

Das oben erwähnte Chlorhydrat der Base schmilzt unter vorangehender Dunkelfärbung bei 255—256° und hat die Formel $C_8H_9N \cdot HCl$ (ber. 22.83, gef. 22.83 pCt. Cl); das Chloroplatinat, $(C_8H_9N)_2H_2PtCl_6$ (ber. 29.98, gef. 29.94 pCt. Pt), krystallisirt in orangegelben, flachen Nadeln.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Nitrosamin des Dihydroisoindols, $C_8H_9N \cdot NO$, in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 96—97° ab, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und beim Erwärmen anisähnlich riechen.

Ber. für $C_8H_9N_2O$: N 18.92; gef.: N 18.94 Proc.

Bei seinen vergeblichen Versuchen, das Dihydroisoindol (*o*-Xylylenimin) aus *o*-Xylylenbromid und Ammoniak zu gewinnen, hat M. Scholtz¹⁾ eine Base von der Formel $(C_8H_9N)_2$ erhalten, welche bei 79—80° schmilzt. Vielleicht wird man Dihydroisoindol aus H. Strassmann's²⁾ ω -Chlor-*o*-xylylamin, $ClCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, darstellen können.

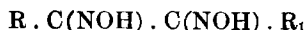
Ob Dihydroisoindol sich unter den Reductionsproducten des Phtalimids vorfindet, wie Bamberger und Müller³⁾ vermuthen, muss dahingestellt bleiben; die ihnen zur Verfügung stehende Menge der fraglichen Base reichte nicht zur Analyse hin und war — wenn sie überhaupt aus Dihydroisoindol bestand — jedenfalls nicht rein, da sie ein öliges Nitrosamin lieferte, während das Nitrosamin aus dem reinen Imin sofort krystallisirt.

(Fortsetzung folgt.)

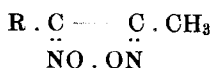
108. Angelo Angeli: Zur Kenntniss der Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bekanntlich lassen sich fast alle Verbindungen der Formel



durch Oxydation in die entsprechenden Hyperoxyde überführen; allein erst im vorigen Jahre habe ich gezeigt, dass man aus diesen Körpern durch Reduction die Dioxime wieder gewinnen kann. Ich habe diese Reaction zunächst mit den aromatischen Hyperoxyden der Form

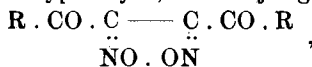


¹⁾ Diese Berichte 24, 240.

²⁾ Diese Berichte 21, 580.

³⁾ Diese Berichte 21, 1898.

und mit dem Hyperoxyd der Benzildioxime ausgeführt und möchte hier zeigen, dass dieselbe einer allgemeineren Anwendung fähig ist, da auch anders gebaute Hyperoxyde, wie diejenigen der Formel



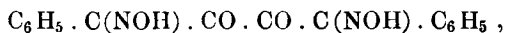
in Dioxime verwandelt werden können.

Dibenzoylglyoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des entsprechenden Hyperoxydes, welches von Hollemann¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon bereitet wurde. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung des Hyperoxyds (2.5 g) in Alkohol (60 ccm) unter Abkühlen mit Zinkstaub (4 g) versetzt und hierauf, unter Umschütteln, die berechnete Menge mit Alkohol verdünntem Eisessig (1 g) hinzugefügt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Salzsäure (1 ccm) in Wasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag abgesaugt. Zur weiteren Reinigung löst man denselben in Kalilauge und fällt die filtrirte orangegelbe Lösung im Kohlensäurestrom. Die mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser scharf ausgewaschene Ausscheidung kann schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält auf diese Weise glänzende Nadeln, welche bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen und nach der obigen Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ zusammengesetzt sind.

Analyse: Gef. Proc.: C 64.65, H 4.36, N 9.83; ber. Proc.: C 64.86, H 4.05, N 9.46.

Das Dibenzoylglyoxim ist, wie man sieht, ein Isomeres des kürzlich von Abenius und Söderbaum²⁾ dargestellten Dioxims des Diphenyltetraketons



welches ausschliesslich bei der directen Behandlung des Diphenyltetraketons mit Hydroxylamin entsteht. Nach dem von mir angegebenen Reductionsverfahren erhält man somit auch solche Dioxime, die man sonst nur schwerlich hätte auffinden können.

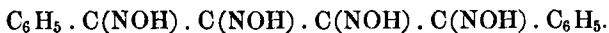
Aus dem Dibenzoylglyoxim lässt sich das ursprüngliche Hyperoxyd zurückgewinnen. Zur Oxydation habe ich in diesem Falle Salpetersäure anwenden müssen, da das in den meisten Fällen gebräuchliche rothe Blutlaugensalz den Dienst versagte.

Wenn man das Dioxim in kalte, überschüssige Salpetersäure ($d = 1.4$) einträgt, so verwandelt es sich in eine teigige, gelbe Masse die binnen Kurzem erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether erhält man den Hollemann'schen Körper, welcher bei 87° schmilzt und alle die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften besitzt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2835.

²⁾ Diese Berichte 25, 3468.

Diphenyltetraketoxim,



Die Verbindung, welcher wahrscheinlich obige Constitution zukommt, entsteht aus dem Dibenzoylglyoxim bei Einwirkung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung in der Kälte. Man überlässt die Flüssigkeit sich selber 2 Tage lang und säuert dann mit Essigsäure an. Die weisse Fällung wird mit Wasser und warmem Alkohol, worin sie fast unlöslich ist, ausgewaschen. Man erhält ein weisses Pulver, das bei 225° schmilzt und nach der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ zusammengesetzt ist.

Analyse: Gef. Proc.: N 17.12; ber. Proc.: N 17.17.

Ueber die Oxydationsproducte einiger Verbindungen, welche die die Gruppe $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ enthalten, werde ich demnächst berichten.

Ich benutze die Gelegenheit, um auf einige im letzten Hefte dieser Berichte (S. 241) enthaltene, gegen mich gerichtete Bemerkungen des Hrn. O. Manasse kurz zu erwidern. Hr. Manasse beklagt sich, dass ich ohne sein Einvernehmen die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid beschrieben habe. Ich bedauere zwar, ihm durch meine kurze Publication zugekommen zu sein, muss aber Hrn. Manasse darauf aufmerksam machen, dass es in der von ihm citirten Abhandlung (diese Berichte 22, 532) wörtlich heisst: »Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Campherchinons hoffen wir bald berichten zu können« etc. Hr. Manasse scheint demnach sich des Wortlautes seiner und Claisen's Abhandlung, die er besonders anführt, nicht ganz richtig zu erinnern, wenn er behauptet, dass er und Claisen sich die weitere Untersuchung des Nitrosocamphers — vor 4 Jahren — ausdrücklich vorbehalten hätten. Hr. Manasse scheint ferner zu glauben, dass ich die besagte Umwandlung von entscheidender Wichtigkeit für die Lösung der Campherfrage halte. Ich habe weder die Brühl'sche, noch irgend eine andere Formel als den »einzig richtigen Ausdruck für die Constitution des Camphers betrachtet«, und habe nur gesagt, dass die von mir beobachtete Reaction beweist, dass die Carboxyle der Camphersäure von der im Campher enthaltenen — $\text{CH}_2\text{--CO--}$ Gruppe herrühren. Diese Thatsache steht aber mit einigen von den für die Camphersäure in neuerer Zeit vorgeschlagenen Formeln im Widerspruch.

Bologna, chem. Laborat. der Universität, am 24. Februar 1893.