

sulfonsauren Natriums mit Kaliumpermanganat. Auf 20 g Sulfosalz wurden 54 g Kaliumpermanganat verbraucht. Es bildet sich dabei 4-Sulfophtalsäure, welche beim Schmelzen mit Kali 4-Oxyphthalsäure giebt. Durch Uebersättigung der Kalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Abdunsten des Letzteren erhält man einen Rückstand, welcher beim Erhitzen leicht ein aus weissen Nadeln bestehendes Sublimat giebt, das bei ca. 163° schmilzt. Daneben sind immer Spuren einer höher schmelzenden Säure — Oxybenzoësäure — vorhanden (vergl. Gräbe, diese Berichte 18, 1130). Die Säure giebt beim Krystallisiren aus Wasser ein bei ca. 180° schmelzendes Hydrat. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid die röthlich-gelbe Färbung, und durch Schmelzen der Säure mit Resorcin erhält man dann die Oxyfluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise.

Sollte es mir gelingen, aus den Laugen von der Pseudocumolsulfonsäure auch das 4-(7-)hydrindensulfonsaure Natrium abzuscheiden, will ich versuchen, daraus das 4-(7-)Oxyhydrinden zu gewinnen.

Bramow b. Rostock, im März 1900.

### 119. P. Petrenko-Kritschenko: Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unlängst<sup>1)</sup> berichtete ich über eine Reihe von Doppelverbindungen des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxims mit verschiedenen organischen Substanzen — Verbindungen, in welchen auf ein Molekül des Oxims ein Molekül der anderen Substanzen kam. Durch diesen Typus wird die Form der von mir studirten Doppelverbindungen nicht erschöpft. Es giebt Fälle, in denen auf ein Molekül Oxim mehr als ein Molekül der zum Umkrystallisiren benutzten Substanzen kommt.

Bei der Krystallisation aus Glycerin, in welchem das Oxim ziemlich schwer löslich ist, scheiden sich Krystalle von unbestimmtem Schmelzpunkt (ungefähr 126°) aus.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$ . Ber.  $C_3H_8O_3$  20.5. Gef.  $C_3H_8O_3$  20.8.

Aethylenglykol löst das Oxim leicht auf; bei der Abkühlung der Lösung scheiden sich glänzende, bei rascher Erwärmung ungefähr bei 106° schmelzende Krystalle aus.

$C_{21}H_{25}O_4N + 2\frac{1}{2}C_2H_6O_2$ . Ber.  $C_2H_6O_2$  30.3. Gef.  $C_2H_6O_2$  29.8.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1744.

Benzol löst das Oxim leicht auf; bei der Abkühlung krystallisirt eine Doppelverbindung,  $C_{21}H_{25}O_4N + 1\frac{1}{2}C_6H_6$ , aus; der Schmelzpunkt dieser Verbindung, sowie vieler anderer, konnte in Folge rascher Verwitterung nicht festgestellt werden.

Ber.  $C_6H_6$  24.8. Gef.  $C_6H_6$  25.1.

Die Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff giebt



Ber.  $CCl_4$  46.4. Gef.  $CCl_4$  44.9.

Diese letztere Verbindung ist unter den von mir studirten Verbindungen eine der am wenigsten beständigen.

Chinolin löst das Oxim leicht auf. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich Krystalle einer Doppelverbindung mit einem Schmelzpunkt von ungefähr  $140^0$  aus. Ungeachtet der verhältnissmässigen Beständigkeit der Verbindung, ergab die Analyse schwankende Zahlen. Die höchste der gefundenen Zahlen stimmt ungefähr mit der Formel  $C_{21}H_{25}O_4N + 2C_9H_7N$ .

Ber.  $C_9H_7N$  42.0. Gef.  $C_9H_7N$  39.5.

Die Analyse des grössten Theils der beschriebenen Verbindungen machte keine Schwierigkeiten, da sich bei der Wiederholung derselben fast gleiche Zahlen ergaben. Einige Doppelverbindungen setzten mich jedoch Anfangs in grosse Verlegenheit. Die Analyse ergab stark abweichende Zahlen und dabei Zahlen, welche fast garnicht irgend einer rationellen Zusammensetzung nahe kamen. Wenn ein solcher Misserfolg bei leicht verwitternden Verbindungen stattgefunden hätte, so wäre das leicht zu erklären. Ganz anders ist es aber bei verhältnissmässig beständigen Verbindungen, wie z. B. aus dem Oxim mit Anilin, Chinolin u. A. Ich glaube, dass man behufs Erklärung der schwankenden Zahlen der Analyse mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen muss, dass wir je nach der Temperatur der Krystallisation Mischungen von verschiedenen Doppelverbindungen erhalten. Wenn meine Vermuthung sich bestätigte, so würden die von mir entdeckten Doppelverbindungen an Hydrate erinnern, deren Zusammensetzung sich auch sehr oft durch Abhängigkeit von der Temperatur der Krystallisation kennzeichnet.

Ausser den oben beschriebenen, habe ich noch Verbindungen des Oxims mit folgenden Substanzen aufgefunden: Malonsäureester, Acetessigester, Aethyläther, Amylalkohol, Valeriansäure, Aethylenbromid und Nitrobenzol. Die Schwankungen der analytischen Daten erlaubten es nicht, die Zusammensetzung dieser Doppelverbindungen festzustellen. Die Mannichfaltigkeit der erhaltenen Verbindungen lässt keinen Zweifel, dass die von mir studirten Beispiele nur einen kleinen Theil des Gebietes der Kohlenstoffverbindungen ausmachen, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit o-Diäthoxydiphenyltetrahydropryroxim zu verbinden.

### Doppelverbindungen des *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropryroxims.

Für keine einzige Verbindung gelang es mir, die Zusammensetzung festzustellen. Das Oxim verändert sich durch Krystallisation mit folgenden Substanzen: Malonsäureester, Acetessigester und Essigsäure. Die Letztere ist unter meinen Doppelverbindungen die beständigste. Die Verbindung verlor nach 24-stündigem Liegen an der Luft nur  $\frac{1}{2}$  pCt. an Gewicht. Nichtsdestoweniger erhielt ich, während die anderen, weniger beständigen Verbindungen bei der Analyse stimmende Zahlen ergaben, für die letztere Verbindung zwischen 8 pCt. und 12 pCt. schwankende Zahlen.

### Doppelverbindungen des Diphenyltetrahydropryroxims.

Bei der Krystallisation aus Aethylenglykol, in welchem das Oxim leicht löslich ist, erhält man glänzende Krystalle mit einem Schmelzpunkt von ungefähr  $145^{\circ}$ . Die Analyse ergab schwankende Zahlen, die höchste derselben führt zur Formel  $C_{17}H_{17}O_2N + 2C_2H_6O_2$ .

Ber.  $C_3H_6O_2$  31.7. Gef.  $C_3H_6O_2$  30.6.

Die Krystallisation aus Glycerin, in welchem das Oxim leicht löslich ist, ergibt glänzende Nadelchen vom Schmp.  $147^{\circ}$ .

$C_{17}H_{17}O_2N + C_3H_8O_3$ . Ber.  $C_3H_8O_3$  25.5. Gef.  $C_3H_8O_3$  26.0.

Das Oxim verbindet sich mit Malonsäureester und Acetessigester, aber die Feststellung der Zusammensetzung dieser Verbindungen gelang nicht.

Die Fähigkeit, Doppelverbindungen zu geben, erhält sich auch im Benzoylderivat des Oxims, welches leicht durch Erwärmen des Oxims mit einem Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbad im Verlauf einer Minute zu erhalten ist. Die rohe Masse wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Benzoylderivat stellte dann weisse Krystalle vom Schmp.  $157^{\circ}$  dar. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure.

$C_{24}H_{21}O_3N$ . Ber. N 3.7. Gef. N 4.0.

Das Benzoylderivat verbindet sich bei der Krystallisation mit Aethylenglykol.

Die Existenz mannichfaltiger Doppelverbindungen der Oxime mit organischen Substanzen ist ausser ihrer Originalität noch in anderer Beziehung interessant. Wir wissen, dass die Eigenschaften vieler Verbindungen sich, je nach der Lösung, in welcher sie untersucht werden, ändern. Die sogenannten indifferenten Lösungsmittel verändern stark das Polarisationsvermögen, die Geschwindigkeit der Reactionen und die elektrische Leitfähigkeit. Als Erklärung wird von Vielen die Aufeinanderwirkung der lösenden und der aufzulösenden Substanz

angenommen, eine Aufeinanderwirkung, welche sich in intensiven Fällen in der Form einer Verbindung der lösenden und aufzulösenden Substanz ausdrückt. Während für Wasser, Ammoniak und einige organische Substanzen der Chemismus der Reaction durch die erhaltenen Doppelverbindungen aufgeklärt werden konnte, war dies bei dem grössten Theil der organischen Flüssigkeiten bisher nicht möglich. Die von mir entdeckten Thatsachen füllen nunmehr diese Lücke aus.

Odessa, Universität.

## 120. Fr. Fichter und Em. Schiess: Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit den grundlegenden Untersuchungen von v. Pechmann<sup>1)</sup> und Bamberger<sup>2)</sup> über die Formazylverbindungen ist eine grosse Zahl von Formazylderivaten beschrieben worden; aber die Sulfosäuren diesser Körperklassen sind, wenn wir von einer kurzen Notiz von W. Wislicenus<sup>3)</sup> absehen, noch keiner Untersuchung unterzogen worden, obschon gerade diese Abkömmlinge wegen ihres Farbstoffcharakters ein grosses Interesse beanspruchen. Wir haben nun drei isomere Sulfosäuren des Formazylbenzols dargestellt und dieselben durch verschiedene Reactionen als Formazylverbindungen zu charakterisiren gesucht: bei den Spaltungen der drei Isomeren sind uns ähnliche merkwürdige Verhältnisse entgegengetreten, wie sie schon v. Pechmann<sup>4)</sup> beim Studium der »gemischten« Formazylverbindungen feststellte.

### Formazylbenzol-II-*p*-sulfosaures Natrium<sup>5)</sup>,



wird dargestellt durch Combination von benzylidenphenylhydrazon-*p*-sulfosaurem Natrium mit Diazobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat; die Operation wird in der Kälte und unter starkem Rühren durchgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3175.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3201.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3458.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1679.

<sup>5)</sup> Wir benutzen zur Nomenclatur das Schema von E. Wedekind:

Ph(I) .  $\begin{cases} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph(II)} \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ph(III)} \end{cases}$ , diese Berichte 31, 474 (Fussnote).