Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von A. Hantzsch.

Die vorangehende Abhandlung dürfte darum vielleicht einiges Interesse verdienen, weil sich aus manchen in derselben enthaltenen Thatsachen neue Gesichtspunkte für die Erklärung zweier bisher ziemlich unverständlichen Processe von allgemeinerer Bedeutung auffinden lassen. Zuerst für das häufig beobachtete Auftreten von Blausäure bei der Oxydation organischer Verbindungen durch Salpetersäure. Bedenkt man, daß der Oximidoessigäther gewissermaßen als ein intermediäres Product der Oxydation des Acetessigäthers durch Salpetersäure betrachtet werden kann, so liegt es nahe anzunehmen, daß auch complicirtere organische Verbindungen bei der Einwirkung dieser Säure, nach vorangegangener partieller Oxydation, durch die salpetrige Säure im status nascens in ähnliche Oximidverbindungen übergehen werden. Und wie der Oximidoessigäther ganz analog dem schon früher beobachteten Zerfall der Isonitrosomalonsäure*) sich unter Umständen leicht in Kohlensäure, Blausäure und Wasser zersetzt, so werden auch diese complicirteren Oximidkörper, entsprechend der mit dem Eintritt von Sauerstoff ganz allgemein steigenden Zersetzlichkeit kohlenstoffhaltiger Molecule, bei weiterer Oxydation endlich zerfallen und dann natürlich so, daß die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome als Kohlendioxyd, die mit Oximid verbundenen als Oximidomethan sich lösen. Letzterer Körper zerfällt endlich spontan in Wasser und Cyanwasserstoff. So erklärt sich die Entstehung der Blausäure ungezwungen als die Folge eines freiwilligen Zerfalls von intermediär gebildeten Isonitrosoverbindungen.

*) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 608.

Eine andere durch die Elemente des Wassers erfolgende Zersetzung der Oximidkörper, welche sich unter Abscheidung von Hydroxylamin und Ersatz des Oximids durch Sauerstoff vollzieht, dürfte andererseits überall da eine wesentliche Rolle spielen, wo man scheinbare Ausnahmen von der Gesetzmäßigkeit der Oxydation organischer Verbindungen beobachtet. Fast überall wächst die Affinität des Kohlenstoffs zu Sauerstoff in dem Maße, als ersterer sich bereits mit letzterem gesättigt hat; dem entsprechend tritt bekanntlich bei der Oxydation einer mehrere mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung der Sauerstoff stets an dasjenige Atom, welches den meisten Sauerstoff gebunden hat und greift nicht eher ein zweites an, als bis er alle übrigen mit dem ersten verbundenen Elemente verdrängt hat. Bisweilen aber, und, wie es scheint, nur wenn die Oxydation durch Salpetersäure bewirkt wird, ändern sich diese Verhältnisse; so bei der des Aethylalkohols. Denn hierbei entstehen nicht nur, gemäß der Regel, successive Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure und endlich Oxalsäure, sondern stets auch noch Glyoxal: $\text{CHO}-\text{CHO}$. Wollte man dessen Bildung, wie bisher, durch einfache Oxydation erklären, so befände man sich nicht nur im Widerspruch mit der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit, sondern es wäre außerdem nicht erklärlich, warum dann nicht auch Glycol und Glycolaldehyd entstehen, deren Auftreten doch nie beobachtet werden konnte. Sehr einfach und in Uebereinstimmung mit der Oxydationsregel und der Abwesenheit der letzterwähnten Körper erscheint indess die Bildung des Glyoxals durch die Annahme, daß die bei der Oxydation des Alkohols zu Aldehyd auftretende salpetrige Säure aus letzteren Oximidoaldehyd bildet und daß dieser dann sofort in Glyoxal und Hydroxylamin zerfällt: $\text{CHN}(\text{OH})-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$. Wenn der Nachweis des letzteren in dem Oxydationsgemische nicht gelungen ist, so

hat dieß zweifellos seinen Grund darin, daß es in der stark oxydirend wirkenden Flüssigkeit rasch zerstört wird. Steht dem gegenüber doch die Thatsache, daß in anderen Fällen, so bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Acetessigäther, der Stickstoff der ersteren wenigstens unter Umständen in Hydroxylamin übergeht. Jedesfalls dürften solche scheinbar abnorme Oxydationen vorläufig auf diese Weise ihre natürlichste Erklärung finden.

Ueber substituirte Benzoësäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol;

von *H. Hubner*.

Erster Theil.

(Eingelaufen den 27. September 1883.)

Im ersten Abschnitt dieser Untersuchung wird die Entstehung der Dimetanitrobenzoësäure aus Monometanitrobenzoësäure und aus Paratoluidin, ferner die Bildung der Paraorthodinitrobenzoësäure aus Paranitrobenzoësäure beschrieben.

Man kann aus den beobachteten Thatsachen folgende Schlüsse ziehen: Nitrogruppen vertreten in mononitrimtem Benzol hauptsächlich Wasserstoffatome, welche zur Nitrogruppe in Metabeziehung stehen, und zwar unbekümmert um vorhandene Carboxyl-, Amido-, Methylgruppen, wenn die Metawasserstoffatome noch nicht ersetzt sind.