

Über zwei isomere Nitrosophloroglucin- diäthyläther

von

D. Moldauer.

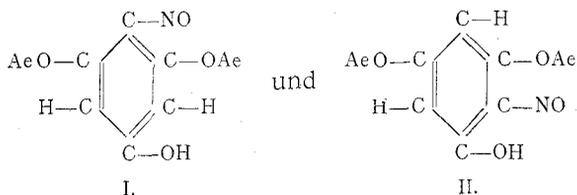
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Gelegentlich von Studien über die Nitrosoverbindungen des Phloroglucins, mit welchen ich beschäftigt war, habe ich auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Phloroglucindiäthyläther untersucht und dabei Beobachtungen gemacht, die ich mit Rücksicht auf die jüngst von Kehrman¹ erschienene Mittheilung schon jetzt veröffentlichen will, obzwar ich mir wohlbewusst bin, dass meine Versuche zu einem abschliessenden Resultate einstweilen noch nicht geführt haben, da meine persönlichen Verhältnisse eine Fortsetzung dieser Arbeit in nächster Zeit unmöglich machen.

Es bilden sich nämlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthyläther des Phloroglucins — wie ich gleich vorausschicken will — zwei isomere Nitroso-Producte

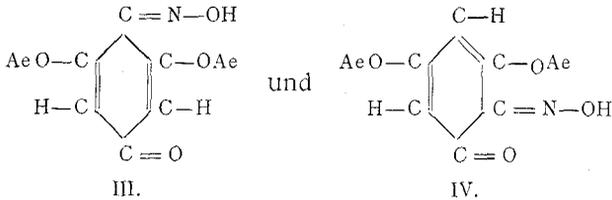
Durch den Eintritt eines Nitroso-estes in den Phloroglucindiäthyläther war die Bildung von zwei Verbindungen voraus-
zusehen, deren Constitution durch die Formeln:



veranschaulicht werden kann.

¹ Berl. Ber. 29, 1415.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt¹ können nun derartige Nitrosoproducte als Monoxime von nachfolgender Constitution aufgefasst werden:



Die beiden Nitrosophloroglucindiäthyläther sind structurverschieden, da eine Überführung derselben in einander nicht zu erzielen ist. Meine Producte zeigen demnach ein völlig anderes Verhalten als die beiden von Henrich² beschriebenen desmotropen Modificationen des Mononitrosoorcins und die von Kehrman und Herz³ erhaltenen Oxime des Oxynaphtochinonimids, die sich nach Belieben in einander verwandeln lassen. Endlich überträgt sich die Verschiedenheit meiner beiden Nitroso- (Oxim-) Verbindungen auch auf die Derivate derselben, so zwar, dass hier eine Stereoisomerie bestimmt ausgeschlossen zu sein scheint.

Ich will nun gleich mit der Beschreibung meiner Versuchsergebnisse beginnen.

Der Diäthyläther des Phloroglucins, den ich zu meiner Untersuchung verwendet habe, wurde im Grossen und Ganzen nach dem Verfahren von Will und Albrecht⁴ dargestellt, nur habe ich statt reinen Phloroglucins das käufliche, mit Diresorcin verunreinigte Product der Einwirkung alkoholischer Salzsäure ausgesetzt. Nach beendeter Reaction wurde der Überschuss des Alkohols und der Salzsäure abdestillirt und der Rückstand mit grösseren Quantitäten von Wasser so lange gewaschen, bis alle Salzsäure vollständig entfernt ist. Die bräunlich gefärbte Masse wird hierauf im Dampfstrom destillirt. Der Phloroglucindiäthyläther verflüchtigt sich hiebei und scheidet sich aus dem

¹ Berl. Ber. 17; 213, 801, 2066; 18: 56- 2224.

² Berl. Ber. 29, 989.

³ Berl. Ber. 29, 1415.

⁴ Berl. Ber. 17, 2106.

durch Öltröpfchen getrübbten Destillat sehr bald in schönen, vollkommen weissen Krystallnadeln aus, während das nicht flüchtige Phloroglucid und das Diresorcin in der Retorte zurückbleiben. Dieser so gewonnene Äther ist vollkommen rein. Er zeigt den von Will und Albrecht angegebenen Schmelzpunkt von 75° . Weiters ist bei der Behandlung desselben mit concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auch nicht die geringste Spur einer Diresorcinreaction zu beobachten. 200 g käufliches krystallwasserhaltiges Phloroglucin lieferten nach diesem Verfahren 140 g reinen getrockneten Äther. Diese günstigen Ergebnisse dürften wohl zu einem zweckmässigen, ökonomischen Reinigungsverfahren des Phloroglucins ausgearbeitet werden können.

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Phloroglucindiäthyläther.

Beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Phloroglucindiäthyläthers in Kalilauge mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit (1 Mol. : 2 Mol.) tritt eine Farbenveränderung nicht ein; wird diese auf etwa 0° abgekühlte Lösung allmählig mit Eisessig versetzt, bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction zeigt, so findet die Ausscheidung eines ziegelrothen krystallinischen Niederschlages statt. So wie saure Reaction eingetreten ist, tritt auch Gasentwicklung ein, welche durch Zersetzung des überschüssigen Nitrits bedingt ist. Nun wird das Reactionsproduct 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann durch Absaugen von der schwach gelblichroth gefärbten Lauge getrennt. Die Ausscheidung, welche in Wasser nahezu unlöslich ist, wird mit Eiswasser so lange gewaschen, bis alle anorganischen Salze entfernt sind, und hierauf erst bei gewöhnlicher, dann bei einer 50 — 60° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die Ausbeute an diesem Rohproduct ist ausserordentlich günstig, und ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen über 95% der theoretisch berechneten Menge.

Das völlig trockene, zu einem feinen Pulver verriebene Reactionsproduct wird mit absolutem Äther extrahirt; dieser nimmt eine Substanz (*A*) auf, welche die Lösung intensiv gelbbraun färbt. Ungelöst bleibt ein Product (*B*), welches nach

wiederholtem Waschen mit Äther ein Aggregat von feinen lichtgelben Krystallnadeln bildet.

Untersuchung von A.

Die ätherische Lösung der Substanz (A) hinterlässt nach dem Abdunsten prächtig glänzende, kleine, dunkelroth gefärbte Blättchen, die in einer bräunlichen dicklichen Mutterlauge eingebettet sind. Letztere wird durch Absaugen entfernt und liefert beim längeren Stehen noch kleine Quantitäten der krystallisirten Verbindung. Dieses so erhaltene Product kann zur weiteren Reinigung aus Äther oder auch aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Letzteres Lösungsmittel nimmt die Substanz nur bei anhaltendem Kochen auf und scheidet sie beim Abkühlen sofort wieder aus. Ich will dieses Product einstweilen als α -Diäthoxychinonoxim bezeichnen, da ich nicht einwandfrei zu entscheiden vermag, ob dasselbe nach der früher angegebenen Formel III oder IV constituirt, wenn es auch in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass ihm die Formel III zugesprochen werden muss.

Das α -Diäthoxychinonoxim bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren prächtig glänzende, kleine Krystallblättchen, die intensiv roth gefärbt sind, den Schmelzpunkt 117° (uncorr.) zeigen und in höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. Die Substanz gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Man erhält von diesem Oxim aus dem Rohproduct 66 bis 70%. Die Verbindung ist in den meisten Solventien, wie Alkohol, Eisessig, Essigäther, Ligroin löslich; von verdünnten Alkalien wird sie mit dunkelbraungelber Farbe in Lösung gebracht, aus welcher sie durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Ebenso krystallisirt sie aus einer Lösung in Eisessig unverändert wieder aus; sie ist demnach gegen Säure und Alkali stabil.

Die Analyse dieser krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche zur Formel $C_{10}H_{13}NO_4$ führen.

I. 0.1913 g Substanz gaben 0.3986 g CO_2 und 0.1048 g H_2O .

II. 0.2378 g Substanz gaben 14.7 cm^3 N bei 24° C. und 746.4 mm .

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56·82	—	56·87
H	6·08	—	6·16
N	—	6·77	6·63

Da die Äthoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode sehr schwankende Werthe ergab, habe ich dieselbe nach dem von Herzig und Meyer¹ angegebenen Verfahren im Doppelkölbchen vorgenommen. Die Resultate zeigen, dass in der Verbindung zwei OC_2H_5 -Gruppen vorhanden sind.

0·1995 g Substanz gaben 0·4455 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet
OC_2H_5	42·70
	42·65

Die gegebene Formel konnte durch die Analysen des Kalium- und des Silbersalzes verificirt werden.

Kalisalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des α -Diäthoxychinonoxims mit einer alkoholischen Kalilösung (1 Mol.:1 Mol.) färbt sich dieselbe intensiv braungelb und scheidet beim Abdunsten schöne, grasgrün gefärbte, kleine Nadeln der Kaliverbindung ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt das Salz eine hellere Farbe. Dasselbe ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von absolutem Äther das Salz aus.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab einen Kaligehalt, welcher mit jenem aus der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{K}$ gerechneten in guter Übereinstimmung steht.

0·4966 g Substanz gaben 0·1743 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Berechnet
K	15·73
	15·66

Silbersalz. Die wässrige Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat rothbraune Flocken aus, die unter dem

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 613.

Mikroskop betrachtet aus feinen Krystallnadeln bestehen. Dieses nahezu unlösliche Salz gab nach dem Trocknen im Vacuum-exsiccator einen Silbergehalt, der zur Formel $C_{10}H_{12}NO_4Ag$ führte.

0·2749 g Substanz gaben 0·0944 g Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet
Ag	33·89
	34·34

Untersucung von *B*.

Das mit (*B*) bezeichnete gelbe Product, welches ich β -Diäthoxychinonoxim benennen will, wurde zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol, in welchem es sehr leicht und schliesslich aus siedendem Wasser, in dem es nur schwierig löslich ist, umkrystallisirt. Aus beiden Lösungsmitteln wird die Substanz in Form kleiner, glanzloser, wolliger Nadeln erhalten, die bei 192 bis 195° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist zum Unterschied von dem rothem Oxim in Äther unlöslich, sie wird von Alkalien mit gelblichbrauner Farbe gelöst. Auf Zusatz einer Säure fällt die Verbindung unzersetzt wieder aus. Auch durch Kochen einer Eisessiglösung während längerer Zeit findet eine Umlagerung nicht statt.

Auch dieses Oxim gibt die Liebermann'sche Reaction.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zur Formel $C_{10}H_{12}NO_4$.

I. 0·2401 g gaben 0·5010 g CO_2 und 0·1310 g H_2O .

II. 0·2372 g Substanz gaben 13·8 cm^3 bei 748·3 mm und 17°.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56·91	—	56·87
H	6·06	—	6·16
N	—	6·63	6·63

Die Äthoxylbestimmung erweist das Vorhandensein zweier abspaltbarer Äthoxylgruppen.

0·2231 g Substanz gaben 0·4880 g AgJ.

In 100 Theilen:

	<u>Berechnet</u>
OC ₂ H ₅	41·83
	<u>42·65</u>

Das β -Diäthoxychinonoxim liefert krystallisirte Salze. Ich habe das Kali- und das Silbersalz dargestellt.

Kalisalz. Die Darstellung desselben wurde in der bei A beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellt es kleine, intensiv blauviolett gefärbte Kryställchen dar, die Krystallwasser enthalten. Letzteres kann erst durch anhaltendes Trocknen bei 120° vollständig entfernt werden. Das Salz ist auch in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Die Kalibestimmung ergab einen mit der Formel C₁₀H₁₂NO₄K übereinstimmenden Werth.

0·3299 g Substanz gaben 0·1162 g K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	<u>Berechnet</u>
K	15·78
	<u>15·67</u>

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser wie die bei 120° ausgeführte Trockenbestimmung zeigt.

0·7946 g Substanz verloren bei 120° C. 0·0572 g H₂O.

In 100 Theilen:

	<u>Berechnet</u>
H ₂ O	7·19
	<u>6·74</u>

Silbersalz. Die wässrige Lösung des Kalisalzes liefert beim Versetzen mit Silbernitrat einen grünen mykrokrystallinischen Niederschlag, der lichtbeständig und nahezu unlöslich ist. Die Silberbestimmung des durch anhaltendes Waschen gereinigten und zur Gewichtsconstanz gebrachten Salzes ergab:

0·2066 g Substanz gaben 0·0698 g Ag.

In 100 Theilen:

	<u>Berechnet</u>
Ag	33·78
	<u>33·89</u>

Die beschriebenen Oxime zeigen ein sehr differentes Verhalten gegen Jodäthyl, indem das α -Diäthoxychinonoxim dabei nur in geringer Menge (circa 20%) einen roth gefärbten Triäthyläther bildet, als Hauptproduct aber eine farblose basische Verbindung liefert, während das β -Diäthoxychinonoxim in ziemlich glatter Weise in einen gelb gefärbten Triäthyläther verwandelt wird.

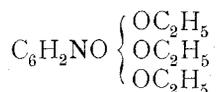
Einwirkung von Jodäthyl auf das α -Diäthoxychinonoxim.

Bei anhaltender Behandlung des völlig getrockneten Kalisalzes mit einem Überschusse von Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung findet schon bei Wasserbadtemperatur eine Einwirkung statt. Unter Ausscheidung von Jodkalium geht die Substanz mit braungelber Farbe in Lösung. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Reaction zu Ende geführt, und zeigt eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe völlig neutrale Reaction. Nun wird der Überschuss des Jodäthyls abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, um das Jodkalium zu entfernen. Die Ausscheidung, welche durch Wasserzugabe sich gebildet hat, wird in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung schüttelt man hierauf mit sehr verdünnter Kalilauge wiederholt aus, um etwa unverändertes Oxim und harzige Massen, die sich als Nebenproduct gebildet haben, zu entfernen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren eine dunkelrothe krystallinische Masse, die in Wasser und verdünnten Alkalien nahezu unlöslich ist, leicht aber von Alkohol aufgenommen wird. Dieses Product besteht aus zwei Substanzen, deren Trennung ziemlich mühevoll und verlustbringend ist. Die alkoholische Lösung scheidet auf allmäligen Zusatz von Wasser ein schwerer lösliches Product (α) ab, während ein leichter lösliches in der Flüssigkeit zurückbleibt und erst auf Zusatz grösserer Wassermengen ausfällt. Selbstverständlich kann durch eine einmalige Behandlung eine durchgreifende Trennung nicht erzielt werden, und ist es nothwendig, dieses fractionirte Fällen öfter zu wiederholen. Schliesslich erhält man Fractionen, die in überwiegenden Quantitäten den farblosen Körper (α) enthalten, und solche, welche vorwiegend aus dem Product β bestehen.

Untersuchung von β .

Das Product β lässt sich aus den betreffenden Fractionen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Ligroin von den letzten Spuren von (α) befreien und wird endlich in Form kleiner, prismatischer, stark glänzender, intensiv roth gefärbter Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 106°C . (uncorr.) zeigen und welche von dem α -Diäthoxychinonoxim durch die Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge unterschieden sind. Das Product, welches ich als α -Diäthoxychinonoximäther bezeichnen will, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

I. 0.2750 g Substanz gaben 0.6007 g CO_2 und 0.1742 g H_2O .

II. 0.2123 g Substanz gaben 11.6 cm^3 N bei 23°C . und 741.1 mm .

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	59.57	—	60.25
H	7.03	—	7.11
N	—	5.99	5.85

Die verschiedenen Äthoxybestimmungen ergaben weder auf die Formel des Triäthyläthers, noch auch unter einander stimmende Werthe. Dies scheint übrigens eine Eigenschaft vieler Phloroglucinderivate zu sein, wie aus der Abhandlung über Quercetin von Herzig¹ zu ersehen ist.

Doch lassen die erhaltenen Zahlen keinen Zweifel darüber, dass hier ein Triäthyläther von der früher angegebenen Formel vorliegt.

I. 0.1700 g Substanz gaben 0.4461 g AgJ.

II. 0.2147 g Substanz gaben 0.5522 g AgJ.

¹ J. d. Ch. G., 543.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
OC_2H_5	50·17	49·18	56·48

Der α -Diäthoxychinonoximäther wird beim längeren Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Alkalien gelöst. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Abdampfen amorphe, dunkel gefärbte Zersetzungsproducte ab.

Untersuchung von α .

Aus dem mit α bezeichneten Antheil lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen eine prächtig krystallisirte, farblose Substanz erhalten. Die Verflüchtigung erfolgt ziemlich langsam, und man erhält grosse Mengen milchig getrübtter Destillate, die bei längerem Stehen zumeist noch schwach röthliche Krystallnadeln abscheiden. Dieselben werden zu ihrer Reinigung wiederholt aus Ligroin unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer solchen Lösung bilden sich zuweilen vollständig farblose, glasglänzende Krystalltafeln von beträchtlicher Grösse.

Herr Hofrath v. Lang hatte die grosse Güte, diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen. Er theilt mir Folgendes mit:

»Die Krystalle sind Prismen von drei Flächen 010, 110, $\bar{1}\bar{1}0$; die Enden der Prismen werden durch eine Fläche 101 geschlossen. Da die Krystalle ins triklinische System gehören, so genügen die beobachteten Flächen nicht zur vollständigen Bestimmung des Axensystems. Zwischen den gut spiegelnden Flächen wurden folgende Winkel beobachtet:

$$\begin{aligned} 010 : 110 &= 63^\circ 52' \\ 010 : \bar{1}\bar{1}0 &= 64 \quad 4 \\ 010 : 101 &= 83 \quad 16 \\ \bar{1}\bar{1}0 : 101 &= 54 \quad 20 \\ 110 : 101 &= 47 \quad 6 \quad 46^\circ 46' \text{ gerechnet.} \end{aligned}$$

Für die durchgeführten Krystallmessungen sei es mir an dieser Stelle vergönnt, Herrn Hofrath v. Lang meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht aber in den gewöhnlichen Solventien, wie Äther, Benzol, Ligroin. Durch Alkalien wird die Substanz, die ich als Äthyl-Pyriphloron-Diäthyläther bezeichnen will, weder gelöst, noch in merklicher Weise verändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°. Besonders hervorgehoben zu werden verdient der Umstand, dass dieses Product die Liebermann'sche Reaction nicht zeigt.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_{12}H_{15}NO_3$ gerechnet werden konnte.

- I. 0·2526 g Substanz gaben 0·5983 g CO_2 und 0·1562 g H_2O .
 II. 0·2286 g Substanz gaben 0·5426 g CO_2 und 0·1400 g H_2O .
 III. 0·2472 g Substanz gaben 14 cm^3 N bei 22° und 745·2 mm.

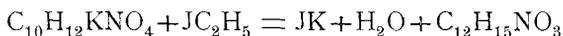
In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C	64·60	64·74	—	65·15
H	6·87	6·80	—	6·78
N	—	—	6·27	6·33

Eine Moleculargewichtsbestimmung, die ich durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung vorgenommen habe, ergab einen Werth, welcher für die Richtigkeit der gegebenen Formel zu sprechen scheint. Als Lösungsmittel wurde Phenol in Anwendung gebracht.

Gramm Phenol	Gramm Substanz	Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Depression	Moleculargewicht	
				gefunden	berechnet
17·8899	0·2466	1·36	0·5125	197·1	221

Die Bildung der Substanz aus dem α -Diäthoxychinonoxim geht unter Abspaltung von Wasser und Eintritt von Äthyl im Sinne der Gleichung



vor sich.

Die Verbindung scheint direct aus dem Oxim und nicht durch Umlagerung aus dem α -Diäthoxychinonoximäther zu erfolgen, da es mir nicht gelungen ist, denselben durch Einwirkung von Kali, Kali und Jodäthyl, oder Jodäthyl allein in den Äthylpyriphlorondiäthyläther umzuwandeln.

Für die Beurtheilung der Constitution des Äthylpyriphlorondiäthyläthers wichtig ist der Umstand, dass derselbe zwei durch Jodwassertoff (nach dem Verfahren von Zeisel) abspaltbare Äthylgruppen enthält, welche demnach in der Verbindung als OC_2H_5 -Reste vorhanden sind. Nach der Methode von Herzig und Meyer konnten ebenfalls nur zwei Äthyle abgetrennt werden; und damit ist der Beweis erbracht, dass in der Verbindung kein Äthyl mit dem Stickstoff in Verbindung steht.

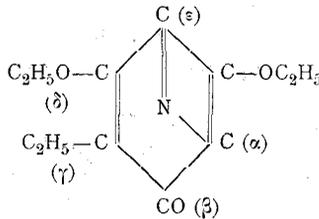
Die Resultate der Äthoxylbestimmung sind folgende:

- I. 0·2076 g Substanz gaben 0·4293 g AgJ.
- II. 0·1978 g Substanz gaben 0·4118 g AgJ.
- III. 0·2068 g Substanz gaben 0·4273 g AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
OC_2H_5	39·54	39·80	39·51	40·72

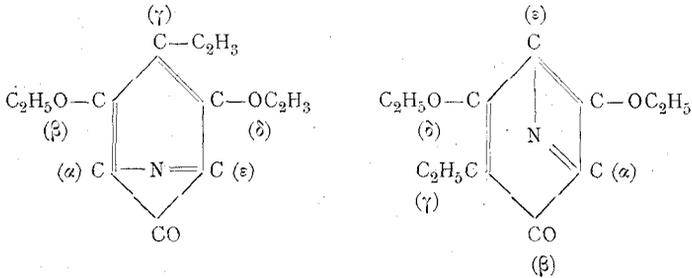
Mit Rücksicht auf dieses Ergebniss könnte — ich spreche dies nur vermuthungsweise aus — die Constitution des Äthylpyriphlorondiäthyläthers unter Zugrundelegung der Eingangs gegebenen Formel III für das Diäthoxychinonoxim durch das Schema:



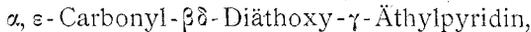
ausgedrückt werden, und würde es als ϵ, Δ^α -Äthoxymethin- δ -Äthoxy- γ -Äthyl- β -Pyridon zu betrachten sein.

Würde aber dem Oxim die Formel IV zugesprochen werden müssen, dann würde die Constitution des Äthylpyri-

phlorondiäthyläthers durch nachfolgende Schemata veranschaulicht werden können:



und es wäre im ersten Falle als



im zweiten Falle als



aufzufassen.

Eine Entscheidung hierüber könnte nur durch das Studium der Reductions- und Oxydationsproducte erfolgen.

Nach den gegebenen Formeln müsste der Äthylpyriphlorondiäthyläther basische Eigenschaften besitzen. Dies ist auch wirklich der Fall; denn derselbe liefert nicht nur eine schon kristallisierte Verbindung mit Salzsäure, sondern auch eine Platindoppelverbindung, die ich im Nachfolgenden beschreiben will.

Chlorhydrat. Die Substanz löst sich in einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf. Lässt man die Lösung im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure abdunsten, so bilden sich caffèinartig aussehende, lange, seidenglänzende Nadeln, die die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Nach dem Absaugen der Säure wurde die Verbindung auf einer Thonplatte getrocknet. Es erfordert eine ziemliche Zeit, um die anhaftende freie Säure zu entfernen.

Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von 72—78°. Dabei entweicht aber unter Aufschäumen Chlorwasserstoff. Wasser zersetzt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig in ihre Componenten. Auch beim langen Stehen im Vacuum findet Abgabe von Salzsäure statt. Die Lösung der

Base in Salzsäure färbt sich bei längerer Berührung mit Luft kirschroth.

Die Chlorbestimmung, die ich in einer über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe vorgenommen habe, ergab einen Chlorgehalt, der mit jenem aus Formel $C_{12}H_{15}NO_3 + HCl$ berechneten in annähernder Übereinstimmung steht.

0·3177 g Substanz gaben 0·1665 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet
Cl.....	13·00
	13·78

Chloroplatinat. Bei Zugabe einer Lösung von Platinchlorid in Salzsäure zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure scheidet sich sofort eine hellgelb gefärbte, krystallinische Masse aus, die ich nach dem Absaugen aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt habe. Von diesem Lösungsmittel wird die Doppelverbindung in der Kochhitze aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen wieder in feinen, zu Krystallflocken vereinigten Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und hierauf im Vacuum getrocknet. Das Chloroplatinat wird durch Wasser vollständig zersetzt. Die Platin- und Chlorbestimmung ergaben Zahlen, die zur Formel $2(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl) + PtCl_4$ führten.

I. 0·2392 g Substanz gaben 0·0554 g Pt.

II. 0·1952 g Substanz gaben 0·1920 g AgCl.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt.....	23·16	—	22·81
Cl.....	—	24·41	25·02

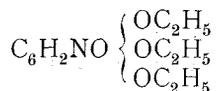
Einwirkung von Jodäthyl auf das β -Diäthoxychinonoxim.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl liefert dieses Oxim einen Triäthyläther von der Formel $C_{12}H_{17}NO_4$ in ziemlich glatter Weise.

Die Darstellung wurde wieder aus dem getrockneten Kalisalz bewerkstelligt, welches mit einem Überschuss von Jodäthyl

in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad während einer Stunde gekocht wurde. Der Rückstand, der nach dem Verjagen des überschüssigen Jodäthyls verbleibt, wird in Wasser vertheilt und mit Äther durchgeschüttelt. Die ätherische, mit Ätzkali gewaschene Lösung wird hierauf mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Abdunsten dieser schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit gewinnt man den Triäthyläther in Form verfilzter, schwach gelblich gefärbter, seidenglänzender Nadeln, die nicht nur in Alkohol, sondern auch von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Wasser vermag nur in der Siedehitze sehr geringen Quantitäten der Substanz zu lösen. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung wurde bei $117-118^{\circ}$ C. (uncorr.) liegend gefunden. In hoher Temperatur verflüchtigt sich die Substanz unverändert und bildet beim langsamen Sublimiren grosse, fast farblose Krystallspiesse.

Die Analysen gaben mit der Formel



übereinstimmende Werthe.

- I. 0.2116 g Substanz gaben 0.4667 g CO_2 und 0.1312 g H_2O .
 II. 0.2551 g Substanz gaben 14.2 cm^3 N bei 749.3 mm und 22° C.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	60.15	—	60.25
H	6.89	—	7.11
N	—	6.20	5.85

Die Äthoxylbestimmung nach den Verfahren von Zeisel und Herzig gab übereinstimmende Werthe, welche jedoch nicht unerhebliche Abweichungen von den berechneten zeigen. Der Grund hiefür mag wohl in den früher erwähnten eigenthümlichen Verhältnissen der Phloroglucinderivate liegen.

- I. 0.2010 g Substanz gaben 0.5600 g AgJ.
 II. 0.1386 g Substanz gaben 0.3376 g AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
OC_2H_5	53.27	53.48	56.48

Einwirkung von Zinnchlorür auf das α -Diäthoxychinonoxim.

Wird das in concentrirter Salzsäure vertheilte Oxim mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür versetzt, so tritt schon nach wenigen Augenblicken Entfärbung der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit ein und es bildet sich ein schwer lösliches, gelbgrau gefärbtes Krystallpulver. So wie eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr erfolgte, wurde dieselbe abgesaugt, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelzinn befreite Flüssigkeit gab beim Abdestilliren im Vacuum eine völlig weisse, krystallinische Salzmasse, die sehr luftempfindlich ist und welche nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse dieses Productes zeigt, dass nicht nur die NOH-Gruppe zu einer NH_2 -Gruppe reducirt wurde, sondern dass auch Abspaltung eines Äthyls eingetreten ist. (Ich erhielt bei einer Verbrennung C 46·41; H 7·07; die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3 + \text{HCl}$ würde für C 46·7, für H 5·9 verlangen. Dieses Reductionsproduct liefert einen weiteren Beweis für die angegebene Constitutionsformel, zumal die Nitrosophenole, wie von Nietzki und Kehrman¹ nachgewiesen wurde, bei der Einwirkung von Zinnchlorür Amidoproducte liefern.

Das Oxim reagirt auch mit Phenylhydrazin. Beim längeren Stehen der ätherischen Lösung beider Körper krystallisirt eine farblose Substanz aus, die schon bei ziemlich niedriger Temperatur Zersetzung erleidet. Schon lange unter 152° (uncorr.), wo ein beginnendes Schmelzen zu beobachten ist, verändert sich das Aussehen der Substanz, indem sie sich bräunt. Auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz, die sich nur in untergeordneten Mengen bildet, bin ich nicht näher eingegangen.

Mit Hydroxylamin reagirt das Oxim weder in neutraler, noch in saurer Lösung.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden als α und β bezeichneten Diäthoxychinonoxime sollen schliesslich noch durch die folgende Zusammenstellung besonders hervorgehoben werden.

¹ Berl. Ber., 20, 216.

	α -Diäthoxy- chinonoxim	β -Diäthoxy- chinonoxim
Farbe.....	intensivroth	hellgelb
Löslichkeit in Äther.....	löslich	unlöslich
Schmelzpunkt.....	117°	195°
Farbe des Kalisalzes.....	grün	violett
Farbe des Silbersalzes.....	braunroth	grün
Farbe des Oximäthers.....	roth	hellgelb
Schmelzpunkt des Oximäthers.....	106°	118°

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei der Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.