiren ein Molekül Wasser abgespalten worden und Phtalanil hat sich gebildet nach der Gleichung:



Phtalanil schmilzt bei 203°, bildet aus Eisessig krystallisiert schöne Nadeln, ist unlöslich in Alkalien, Wasser u. s. w. und sublimirt leicht²⁾.

Das Oxim, C₆H₅.C(NOH).C₆H₄.COOH.

Benzoylbenzoësäure scheint mit Hydroxylamin in der Kälte sehr schwer zu reagiren, und erst nach sieben Wochen langem Stehen und schliesslichem einstündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade in wässriger alkoholischer Lösung wurde das Oxim gebildet. Ich verwandte dazu, nach der Auwers'schen Vorschrift, 3 Mol. salzsaurer Hydroxylamin und 9 Mol. Kali. Das gleiche Oxim erhält man mit Leichtigkeit, wenn man die Säure einige Zeit ohne Alkohol in stark alkalischer Lösung mit Hydroxylamin kocht.

Nach Verdünnung der Lösung und schwachem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel das Oxim aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, sehr hübsche Nadeln bildete, die bei 159—160° schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2179.

²⁾ Loment, Gerhardt, J. 1847/48, 605.

Döbner, Ann. d. Chem. 210, 267.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₁O₃N.

Proc.: N 5.81.

Gefunden » » 6.10.

Das Oxim ist sehr leicht löslich in Alkalien und fällt mit Säuren unverändert wieder aus. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, aber sehr leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 130° wurden daraus o-Phtalsäure und salzsaures Anilin erhalten. Hier ist wieder die oben beschriebene Umlagerung eingetreten, doch, weil wir diesmal Wasser statt Alkohol haben, ist die Reaction weiter gegangen und wurde die Phtalanilsäure in Phtalsäure und Anilin zerlegt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

244. Th. Curtius: Azoömid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 8. Mai.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

Bequem und ungefährlich kann man eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure darstellen — ein Versuch, welcher namentlich zu Vorlesungszwecken vor den Augen des Publikums geeignet erscheint —, indem man die »Rothen Gase« aus Salpetersäure und Arsentrioxyd in eine eiskalte, verdünnte wässrige Hydrazinhydratlösung so lange einleitet, bis anhaltende Gasentwicklung (Zersetzung der gebildeten Substanz) beginnt. Noch mehr empfiehlt sich, die »Rothen Dämpfe« zuerst auf Eisstückchen zu condensiren, und dann die blaue Flüssigkeit nach und nach bis zum Eintritt der Gasentwicklung in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einzutragen.

245. Th. Curtius: Ueber Hippurylphenylbuzulen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Mai.)

Primäre Amine, namentlich Anilin, vereinigen sich leicht mit Diazobenzol zu Diazoamidoverbindungen. Primäre Hydrazine sollten dem entsprechend im Sinne der Gleichung:

