

Analyse: Ber. Procente: C 65.86, H 5.01, N 10.04.
 Gef. » » 65.33, » 5.37, » 10.32.

Das Chlorid, $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$ krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Nadeln von schwach gelblicher Farbe.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.
 Gef. » » 9.24.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*-Verbindung.

Das Nitrat aus dem Betaïn mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, bildet breite lange, etwas in's Gelbliche gehende Nadeln.

Betaïn aus *o*-Azoverbindung, $C_{23}H_{16}N_3O_2, 2 H_2O$ bildet kleine monokline Krystalle, welche starken Diamantglanz zeigen; es ist ebenfalls schwach gefärbt, doch weniger als die beiden anderen Verbindungen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht es der *p*-Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot 2 H_2O$.
 Procente: C 68.80, H 4.74, N 10.49.
 Gef. » » 68.84, » 4.74, » 10.74.

Das Chlorid, $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$ scheidet sich zunächst meist harzartig ab, wird aber beim Stehen der Flüssigkeit krystallinisch und bildet dann fast weisse, aus kleinen Blättern bestehende Aggregate.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.
 Gef. » » 8.85.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*- und *m*-Verbindung.

Das Nitrat und das Sulfat sind nur schwer krystallisirt zu erhalten, sie bleiben meist lange harzartig. Ersteres geht allmählich in Krystallwarzen über, letzteres bildet Nadeln.

73. F. Kehrman: Ueber raumisomere Ester von Chinondioximen.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Nachdem die von Bridge¹⁾ entdeckten isomeren Ester und Aether des 2-Chlor-1.4-Chinonoxims als raumisomer erkannt waren²⁾, habe ich nach neuen Fällen gesucht. Bis heute haben diese Forschungen bereits eine ansehnliche Reihe von Thatsachen zu Tage gefördert, welche die Raumisomerie der Chinonmonoxime sicher begründen. An den betreffenden Versuchen haben sich die HH. C. Rüst, H. Grab und M. Tikhvinsky betheiligt und sind z. Th. noch damit beschäftigt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 79.

²⁾ Diese Berichte 27, 217.

Inzwischen habe ich in zwei Fällen raumisomere Ester von Chinondioximen aufgefunden.

Während Nietzki und Guitermann¹⁾, welche Chinondioxim acetyliert haben, nur ein Diacetyl-Derivat beschreiben, hat sich gezeigt, dass sich deren zwei bilden, wenn man folgendermaassen arbeitet.

Man erhitzt fein gepulvertes Chinondioxim mit dem halben Gewicht entwässerten Natriumacetats und dem dreifachen an Essigandhydrit schnell bis zum Sieden und kühlt sofort ab. Die ausgeschiedene, abgesaugte und getrocknete Krystallmasse wird wiederholt mit kleinen Mengen siedendem Benzol ausgezogen, welches das eine Isomere leicht, das andere nur in geringen Mengen löst. Die vereinigten Benzol-Auszüge werden bis zur Wiederauflösung der ausgeschiedenen Nadeln erwärmt und die von den ungelöst bleibenden Krystallkörnern des zweiten Isomeren abgegossene Lösung erkalten gelassen. Man erhält eine Ausscheidung langer, stark glänzender, Krystallbenzol enthaltender Nadeln, die an der Luft innerhalb einiger Minuten verwittern. Bei 100° getrocknet schmelzen sie, rasch erhitzt, bei 147°, erhöhen aber den Schmelzpunkt schnell unter Verwandlung in das Isomere.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.23, » 4.29, » 13.26.

Molecular-Gewicht in Eisessig:

Ang. 0.2172 Subst. und 26.71 Eisessig; Beob. Erniedr. 0.31°.

Gef. Moleculargewicht 244, Ber. 222.

Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Lauge. Kocht man die fein gepulverte Substanz kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so tritt Lösung ein, indem sich gleichzeitig eine geringe Menge aus Dinitrosobenzol bestehender gelber Flocken abscheidet. Aus dem gelben Filtrat fällt Essigsäure Chinondioxim in hellgelben Nadelchen. Erhitzt man eine Benzol-Lösung des reinen Körpers einige Stunden rückfliessend zum Sieden, oder verdampft zur Trockne und löst den Rückstand von Neuem in Benzol, so erhält man eine reichliche Ausscheidung des schwerlöslichen Isomeren. Die gleiche Umwandlung findet bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt statt.

Um das in Benzol schwerlösliche Isomere rein zu erhalten, krystallisirt man es einmal aus siedendem Toluol um, aus welchem es in Gestalt compacter blättriger Krystalle erhalten wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190° und repräsentirt die stabile Form, da es sich unverändert umkrystallisiren lässt und ausschliesslich er-

¹⁾ Diese Berichte 21, 428.

halten wird, wenn man das Gemisch des Oxims mit Essigäthydrat und Natriumacetat 10 Minuten hindurch zum Sieden erhitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.63, » 4.35, » 13.01.

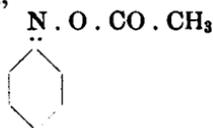
Moleculargewicht in Phenol:

Ang. 0.2273 Substanz und 14.84 Phenol, Beob. Erniedr. 0.495.

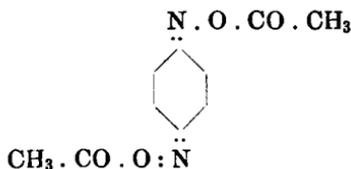
Gef. Moleculargewicht 231. Ber. 222.

In Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol viel schwerer löslich als das Isomere. Bildet keine Verbindung mit Benzol. Durch verdünnte kochende Natronlauge erfolgt Verseifung unter Bildung eines in nichts von dem aus leicht löslichem Acetylderivat abgeschiedenen Dioxim sich unterscheidenden Productes¹⁾.

Da beide Substanzen einfach molecular sind und im chemischen Verhalten keine Verschiedenheiten zeigen, ist man wohl berechtigt, dieselben als raumisomer im Sinne beider folgenden Formeln aufzufassen,



Syn-Derivat, Schmp. 147^o.



Anti-Derivat, Schmp. 190^o.

wobei man voraussetzen darf, dass das niedrig schmelzende labile Isomere der Syn-Form, dagegen das stabile hochschmelzende, der einen höheren Symmetrie-Grad aufweisenden Anti-Form entsprechen wird.

Nach früheren Beobachtungen²⁾ existirt das Chinondioxim selbst ebenfalls in zwei Formen. Dieselben unterscheiden sich indessen lediglich dadurch, dass die eine Form, hellgraue körnige Krystalle, aus siedendem Wasser und ohne Krystallwasser erhalten wird, während die zweite Form, lange hellgelbe Nadeln, aus lauwarmen bis kalten Lösungen krystallisirt und Krystallwasser enthält, welches sie beim Liegen an der Luft unter Entfärbung allmählich abgiebt. Beide Formen lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser von verschiedener Temperatur nach Belieben in einander verwandeln. Ob Raumisomerie als Ursache dieser Erscheinung mit in Frage kommt, ist daher mindestens zweifelhaft.

Vorläufige Versuche mit dem Dioxim des Thymochinons haben ebenfalls zur Auffindung verschiedener Diacetylderivate geführt. Der

¹⁾ Welches von beiden vorstehend beschriebenen Acetyl-Derivaten Nietzki und Guitermann erhalten haben, ist aus der von ihnen gegebenen Beschreibung nicht ersichtlich.

²⁾ Diese Berichte 20, 613; 21, 428.

Fall erscheint insofern besonders interessant, als die Hantzsch-Werner'sche Theorie nicht weniger als vier raumisomere Thymochinondioxime voraussehen lässt.

Hrn. Hugo Grab, welcher mich durch Ausführung der in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen unterstützt hat, sage ich hiermit verbindlichsten Dank.

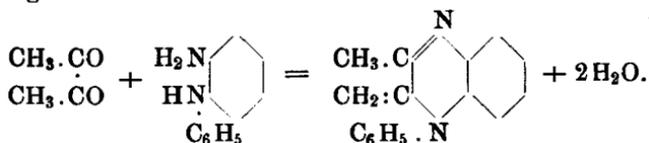
Genf, Universitäts-Laboratorium, Januar 1895.

74. F. Kehrman: Ueber die Einwirkung von Orthoaminophenol auf Orthodiketone.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Die Beobachtung, dass sich Orthoaminophenol in seinem Verhalten zu Oxychinonen¹⁾ und Pikrylchlorid²⁾ den monalkylirten Orthodiaminen durchaus an die Seite stellt, veranlasste mich, zu untersuchen, ob diese Analogie auch im Verhalten zu den Orthodiketonen zu Tage tritt.

Orthodiketone liefern bekanntlich mit *o*-Diaminen Azine, während mit monalkylirten *o*-Diaminen Azoniumverbindungen³⁾ entstehen. Eine Ausnahme macht das einfachste *o*-Diketon der Fettreihe, das Diacetyl, welches mit Phenyl-*o*-phenyldiamin einen sauerstofffreien Körper der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ liefert⁴⁾, den man sich nach folgender Gleichung entstanden denken kann.



Ein Blick auf diese Gleichung zeigt, dass eine entsprechende Reaction denkbar ist, wenn man das *o*-Diamin durch *o*-Aminophenol ersetzt. Thatsächlich verläuft jedoch die Einwirkung des Diacetyls auf Letzteres in ganz anderer Weise.

Erhitzt man eine wässrige Diacetyllösung mit 2 Mol. *o*-Aminophenol eine Stunde lang rückfliessend zum Sieden, so trübt sich die Lösung schnell unter Ausscheidung farbloser blättriger Krystalle, deren Menge langsam zunimmt. Dieselben wurden nach beendigter Reaction abgesaugt und zweimal aus viel siedendem Benzol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. So wurden farblose

¹⁾ Diese Berichte 26, 2375.

²⁾ Diese Berichte 26, 2372.

³⁾ Diese Berichte 20, 1183.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1627.