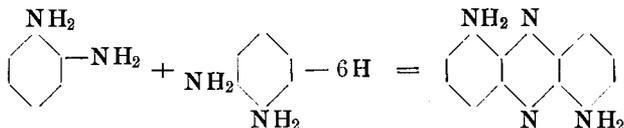


377. Fr. Kehrmann: Zur Kenntniss der Oxydation von aromatischen Orthodiaminen.

(Eingegangen am 1. August.)

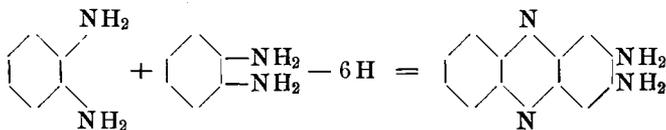
Bekanntlich haben O. Fischer und Ed. Hepp<sup>1)</sup> kürzlich nachgewiesen, dass das schon seit langem bekannte rothe Oxydationsproduct des Orthophenylendiamins durch Eisenchlorid ein Diamidophenazin vorstellt, indem es ihnen gelang, dasselbe durch Entfernung der Amidogruppen in das Phenazin von Claus und Ris überzuführen.

Fischer und Hepp stellen für die Bildung des Phenazinderivats aus Orthophenylendiamin folgendes Schema auf:



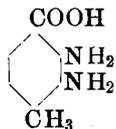
betonen jedoch ausdrücklich, dass auch ein Vorhandensein beider Amidogruppen des Diamidophenazins in einem Benzolkern nicht ausgeschlossen sei.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gerade das von Fischer und Hepp gewählte Schema weniger wahrscheinlich sei, dass vielmehr eher die Annahme gerechtfertigt wäre, bei der Oxydation würden die beiden in Parastellung zu den Amidogruppen befindlichen CH-Gruppen angegriffen, so dass die Reaction durch folgendes Schema ihren Ausdruck fände:



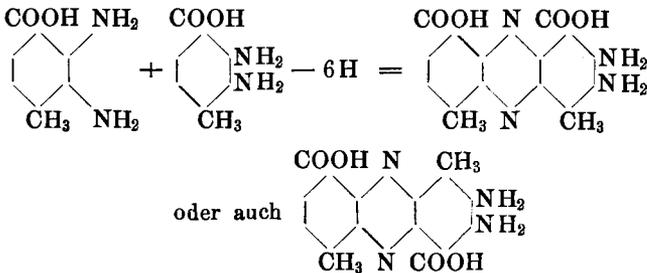
nahm ich mir vor, meine Annahme gelegentlich durch den Versuch zu stützen.

Eine solche Gelegenheit bot sich mir kürzlich durch die im hiesigen Laboratorium von Hrn. stud. Joachim ausgeführte Synthese einer Diamido-*p*-toluylsäure von der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 355.

War meine Annahme richtig, so musste diese sich zu einem Analogon des Diamidophenazins oxydiren lassen, nach dem Schema von Fischer und Hepp war dies jedoch nicht möglich. In der That gelingt die Oxydation dieser Säure, über deren Structur nach ihrer synthetischen Bildungsweise kein Zweifel möglich ist, unter genau denselben Bedingungen wie diejenigen des *o*-Phenylendiamins und führt zu einer Substanz, welche höchst wahrscheinlich ein Analogon des Diamidophenazins ist. Dieselbe kann sich dann wohl nur nach dem Schema



bilden und ist eine Diamidotolazindicarbonsäure. Die Verbindung fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur salzsauren Lösung der Amidosäure in Gestalt eines braunrothen undeutlich krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in starker Salzsäure mit blutrother, in verdünnten Alkalien mit gelbrother Farbe löslichen Niederschlags aus. Die sauren Lösungen besitzen genau die gleiche Farbe wie die entsprechenden des Diamidophenazins. Eine vollkommene Reinigung des Körpers scheiterte bis jetzt an seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Solventien, sowie an der Unmöglichkeit, die Substanz ganz aschenfrei zu erhalten. In Folge dessen ergab die Analyse nur annähernde Zahlen. Das zur Analyse benutzte Präparat war aus möglichst reiner Amidosäure unter Vermeidung eines Ueberschusses von Eisenchlorid dargestellt, in verdünnter Natronlauge gelöst, und aus dem klaren rotgelben Filtrat mit verdünnter Essigsäure ausgefällt worden. Die Verbindung scheidet sich in Gestalt eines schön blutrothen, flockigen Niederschlags aus, welcher nach gutem Auswaschen bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen wurde.

	Berechnet	Gefunden		
	für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	I.	II.	III.
C	58.89	57.54	58.01	— pCt.
H	4.29	4.80	4.74	— »
N	17.17	—	—	16.78 »

Die weitere Untersuchung des Körpers möchte ich mir vorbehalten.

Wenn nun auch vorstehend beschriebene Beobachtung noch nicht den definitiven Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht über den Vorgang bei der Oxydation des Orthophenylendiamins liefert, dient sie derselben zweifellos als starke Stütze.

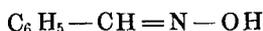
Freiburg i./B., im Juli 1889. Universitätslaboratorium.

**378. Karl Auwers und Victor Meyer:  
Ueber die Oxime des Phenanthrenchinons<sup>1)</sup>.**

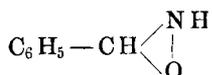
(Eingegangen am 12. Juli.)

Einleitung.

Unsere Untersuchungen über die Oxime des Benzils haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Körpern structuridentische, stereochemisch isomere Verbindungen vorliegen. Den zunächst gegen unsere Auffassung erhobenen Bedenken konnten wir im Hinblick auf die von uns experimentell festgestellten Thatsachen keine Bedeutung zuerkennen, und wir sahen uns daher nicht veranlasst, näher auf dieselben einzugehen. Anderer Natur waren dagegen die Einwände, welche auf Grund der schönen Arbeiten R. Behrend's<sup>2)</sup> über Benzylhydroxylamine und namentlich E. Beckmann's über die isomeren Benzaloxime gegen die Annahme einer stereochemischen Isomerie der Benziloxime geltend gemacht werden konnten. Die von Beckmann<sup>3)</sup> erwiesene Thatsache, dass die Isomerie der beiden Benzaloxime auf der verschiedenen Structur ihrer Oximidgruppen beruht und ihren Ausdruck in den Formeln



und



findet, erschien uns in höchstem Grade beachtenswerth; wir führten indessen sogleich nach dem Erscheinen jener Abhandlung kurz aus<sup>4)</sup>, dass die Verhältnisse bei den Benziloximen anders

<sup>1)</sup> Der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 11. Juli 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 384, 613.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 429, 514.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 564.