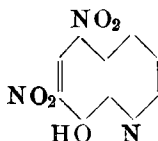


wahrscheinlich, dass die zweite Nitrogruppe das Carboxyl verdrängt hat. Da nun für die Oxychinolincarbonsäure aus einer ganzen Reihe von Analogiefällen die Orthostellung der Substituenten angenommen wird, so ist das Dinitro-*o*-Oxychinolin sehr wahrscheinlich mit folgender Formel



constituirt.

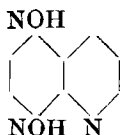
Bern, Universitätslaboratorium.

## 27. St. v. Kostanecki und M. Reicher: Ueber Chinolindioxime.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir aus den dort erwähnten Nitrosooxychinolinen die Chinolindioxime dargestellt und dieselben auf ihr Färbevermögen untersucht. Es war hierbei von besonderem Interesse, zu erfahren, wie sich das (1-4)-Chinolindioxim gegen Beizen verhalten würde.

Das Ana-Nitrosooxychinolin müsste nämlich mit Hydroxylamin ein Chinolindioxim von der Constitution



liefern. Dasselbe würde nun eine Isonitrosogruppe in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, und von einer so constituirten Verbindung liess sich erwarten, dass sie trotz der Parastellung der beiden Isonitrosogruppen gebeizte Stoffe anfärben würde.

In der vorstehenden Abhandlung ist nämlich der Versuche Nöling's und Trautmann's gedacht, wonach ein Hydroxyl in der Orthostellung zu dem Stickstoff des Chinolinmoleküls eine tinctogene Gruppe bildet. Der Eine von uns hat aber schon früher darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass man in den tinctogenen Gruppen das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1351.

Hydroxyl mit einer Isonitrosogruppe vertauschen kann, ohne dass der Farbstoff seine Fähigkeit zu färben einbüsst. Auch die Isonitrosogruppe in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkernes könnte demnach das Färbevermögen des Farbstoffes bedingen. Der Versuch hat diesen Erwartungen vollkommen entsprochen; das (1-4)-Chinolindioxim ist ein beizenziehender Farbstoff, der gebeizte Baumwolle sogar ganz bedeutend intensiver anfärbt als das isomere (3-4)-Chinolindioxim, welches die beiden Isonitrosogruppen in der Orthostellung besitzt.

(*o*-ana)-Chinolindioxim,  $C_9H_5N(NO)_2$ .

Zur Darstellung des Dioxims wird das Ana-Nitroso-*o*-oxychinolin mit Wasser zu einem Brei angerührt und eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugesetzt. Man fügt nun so viel Alkohol hinzu, dass nach einigem Kochen alles in Lösung geht, dann destilliert man den Alkohol ab und zersetzt das gebildete Chlorhydrat des (1-4)-Chinolindioxims mit Natronlauge. Hierbei wird das freie Dioxim zuerst gefällt, geht aber bei weiterem Zusatz des Natronhydrates vollständig in Lösung. Durch Essigsäure wird nun das Dioxim aus der alkalischen Lösung gefällt, wonach es getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute lässt nach diesem Verfahren nichts zu wünschen übrig. Die Analyse ergab, dass thatsächlich eine zweite Isonitrosogruppe in das Nitrosooxychinolin eingetreten ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(NO)_2$
C	57.23	57.14 pCt.
H	3.97	3.70 »
N	21.85	22.22 »

Das (1-4)-Chinolindioxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Kryställchen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, sich über  $200^0$  allmählich zersetzen, so dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht bestimmt werden kann. Es färbt Eisenbeize in mit Essigsäure angesäuertem Bade intensiv grün bis schwarz. Die Färbungen sind waschecht. Auf Kobaltbeize werden unbedeutende, bräunlichgelbe Färbungen erhalten. In Natronlauge sowie in Sodalösung ist das Dioxim mit hellgelber Farbe löslich.

(*o*-Ana)-Chinolindioximdiacetat,  $C_9H_5N(NO COCH_3)_2$ .

Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron liefert das (1-4)-Dioxim eine Acetylverbindung, die sehr leicht Essigsäure abspaltet, so dass beim Umkrystallisieren vorsichtig verfahren werden muss. Man löst zweckmässig die Verbindung in Eisessig, worin sie sehr leicht löslich ist, und setzt Wasser hinzu.

Das acetylrte Dioxim krystallisirt in weissen Nadeln, die sich um 160° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analyse ergab, dass hier ein Diacetylproduct vorliegt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N(NO COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
N	15.45	15.38 pCt.

(*p*-Ana?)-Chinolindioxim, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

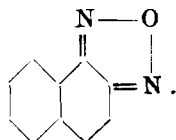
Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin in ein Dioxim übergeführt werden kann, reagirt auch das isomere Nitroso-*p*-Oxychinolin mit salzsaurem Hydroxylamin, indem es ein *o*-Chinolindioxim liefert. Die Reaction verläuft am besten, wenn man das fein pulverisirte Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolin in Alkohol suspendirt und eine wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusetzt. Man kocht nun so lange, bis die gelben Krystalle des Nitrosochinolins verschwunden sind, destillirt alsdann den Alkohol zum grössten Theile ab und setzt kalte Natronlauge so lange hinzu, bis eine klare Lösung des Dioxims entsteht. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt das freie Dioxim als schwach grau gefärbter Niederschlag aus. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist darin bedeutend schwerer löslich als das (*o*-Ana)-Chinolindioxim, und bildet Nadelchen, die sich bei 190° zersetzen.

Auch dieses Dioxim ist ein Farbstoff; es färbt Eisenbeize in neutralem Bade bräunlich an. Die Färbungen sind schwach und unbedeutend. Immerhin bestätigt sich bei diesem Chinolindioxim die Regel, dass Orthochinondioxime beizenziehende Farbstoffe sind.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C	57.47	57.14 pCt.
H	4.04	3.70 »
N	22.23	22.22 »

Gegen Alkali zeigt diese Verbindung ein dem *o*-Naphthalindioxim völlig analoges Verhalten. Der letztere Körper spaltet, wie Goldschmidt<sup>1)</sup> gezeigt hat, beim Erwärmen mit Kalilauge sehr leicht Wasser ab und liefert eine Anhydroverbindung von der Formel



Das *p*-Ana-Chinolindioxim löst sich in Alkali ganz wie das *o*-Naphthalindioxim zunächst unverändert auf; beim Erwärmen wird die Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 216.

sehr bald trübe, indem sich das Anhydrid des *o*-Chinolindioxims abscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat findet gleichfalls die Ueberführung in das Anhydrid statt.

(*p*-Ana?)-Chinolindioximanhydrid,  $C_9H_5N(N_2O)$ .

Zur Darstellung dieses Anhydrids kocht man das *p*-Ana-Chinolindioxim mit überschüssiger, mässig concentrirter Kalilauge. Nach kurzer Zeit ist die Wasserabspaltung beendet. Man lässt erkalten und krystallisirt die neue Verbindung aus Weingeist um.

Das Chinolindioximanhydrid krystallisirt in farblosen, stark lichtbrechenden, langen Nadeln, die oft das ganze Krystallisationsgefäss erfüllen. Es schmilzt bei  $134^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen auffallend leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(N_2O)$
24.50	24.56 pCt.

Bern. Universitätslaboratorium.

## 28. W. Autenrieth: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Schon vor längerer Zeit habe ich <sup>1)</sup> über einen Versuch berichtet, um aus der  $\beta$ -Thioaethylcrotonsäure zu einem Thiophenkörper zu gelangen. — Da diese Reaction nicht im gewünschten Sinne verlief, so habe ich andere Thiokörper in dieser Richtung untersucht; es schienen mir besonders diejenigen Thioderivate von einigem Interesse zu sein, die unter geeigneter Condensation zu einem Benzothiophenabkömmling führen würden. — Das Benzothiophen, das bekanntlich zum Naphtalin in demselben Verhältnisse steht, wie Thiophen zum Benzol — daher auch als Thionaphten bezeichnet wird — dürfte schon deshalb einiges Interesse beanspruchen, da diese Grundsubstanz selbst bis jetzt nicht isolirt ist und von Derivaten desselben nur wenige bekannt sind. Besonders geeignet schienen mir die Thioderivate des Acetals und Acetons zu sein, um diese Synthesen zu verwirklichen. Folgende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3188.