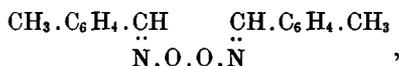




in der Regel zu den Vertretern der *amphi*-Reihe führt. Auch die übrigen Eigenschaften des neuen Isomeren bestätigten diese Annahme. Um zunächst zum Superoxyd zu gelangen, bedienten wir uns der Oxydation des *p*-Tolualdoxims mit Stickstoffdioxyd nach E. Beckmann<sup>1)</sup>. Leitet man in eine ätherische, mit Eiswasser gekühlte Tolualdoximlösung einen langsamen Strom von  $N_2O_3$  ein, so scheiden sich zunächst glänzende Nadeln vom Schmp.  $108^\circ$  aus, welche sich als das noch unbekannte Tolualdoxim-superoxyd,

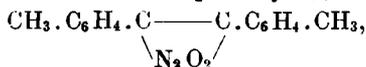


erwiesen.

0.1354 g Subst.: 12.5 ccm N ( $17^\circ$ , 751 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 10.48. Gef. N 10.58.

Die Substanz ist vollkommen unlöslich in Kalilauge und läßt sich durch Schwefelammonium zu Tolualdoxim reduzieren. Suspendiert man das Peroxyd in Äther und unterwirft es der Einwirkung von Stickstofftrioxyd oder, was vorteilhafter ist, leitet man in die ursprüngliche Aldoximlösung  $N_2O_3$  bis zum fast vollständigen Auflösen der nadelförmigen Krystalle ein, schüttelt die entstandene Flüssigkeit mit Kalilauge und läßt den Aether an einem kühlen Orte verdunsten, so bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche beim Umlösen aus Ligroin Krystalle vom Schmp.  $142^\circ$  liefert. Es ist dies das ebenfalls noch unbekannte Tolildioxim-superoxyd<sup>2)</sup>,



wie es sich aus der nachstehenden Analyse, vor allem aber aus dem chemischen Verhalten des Körpers ergibt.

0.1421 g Subst.: 13.05 ccm N ( $15^\circ$ , 758.5 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ . Ber. N 10.55. Gef. N 10.73.

Das so gewonnene Superoxyd (1 Mol) wurde in heißem Alkohol aufgelöst, die Lösung auf  $35\text{--}40^\circ$  abgekühlt, bei dieser Temperatur überschüssiger Zinkstaub hinzugefügt und allmählich die berechnete Menge (2 Mol) Eisessig unter heftigem Umschütteln eingetragen. Nach dem Verdunsten des Alkohols und dem Entfernen des Zinkacetats mit Wasser blieb eine Masse zurück, die beim Umkrystallisieren aus Chloroform kleine, weiße Nadelchen lieferte. Sie enthalten 1 Molekül Krystallchloroform, das bereits beim Liegen an der Luft, rascher im Trockenschrank bei  $130^\circ$  entweicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 1588 [1889].

<sup>2)</sup> Über die Konstitution der Dioximsuperoxyde vergl. die interessante Arbeit von Wieland und Semper, Ann. d. Chem. **358**, 36.

0.4372 g Sbst. verloren bei 130° 0.1358 g an Gewicht.

$C_{16}H_{16}N_2O_2 + CHCl_3$ . Ber.  $CHCl_3$  28.1. Gef.  $CHCl_3$  31.01.

Die Analyse der chloroformfreien Substanz ergab folgende Resultate:

0.1206 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 10.48. Gef. N 10.68.

Daß wir es hier in der Tat mit einem Dioxim zu tun haben, erhellt unter anderem aus der Löslichkeit der Substanz in wäßrigen Alkalien, sowie auch aus den folgenden Resultaten einer nach der Tschugaeff-Zerewitoffschen Methode<sup>1)</sup> ausgeführten Hydroxylbestimmung:

0.0855 g Sbst.: 14 ccm  $CH_4$  (18°, 746 mm).

$C_{16}H_{14}N_2(OH)_2$ . Ber. (OH)-Zahl 2.0. Gef. (OH)-Zahl 1.8.

Das von Chloroform durch gelindes Erwärmen befreite Dioxim sintert bei ca. 200° zusammen und schmilzt dann bei 229—232°. Wird es aber von Anfang an in ein auf 200° vorgewärmtes Bad eingetaucht, so schmilzt es sofort, erstarrt aber momentan wieder und schmilzt dann abermals bei 229—232°. Es werden also genau dieselben Erscheinungen beobachtet, die für das  $\gamma$ -Benzildioxim und überhaupt für die Dioxime der *amphi*-Reihe charakteristisch sind.

Nach allen diesen Eigenschaften des neuen Dioxims, sowie nach seiner Bildungsweise wird es wohl kaum zweifelhaft erscheinen, daß in ihm die noch unbekannt *amphi*-Modifikation des *p*-Tolildioxims vorliegt. Aus diesem *amphi*-Dioxim läßt sich unschwer durch Erhitzen auf 200° auch die  $\beta$ -Modifikation erhalten, die bereits Stierlin in den Händen gehabt hatte, und welcher wohl die *anti*-Konfiguration zukommt. Die *syn*-Modifikation kann, wie Stierlin gezeigt hat, ähnlich wie das  $\alpha$ -Benzildioxim aus Tolil und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten werden.

Wir haben nun alle drei Isomeren auf ihr Verhalten gegenüber zur Dioximinbildung befähigten Metallsalzen geprüft und hierbei in Einklang mit der im obigen erwähnten Regelmäßigkeit gefunden, daß nur mit der  $\alpha$ -Verbindung charakteristisch gefärbte Verbindungen entstehen und zwar mit Nickelsalzen ein roter Niederschlag, mit  $(NH_4)_2PdCl_4 + Pyridin$  ein orangegelber Niederschlag, mit  $FeSO_4 + Pyridin$  eine rotviolette Färbung, welche beim Umschütteln mit Chloroform in dieses Lösungsmittel übergeht.

Die beiden anderen Modifikationen verhalten sich dagegen gegenüber denselben Salzen vollkommen negativ.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3912 [1902]; Arbeiten des Organ.-chem. Laborat. d. k. Techn. Hochschule zu Moskau III, 20.