

( $[\alpha]_D^{20} = +16.2^\circ$ ) ergaben. Die *l*-Säure gab unter denselben Verhältnissen ein Produkt, das  $-0^\circ 33'$  ( $[\alpha]_D^{20} = -15.7^\circ$ ) drehte.

Die inaktive Säure gab schon bei  $135^\circ$  mit merkbarer Geschwindigkeit Kohlensäure ab, schneller bei erhöhter Temperatur. Die bei ca.  $140^\circ$  zersetzte Säure gab ein bei  $102^\circ$  schmelzendes Gemisch von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren, die durch Überführung in die sauren Calciumsalze getrennt wurden<sup>1)</sup>. Die Dimethyl-glutarsäure, Schmp.  $140-141^\circ$ , ließ sich durch Überführung in das saure Strychninsalz in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten: zuerst krystallisiert das Salz der Rechtssäure in schönen durchsichtigen Prismen, dann das Salz der Linkssäure in sehr kleinen, verfilzten Nadeln. Aus den zweimal aus Wasser umkrystallisierten Salzen wurden wie oben die Säuren freigemacht. Je 0.2800 g Säure wurden zu 8.000 ccm in Wasser gelöst. Sie drehten bei  $20^\circ$  im 1-dm-Rohre  $+1^\circ 28'$  ( $[\alpha]_D^{20} = +41.9^\circ$ ) und  $-0^\circ 51'$  ( $[\alpha]_D^{20} = -24.3^\circ$ ). Von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren ist also die vom Schmp.  $141^\circ$  als racemische, die vom Schmp.  $125^\circ$  als Meso-Säure zu bezeichnen.

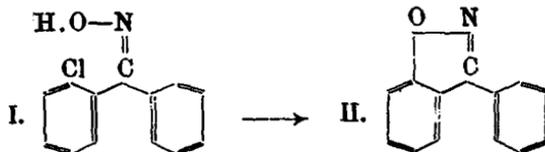
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 501. Martin Freund und Fritz Achenbach: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf einige in Orthostellung substituierte Derivate des Anthrachinons.

[Mitteilung a. d. Chem. Inst. d. Phys. Vereins u. d. Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über die Ursachen der Raumisomerien bei den Oximen monosubstituierter Benzophenone machten V. Meyer und Cathcart<sup>2)</sup> die Beobachtung, daß die Oxime von *o*-Chlor- resp. -Brom- resp. -Jod-benzophenon (I) durch Alkali in einen halogenfreien Körper, das Phenyl-benzisoxazol (II), übergehen.



Zu derselben Verbindung gelangten V. Meyer und List<sup>3)</sup>, ausgehend vom *o*-Nitro-benzophenon, bei welchem der Ringschluß unter

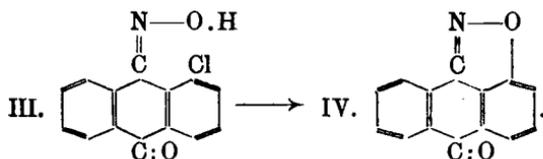
<sup>1)</sup> Auwers und Thorpe, Ann. d. Chem. 285, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1498, 3293 [1892].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1250 [1893].

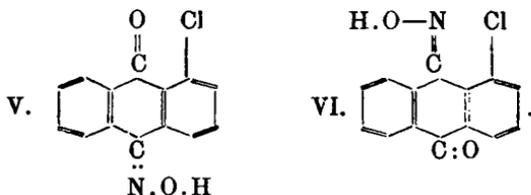
Abspaltung von salpetriger Säure leicht vor sich ging. Im Anschluß an diese Versuche behandelte List<sup>1)</sup> das Oxim des 1.5-Dinitro-anthrachinons mit Alkali; doch erwies sich hier die Nitrogruppe so est haftend, daß ein dem Phenyl-benzisoxazol analoges Produkt nicht erhalten werden konnte. Uns ist es gelungen, derartige Verbindungen zu gewinnen, indem wir das 1-Chlor-anthrachinon und 1.5-Dichlor-anthrachinon der Einwirkung von Hydroxylamin unterwarfen.

Was zunächst das 1-Chlor-anthrachinon anlangt, so verläuft hier die Reaktion ganz ähnlich wie beim Monochlor-benzophenon. Das Reaktionsprodukt, welches zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkali sich löst, ist aber nicht einheitlich, es scheint vielmehr ein Gemisch zweier isomerer Monoxime vorzuliegen. Das eine derselben (III) geht beim Verkochen mit Alkali unter Salzsäure-Abspaltung in eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{14}H_7NO_2$  über, für welche wir die nachstehende Formel IV und den Namen Anthron-isoxazol<sup>2)</sup> in Vorschlag bringen:



Für das zweite isomere Oxim, welches beim Kochen mit Alkali unverändert bleibt, käme die stellungsisomere Formel (V) in Betracht.

Die beim Studium des 1.5-Dichlor-anthrachinons gemachten Erfahrungen lassen es aber auch möglich erscheinen, daß hier räumliche Isomerie vorliegt und demnach das alkalibeständige Oxim die Transformel (VI) besitzt.



<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2457 [1893].

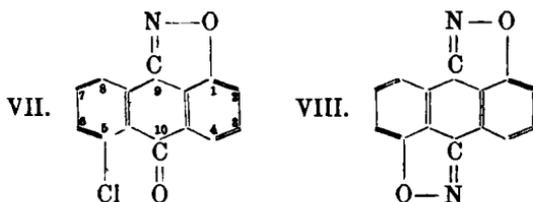
<sup>2)</sup> Das Anthron-isoxazol und sein später zu erwähnendes Chlorderivat liefern, mit Anilin und Kupferpulver gekocht, gut krystallisierende Derivate, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Näheres darüber vergleiche Studium der Einwirkung von Anilin, Ammoniak und Hydroxylamin auf einige Derivate des Anthrachinons. Inaug.-Diss. von Fritz Achenbach, Gießen 1910, S. 54 und 55.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf 1.5-Dichlor-anthrachinon verläuft viel komplizierter als beim 1-Chlor-anthrachinon.

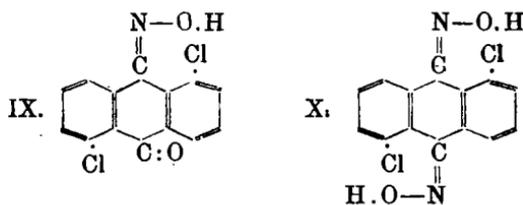
Es entsteht dabei ein Gemisch von Oximen, deren alkalische Lösung beim Verkochen zum Teil in alkaliunlösliche Produkte (A) übergeht, während ein anderer Teil auch bei fortgesetztem Kochen alkali-löslich bleibt und durch Säuren wieder ausgefällt werden kann (Produkt B).

Aus dem Produkt A ließen sich zwei Körper isolieren, ein chlorhaltiger von der Zusammensetzung  $C_{14}H_6O_2NCl$  und ein halogenfreier von der Formel  $C_{14}H_6O_2N_2$ .

Über die Konstitution dieser beiden in Alkali unlöslichen Körper kann nach ihren Formeln und Eigenschaften kaum ein Zweifel sein, und man wird mit Sicherheit ihnen die Formeln VII resp. VIII zuschreiben können. Der erste wäre als »5-Chlor-10-anthron-1.9-isoxazol« zu bezeichnen. Für den zweiten bringen wir den Namen »Anthra-di-isoxazol« in Vorschlag. Den nicht isolierten Oximen,



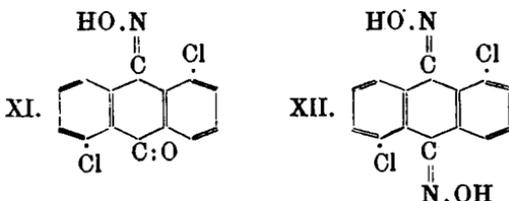
aus welchen sie sich durch Salzsäure-Abspaltung gebildet haben, kann man dementsprechend die Formeln IX und X geben.



Aus dem Produkt B konnten zwei Oxime isoliert werden, von denen das eine die Zusammensetzung  $C_{14}H_7O_2NCl_2$  und das andere die empirische Formel  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$  besitzt.

Das erstere ist seiner Formel nach ein Monoxim, das zweite ein Dioxim des 1.5-Dichlor-anthrachinons. Da dieselben selbst bei tagelangem Kochen ihrer alkalischen Lösungen sich nicht veränderten, so bleibt für dieses Verhalten keine andere Erklärung übrig,

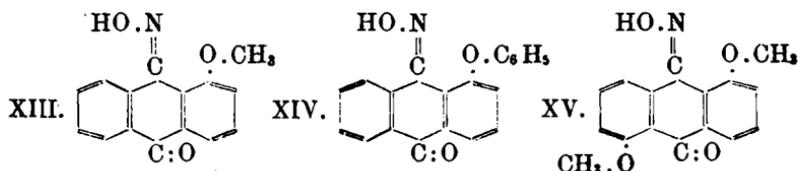
als daß hier die raumisomeren Transformen der Oxime des 1.5-Dichlor-anthrachinons (XI und XII) vorliegen, die zur Ringbildung nicht befähigt sind.



Von Interesse ist es, daß, während das Anthrachinon nur schwer ein Monoxim zu bilden vermag, die Anwesenheit von Halogen in Orthostellung die Reaktion wesentlich erleichtert und sogar die Bildung von Dioximen ermöglicht. Es liegt also hier ein Fall von Reaktionserleichterung durch Vorhandensein von Orthosubstituenten vor.

Im Anschluß an die Prüfung der *o*-Halogen-anthrachinone wurden noch einige andere *o*-substituierte Anthrachinone in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht.

Erythro-oxyanthrachinon lieferte kein Oxim. Die Aryl- und Alkyläther der *o*-Oxy-anthrachinone reagierten dagegen unter Bildung von Monoximen, wenn auch mit schlechten Ausbeuten. So erhielten wir vom Erythro-oxyanthrachinon-methyläther und -phenyläther, sowie vom Anthrarufin-dimethyläther Monoxime, denen wir die Formeln:



zuschreiben möchten. Es ist aber nicht mit Sicherheit bewiesen, ob die Oximierung auch wirklich in der 9-Stellung und nicht vielleicht in Stellung 10 erfolgt ist.

Die Amidgruppen als Orthosubstituenten in Anthrachinonderivaten scheinen die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin zu vermindern, denn sowohl mit 1.5-Diamido-anthrachinon, als auch mit 1.5-Chlor-amido-anthrachinon<sup>1)</sup> konnten keine Oxime erhalten werden.

<sup>1)</sup> Die substituierten Anthrachinone wurden uns sämtlich von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Anthron-isoxazol,  $C_{14}H_7O_2N$ .

20 g  $\alpha$ -Monochlor-anthrachinon (Schmp.  $164^\circ$ , dargestellt nach D. R.-P. 208195) und 20 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit 200 ccm abs. Alkohol auf vier Bombenröhren verteilt und dieselben im Ullmann-Ofen 7 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt.

Beim Öffnen der Bomben zeigte sich starker Druck; ihr Inhalt bestand aus einer gelblichen Lösung, welche von Krystallblättchen fast vollkommen angefüllt war. Der Inhalt der 4 Bomben wurde in ca. 1 l Wasser gegossen, wobei aus der alkoholischen Lösung noch feste Substanz sich abschied. Alsdann wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und der Filtrerrückstand mit kalter, verdünnter Natronlauge digeriert, wobei ein Teil desselben mit roter Farbe in Lösung ging (A). Die unlöslichen Teile (B) wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sie erwiesen sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Das alkalische, rote Filtrat (A) wurde zum Sieden erhitzt; schon nach kurzer Zeit setzte eine aus blaßgelben Nadelchen bestehende Ausscheidung ein (C); nach zweistündigem Kochen war die Krystallabscheidung beendet, und eine abfiltrierte Probe, im Reagensglase erhitzt, zeigte nur geringe Trübung.

Die Krystalle (C), von der Mutterlauge (D) abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, schmolzen bei  $292^\circ$ .

In verdünnten Säuren und Alkalien ist der Körper unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter Salpetersäure, aus der er auf Zusatz von wenig Wasser sich unverändert abscheidet. In heißem Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform zeigte er sich sehr wenig löslich, leichter in heißem Eisessig und in heißem Chlorbenzol. Aus letzterem wurde der Körper in feinen, beinahe farblosen Nadeln vom Schmp.  $298.5^\circ$  erhalten.

0.1158 g Subst. (bei  $110^\circ$  getrocknet): 0.3211 g  $CO_2$ , 0.0336 g  $H_2O$ . — 0.1297 g Subst.: 7.2 ccm N ( $21^\circ$ , 758 mm).

$C_{14}H_7O_2N$ . Ber. C 76.02, H 3.17, N 6.34.

Gef. » 75.62, » 3.21, » 6.34.

Es liegt also das Anthron-isoxazol (IV.) vor.

1-Chlor-anthrachinon-trans-monoxim,  $C_{14}H_9O_2NCl$ .

Die Mutterlauge (D) wurde mit Salzsäure unter Eiskühlung angesäuert und so die Ausscheidung eines orangegelb gefärbten Körpers bewirkt, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei  $110^\circ$  getrocknet, den Schmp.  $212^\circ$  hatte. In warmem Methylalkohol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit heißem Wasser versetzt, schieden sich goldfarbene Blättchen ab, die bei  $219$ – $222^\circ$  verpufften. Die

Ausbeute betrug 6.85 g. Das Oxim löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

0.2237 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5319 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O.  
0.2013 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.1113 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 65.24, H 3.11, N 5.44, Cl 13.79.

Gef. > 64.84, > 3.34, > 5.42, > 13.65.

Bevor wir darauf aufmerksam geworden waren, daß in dem alkalilöslichen Teil des Reaktionsproduktes ein Gemisch von Oximen vorliegt, hatten wir 6 g  $\alpha$ -Monochloranthrachinon, 3.2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 ccm absoluten Alkohol zusammen in der Bombe erhitzt, wobei nach beendigter Reaktion nur 0.85 g in Alkali unlösliche Bestandteile zurückblieben.

Hierbei wurde im Gegensatz zu dem vorausgehend beschriebenen Versuch die alkalische Lösung nicht verkocht, sondern mit Salzsäure gefällt. Der Verpuffungspunkt der so gewonnenen Substanz lag bei 210°. Durch Krystallisation aus 50-prozentigem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 216°.

0.1073 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2578 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O.  
0.1964 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 65.24, H 3.11, Cl 13.79.

Gef. > 65.52, > 3.48, > 14.3.

Diese Werte stimmen ebenfalls auf ein Chlor-anthrachinonmonoxim und geben den Beweis, daß die in dem vorliegenden Gemisch enthaltenen Oxime isomer sind.

#### 1.5-Dichlor-anthrachinon-trans-monoxim.

10 g Dichlor-anthrachinon (Schmp. 246°, hergestellt nach D. R.-P. 205195) wurden mit 18 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 ccm absolutem Alkohol in der Bombe 6 Stunden lang auf 185° erhitzt.

Der Bombeninhalte, aus einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit bestehend, in der Krystalle suspendiert waren, wurde in die 15-fache Menge Wasser gegossen, abgesaugt, der Filtrerrückstand mit Wasser mehrfach gewaschen und dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, wobei etwa  $\frac{2}{3}$  der angewandten Substanzmenge in Lösung gingen (Lösung A), während  $\frac{1}{3}$  als unlöslicher Rückstand (B) verblieb. Letzterer erwies sich im wesentlichen als nicht in Reaktion getretenes 1.5-Dichloranthrachinon. Die in verdünnter Natronlauge löslichen Teile (Lösung A) wurden gekocht, wobei sich sofort gelbliche nadelartige Krystalle (C) ausschieden, die abfiltriert wurden. Das rote Filtrat wurde wiederum gekocht, wobei jedoch nur noch geringe Ausscheidungen eintraten; nach etwa 2 Stunden konnte die Umsetzung

als beendet angesehen werden. Die noch ausgeschiedenen Nadeln wurden abfiltriert und mit C vereinigt.

Das immer noch rotgefärbte, alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und der abgeschiedene, gelblichweiße Niederschlag (D) abgesaugt. Aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert, wurden Nadeln vom Schmp. 252° erhalten, bei 235° schon sinternd.

0.2131 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4518 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. —  
0.2108 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2705 g Sbst.: 0.2722 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> Ber. C 57.53, H 2.40, N 4.79, Cl 24.32.  
Gef. » 57.79, » 2.79, » 5.17, » 24.88.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Monoxims des Dichlor-anthrachinons und ist als *trans*-Oxim aufzufassen, da sie beim Verkochen mit Alkali sich nicht zum Ring schließt.

#### 1-Chlor-anthronisoxazol.

Die Krystalle (C) wurden mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert und besaßen dann den Schmp. 229°, bei 225° sinternd. Die Substanz erwies sich als chlor- und stickstoffhaltig und ergab folgende Analysenwerte:

0.2110 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5113 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1222 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2110 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 65.75, H 2.35, N 5.48, Cl 13.89.  
Gef. » 66.09, » 2.55, » 5.88, » 13.45.

Die Substanz ist demzufolge das Chlor-anthronisoxazol (VII.).

Bei einem anderen Ansatz wurden bei gleichen Versuchsbedingungen die in kalter Natronlauge löslichen Bestandteile ohne vorheriges Aufkochen direkt mit Salzsäure ausgefällt. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde aus 50-proz. Methylalkohol umkrystallisiert und hierbei flockige, gelbliche Krystalle — Schmp. 214° unter Verpuffen — erhalten.

0.2115 g Sbst.: 0.4497 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.2368 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 759 mm). — 0.2338 g Sbst.: 0.2187 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 57.53, H 2.40, N 4.79, Cl 24.32.  
Gef. » 57.98, » 2.92, » 5.11, » 23.1.

Die Analysen weisen auf das Monoxim des Dichloranthrachinons hin. Die Substanz ist aber nicht einheitlich, sondern jedenfalls ein Gemisch der beiden raumisomeren Monoxime. Denn als eine Probe der Substanz in Alkali gelöst und gekocht wurde, schieden sich sofort Krystalle des Chlor-anthronisoxazols aus, während aus der alkalischen Mutterlauge durch Säuren das *trans*-Oxim ausgefällt wurde.

## Anthra-di-isoxazol.

Bei einem späteren Ansatz wurden die Versuchsbedingungen geändert: 16 g Dichlor-anthrachinon, 28 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 200 ccm absoluter Alkohol, auf vier Bombenrohre verteilt, wurden 14 Stdn. auf 175—180° erhitzt.

Der Bombeninhalte wurde wiederum in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit kalter Natronauge (Lösung A) digeriert. Unlöslich blieben ca. 5 g Substanz (Rückstand B), die aus nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial bestand. Die alkalische Lösung (A) wurde ca. 12 Stdn. verkocht. Erst dann war eine vollkommene Umsetzung erreicht. Die gelblich-weißen, nadelförmigen Krystalle (C) wurden abfiltriert (Filtrat D), mit Wasser gewaschen und zeigten nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 288°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig bezw. Chlorbenzol ließen sich die so erhaltenen 6.2 g Substanz in zwei Körper zerlegen, einen schwer löslichen vom Schmp. 304°, der sich zuerst ausschied, und einen leicht löslichen Teil, der aus der Mutterlauge durch Konzentrieren gewonnen werden konnte und bei 228—230° schmolz. Letzterer erwies sich identisch mit dem Chlor-anthronisoxazol.

Der Körper vom Schmp. 304° war chlorfrei und stickstoffhaltig. Die Analysen desselben:

0.1129 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0285 g H<sub>2</sub>O. —  
0.2435 g Subst.: 24.2 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.79, H 2.56, N 11.96,  
Gef. » 71.22, » 2.80, » 11.30,

weisen auf das Anthra-di-isoxazol (VIII.) hin.

1.5-Dichlor-anthrachinon-*trans, trans*-dioxim.

Das Filtrat D wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt. Hierbei trat eine Ausscheidung gelblich-weißer Flocken (E) ein. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. (Ausbeute 5.2 g.) Dieses Produkt E wurde mit heißem Chlorbenzol mehrmals ausgezogen. Aus dem heißen Filtrat schied sich eine kleine Menge eines Körpers (F) ab, der bei 252° verpuffte und demzufolge jedenfalls mit dem *trans*-Monoxim des Dichloranthrachinons identisch ist.

Der größere Teil von E wurde von Chlorbenzol nicht gelöst. Dieser weißgraue Rückstand wurde auf Ton gepreßt und bei 110° getrocknet. Die chlor- und stickstoffhaltige Substanz schmilzt unter Verpuffen bei 245°.

0.1801 g Sbst.: 0.3577 g CO<sub>2</sub>, 0.0506 g H<sub>2</sub>O. — 0.2039 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1237 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.72, H 2.61, N 9.12, Cl 23.12.

Gef. » 54.17, » 3.12, » 9.19, » 22.94.

Die Analysen weisen also auf ein Dioxim hin, und zwar muß dasselbe das *trans, trans*-Dioxim sein, weil es sich weder zum Oxim des Chlor-anthronisoxazols, noch zum Anthra-di-isoxazol umkochen ließ.

#### Monoxim des Erythro-oxyanthrachinon-methyläthers.

6 g 1-Methoxy-anthrachinon (dargestellt nach D. R.-P. 75054) und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stdn. auf 175—180° erhitzt.

Der aus dunkelbraunen Nadeln bestehende Röhreninhalt wurde in ca.  $\frac{3}{4}$  l Wasser gegossen, der gesamte Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der Filtrückstand hierauf mit verdünnter Natronlauge etwa eine Stunde digeriert. Die in Lauge unlöslichen Teile (2.2 g) erwiesen sich als nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial. Das rotgefärbte Filtrat wurde unter Eiskühlung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei ein ockerfarbener Niederschlag entstand. Er zeigte wenig Neigung zur Krystallisation, doch gelang es, aus heißem Alkohol denselben in geringen Mengen in Form dunkelockerfarbener Nadeln vom Schmp. 198° zu erhalten.

0.1505 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.53. Gef. N 5.32.

#### Oxim des Erythro-oxyanthrachinon-phenyläthers.

10 g Erythro-oxyanthrachinon-phenyläther (dargestellt nach D. R.-P. 158531, Schmp. 140°) und 16 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf 175—180° erhitzt.

Der ganze Röhreninhalt, bestehend aus einer rotbraunen Lösung, in welcher reichliche Mengen von Nadeln ausgeschieden waren, wurde in etwa 1 l Wasser gegossen, die festen Bestandteile abgesaugt und hierauf mit verdünnter Natronlauge eine Stunde digeriert, wobei etwa 4.5 g unverändertes Ausgangsprodukt ungelöst zurückbleiben.

Das tief schwarzrote Filtrat wurde angesäuert; hierbei bildete sich ein ockerfarbener Niederschlag, der in heißem Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol spielend löslich war. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißer, 75-prozentiger Essigsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Teile abgesaugt und bei 110° getrocknet. Der rostbraune Körper sinterte schon bei 155° und schmolz langsam bis 175° durch.

0.1171 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{20}H_{13}O_2N$ . Ber. N 4.44. Gef. N 4.09.

**Monoxim des Anthrarufin-dimethyläthers.**

8 g Substanz (dargestellt nach D. R.-P. 77818, Schmp. 232—234°) und 12 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit ca. 80 ccm absolutem Alkohol, auf 2 Bombenrohre verteilt, 10 Stunden auf 175—180° erhitzt.

Der Inhalt der Röhren, welche einen dicken Brei von rotbraunen Nadeln enthielten, wurde in etwa  $\frac{3}{4}$  l Wasser gegossen, die festen Bestandteile abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge digeriert, wobei etwa 6 g des Ausgangsmaterials ungelöst zurückblieben.

Das tiefrote Filtrat wurde neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag (2.2 g) entstand.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol löslich, kommt jedoch nur in amorphen Flocken heraus.

Die aus heißem Alkohol beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidenden Anteile wurden abgesaugt und bei 110° getrocknet. Sie haben den Schmp. 196°, vorher bei 185° sinternd.

0.1160 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ . Ber. N 4.94. Gef. N 4.76.

**502. Heinrich Wieland und Ernst Wecker:**

**Die Oxydation des Diphenylhydrazins.**

(VIII. Abhandlung über aromatische Hydrazine.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die eingehenden Untersuchungen von Emil Fischer über die Hydrazinverbindungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die *as*-Dialkyl- und -arylhydrazine,

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N.NH_2$ , im wesentlichen die tetrasubstituierten Tetrazene,

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N.N:N.N < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$ , entstehen. Daneben bildet sich in der aromatischen

Reihe, beim Diphenyl-hydrazin mit sauren Oxydationsmitteln, ein intensiv rotvioletter Farbstoff, der namentlich bei Anwendung von unterchloriger Säure oder Brom neben Tetraphenyl-tetrazen

<sup>1)</sup> Abhandlung VII, diese Berichte 43, 699 [1910].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190.