

10 g staubförmiges Natrium wurde in einem Fractionskolben mit reinem *m*-Xylol überschichtet und dann unter Erwärmung eine Lösung von 20 g Hexamethyldibromid in 20 g *m*-Xylol tropfenweise zufließen lassen.

Unter lebhaftem Aufkochen destillirten 7 g eines bei etwa 70 bis 100° siedenden Oeles, welches durch mehrmaliges Fractioniren über Natrium von Xylol leicht getrennt werden konnte.

Schliesslich wurden etwa 3 g einer farblosen, nach Petroleum riechenden Flüssigkeit erhalten, welche bei 77—80° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Hexamethylens annähernd übereinstimmen.

Analyse: Ber. für C_6H_{12} .

Procente: C 85.71, H 14.29.

Gef. » » 85.03, » 14.48.

Dieses Product hat ganz dieselben Eigenschaften, wie das Hexamethylen, welches Baeyer¹⁾ in der letzten Abtheilung seiner klassischen Untersuchungen: »Ueber die Reductionsproducte des Benzols« beschrieben hat und welches bei 79.5° siedet.

Um die Identität der auf so verschiedene Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe zu beweisen, war ich im Begriff, die obigen Versuche in grösserem Maassstabe auszuführen. Da aber Hr. Salonina mit ähnlichen Versuchen beschäftigt ist, werde ich die Sache nicht weiter verfolgen.

Ich möchte indessen bemerken, dass ich mir das Studium der Einwirkung des Hexamethyldibromids auf Natriummalonsäureäther reserviren möchte, und hoffe darüber demnächst Mittheilung machen zu können.

42. F. Kehrman: Ueber die Isomerie der beiden Benzoyläther und Methyläther des Chlorchinon-*meta*-oxims.

[Aus dem chem. Labor. der Universität Genf.]

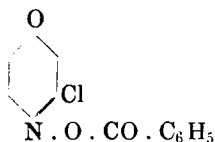
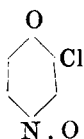
Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

J. L. Bridge²⁾ hat aus dem Chlorchinonoxim, welches ich früher³⁾ aus Chlorchinon und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt und kurz beschrieben habe, zwei isomere Benzoyl ester erhalten. Er nimmt nun ohne experimentellen Beweis an, dass die Ester structurisomer und Derivate des Ortho- und des Meta-Oxims des Chlorchinons seien, im Sinne der Formeln

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 111.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 79.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 257 und diese Berichte 21, 3315.



Er schliesst ferner aus dieser Annahme, dass das von mir beschriebene Oxim nicht, wie ich glaube, einheitliches Metaoxim, sondern vielmehr ein Gemisch von diesem mit dem structurisomeren Orthoderivat sei. Endlich zieht er aus seinen Annahmen den kühnen Schluss, dass sämtliche von mir in Bezug auf die Oximirbarkeit von Halogen-Chinonen aufgestellten Regeln¹⁾ nunmehr hinfällig seien.

Bridge hat zweitens beobachtet, dass Chlorchinon durch Methoxylamin in ein Gemisch zweier Methyläther verwandelt wird, die er ebenfalls ohne Beweis für die Ortsisomeren erklärt.

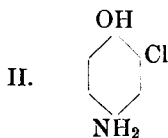
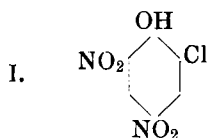
Da mir zwar nicht die Beobachtungen, wohl aber die Schlussfolgerungen des genannten Chemikers sehr zweifelhaft vorkamen, habe ich seine Versuche wiederholt²⁾, das Fehlende ergänzt und gefunden, dass seine Beobachtungen zwar richtig, seine Schlüsse aber irrthümlich sind. Die beiden Benzoate sind nicht ortsisomer, sondern sehr wahrscheinlich raumisomer und zwar aus folgenden Gründen:

I. Die beiden durch Verseifung daraus erhaltenen Oxime sind identisch, denn

a) lassen sie keine physikalischen Unterschiede erkennen

b) geben beide durch Oxydation mit Salpetersäure dasselbe

Dinitrochlorphenol I.



c) liefern beide mit Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe Chloramidophenol II.

Hieraus folgt:

II. Beide Benzoate sind Derivate des Chlorchinonmetaoxims, wodurch nicht, wie Bridge glaubt annehmen zu dürfen, meine Regeln hinfällig, sondern vielmehr gestützt werden.

III. Beide Benzoate lassen sich dadurch in einander überführen, dass man eins verseift und das erhaltene Oxim von Neuem benzoylirt; man erhält so ein Gemisch beider Isomeren.

IV. Beide Benzoate werden ganz gleichmässig leicht durch verdünnte Natronlauge verseift, was die Erklärung der Isomerie durch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 257 und diese Berichte 21, 3315.

²⁾ Die ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in den Ann. d. Chem.

Annahme von Stickstoff- und Sauerstoffoximester unwahrscheinlich macht. Auch Tautomerie (Chinonoximester und Nitrosophenolester), sowie endlich Polymerie erscheinen wegen der Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Ester, vor Allem aber deswegen fast ausgeschlossen, weil ich direct beweisen konnte, dass die ganz analogen Chlorchinonoximmethyläther nicht nur nicht ortsisomer sein können, sondern structuridentisch sein müssen. Dieses folgt daraus, dass

I. Beide Methyläther durch Einwirkung von Methoxylamin auf Chlorchinon entstehen, was sowohl Tautomerie wie Stickstoffäther ausschliesst.

II. Beide Aether durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das bekannte Chlor-*p*-amidophenol liefern, woraus folgt, dass sie sich vom Chlorechinonmetaoxim ableiten.

III. Beide Aether durch Erhitzen über den Schmelzpunkt theilweise in einander übergehen. Raumisomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner erscheint daher im Falle der Methyläther fast sicher. In der That lässt die Hypothese zwei raumisomere unsymmetrisch substituirte Chinonoxime voraussehen



sowie zwei Chinondioxime und vier Chlorchinondioxime.

Die mitgetheilten Erfahrungen veranlassen mich, die Oximirung der Chinone und zwar zunächst des Parachlor-Toluchinons eingehend mit Rücksicht auf geometrische Isomerie zu untersuchen. Ich bin heute geneigt, zwei früher beobachtete Monoxime des zuletzt genannten Chinons für Raumisomere zu halten, und hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

Genf, im December 1893. Universitäts-Laboratorium.

43. H. v. Pechmann und L. Vanino: Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem festgestellt worden war, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf gewisse Verbindungen der Fettreihe nicht, wie man früher annahm, gemischte Azokörper sondern Hydrazone entstehen, mussten die damit im Widerspruch befindlichen Angaben von v. Pech-