

welche (aus Ligroin umkristallisiert) bei 53° schmelzen und ergab bei der Analyse:

0.141 g Substanz lieferten 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 745 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).CH_3$	
N 7.91	8.29 pCt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

107. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Reactionen einiger Dialdehyde und Ketone.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem ich in Heft 11 der vorjährigen Berichte gezeigt habe, dass sich ein Gesetz in Beziehung auf die Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone vor der Hand noch nicht aufstellen lässt, jedenfalls aber die früher aufgestellte Regel, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Carbonylgruppen mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren, als gänzlich beseitigt anzusehen ist, war es interessant, das Verhalten von Dialdehyden gegen Hydroxylamin zu studiren. — Hierzu wurde ich noch besonders durch folgenden Umstand veranlasst: Westenberger hat gezeigt, dass sich Terephthalaldehyd mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu Terephthalaldoxim verbindet, und dass dies Aldoxim, abweichend von allen seinen Analogen, mit Chloracetyl nicht Terephthalonitril sondern einen sehr beständigen Acylester liefert. Diese merkwürdige Beobachtung, von deren völliger Richtigkeit erst kürzlich wieder Hr. Zelinsky im hiesigen Laboratorium sich überzeugt hat, macht es erwünscht, das Verhalten eines isomeren Dialdoxims gegen Chloracetyl kennen zu lernen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophthalaldehyd.

Der Isophthalaldehyd ist von Hrn. Dr. Faust in Göttingen zuerst rein dargestellt worden. Die ältere Angabe, die den Körper als Oel hinstellt, muss sich auf ein ganz unreines Präparat beziehen; das mir von Hrn. Dr. Faust freundlichst überlassene bestand aus Krystallblättchen, die genau wie Benzoësäure aussehen, und welche alle Farben-reactionen der Aldehyde in der ausgezeichnetsten Weise zeigten und mit Kaliumpermanganat reichlich reine Isophthalsäure lieferten. Schmelz-

punkt 113—114° C. Zu einem Molekül des Isophtalaldehydes wurden in wässriger Lösung unter Abkühlung 3 Moleküle salzaures Hydroxylamin und 3 Moleküle Natron gesetzt, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmt. Nach Beendigung der Reaction schüttelte man die wässrige Lösung, nachdem der reichlich gebildete Niederschlag abfiltrirt worden war, mit Aether aus und krystallisierte den Niederschlag und den nach der Verdunstung des Aethers erhaltenen Körper aus heissem Alkohol um. Auf diese Weise erhielt ich glänzende weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 211—212° lag.

0.1719 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 746 mm Barometerstand 26.3° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0295 g = 17.16 pCt. Stickstoff.

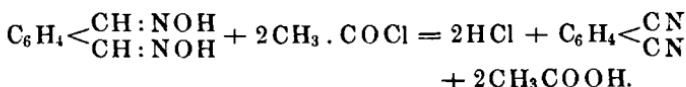
Berechnet

für $C_6H_4 < \begin{matrix} CH: NOH \\ CH: NOH \end{matrix}$	Gefunden
N 17.06	17.16 pCt.

Einwirkung des Isophtalaldoxims auf Acetylchlorid.

Zu einem Ueberschuss von Acetylchlorid setzte man allmählich die fein gepulverte Isonitrosoverbindung des Dialdehydes, erwärmte das Gemenge längere Zeit auf dem Wasserbade und erhielt nach Vertriebung des überschüssigen Acetylchlorides durch Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert, kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 151—152° ergab. Der Körper erwies sich als reines Metadicyanbenzol.

Der bei dieser Reaction stattfindende Process kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



0.1536 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 745 mm Barometerstand 30.1 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0337 g = 21.94 pCt. Stickstoff.

Berechnet

für $C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$	Gefunden
N 21.87	21.97 pCt.

Sonach reagirt das Isophtalaldoxim ganz normal, wie die übrigen Aldoxime, und verhält sich also total verschieden von dem isomeren Terephthalaldoxim.

Der Aethyläther des Isophtalaldoxims wurde in bekannter Weise mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl bereitet, in ätherischer Lösung mit Thierkohle gekocht und nach theilweiser Verdunstung des Aethers in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

0.1520 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und 744 mm Barometerstand 18° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0199 g Stickstoff = 13.09 pCt.

Berechnet		Gefunden
für C ₆ H ₄ <CH: NOC ₂ H ₅		
CH: NOC ₂ H ₅		
N 12.96		13.09 pCt.

Der Methyläther des Isophthalaldoxims bildet farblose Nadeln, welche bei 77° schmelzen.

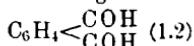
0.1964 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 24° C. und 753 mm Barometerstand 25.9° ccm Stickstoff, entsprechend 0.0287 g = 14.61 pCt

Berechnet		Gefunden
für C ₆ H ₄ <CH: NOCH ₃		
CH: NOCH ₃		
N 14.58		14.61 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Orthophthalaldehyd.

1 Molekül Phtalaldehyd¹⁾ wurde mit 4 Molekülen salzaurem Hydroxylamin und 4 Molekülen Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung einen Tag hindurch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt; nach theilweiser Vertreibung des Alkohols wurde mittelst Wasser ein krystallinischer Körper ausgefällt, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 245° bildete.

¹⁾ Der so viel gesuchte Phtalaldehyd, welchen auch Hjelt (diese Beichte XVIII, 2879) schon in Händen gehabt zu haben scheint:



ist ebenfalls von Hrn. Dr. Faust in Göttingen dargestellt und mir zur Prüfung übergeben worden. Er bildet ein farbloses, durchsichtiges, etwas dickliches Oel von schwachem Bittermandelölgeruch, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt und an der Luft erst nach vieltägigem Stehen langsam oxydiert wird. Kaliumpermanganat oxydiert es glatt zu Phtalsäure. Von dem isomeren Phtalid ist der Körper total verschieden. Er gibt die Reactionen der Aldehyde, reduciert ammoniakalische Silberlösung, seine alkoholische Lösung liefert mit fuchsinschweißiger Säure eine schön violettröthe Färbung. Mit Anilin gibt er schon in der Kälte ein Condensationsproduct.

Colson und H. Gautier (Compt. rend. 102, 690) beschreiben in derselben Abhandlung, in welcher sie den Isophthalaldehyd irrtümlich als ein Oel schildern, auch den Phtalaldehyd, und zwar als gegen 52° schmelzende, hellgelbe Krystalle, deren Zusammensetzung ungefähr die des Phtalaldehyds sei. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass sie mit etwas Phtalaldehyd unreiniges Phtalid unter Händen hatten.

Über die Darstellungsweise dieser neuen Aldehyde wird Hr. Dr. Faust demnächst selbst berichten.

Victor Meyer.

0.1046 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 21° C. und 757 mm Barometerstand 15.8 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0179 g = 17.11 pCt. Stickstoff.

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$CH : NOH$ (1. 2)	
	$CH : NOH$	
N	17.06	17.11 pCt.

Alle bis jetzt untersuchten Dialdehyde verbinden sich also mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu wohl charakterisierten und gut krystallisierten Verbindungen.

In meiner letzten Abhandlung (Diese Berichte XIX, 1852) habe ich das Verhalten des Tetramethyldiamidobenzophenons gegen Hydroxylamin studirt und gefunden, dass dieses Keton mit Hydroxylamin relativ leicht, hingegen mit Phenylhydrazin in keiner Weise in Verbindung gebracht werden konnte, weder mit salzaurem, noch mit freiem Phenylhydrazin, noch nach der von E. Fischer bevorzugten Methode in essigsaurer Lösung. Es war daher zu prüfen, ob auch andere amidirte Ketone wohl mit Hydroxylamin, nicht aber mit Phenylhydrazin reagiren würden, und deshalb habe ich die folgenden Versuche angestellt, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen. Ich bin bei diesen Versuchen auf keine Gesetzmässigkeit gestossen, denn die von mir untersuchten nitrirten und amidirten Ketone gehen sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Phenylhydrazin gut charakterisierte Verbindungen ein; eine Ausnahme bildet bislang nur das Tetramethyldiamidobenzophenon. Für die Thatsache, dass gerade dieses Keton kein Hydrazid bildet, kann ich vor der Hand noch keine Erklärung geben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Dinitrobenzophenon.

1 Molekül β -Dinitrobenzophenon wurde mit 3 Molekülen salzaurem Hydroxylamin und 3 Molekülen Natriumhydroxyd in conc. alkoholischer Lösung einen Tag hindurch am Rückflusskühler gekocht. Nachdem dann der grösste Theil des Alkohols abdestillirt war, fällt man mit Wasser eine harzige Masse aus, die mit Thierkohle gereinigt und aus heissen Alkohol umkrystallisiert, kleine goldgelbe Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt zwischen 205 und 207° C. lag.

0.1568 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 20° C. und einem Barometerstande von 740 mm 20.9 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0232 g = 14.79 pCt. Stickstoff.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4NO_2 > C : NOH$		
$C_6H_4NO_2$		
N	14.63	14.79 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Dinitrobenzophenon.

Auf 1 Molekül festes β -Dinitrobenzophenon lässt man 2 Moleküle salzaures Phenylhydrazin, in wenig Wasser gelöst einwirken. Nach

eintägigem Stehen des Gemenges hatte sich eine rothe harzige Masse ausgeschieden, die in heissem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich war; aus Eisessig erhielt man ein schönes rothes Pulver, das Fehling'sche Lösung leicht reducirt und einen Schmelzpunkt von 219 bis 220° C. zeigte.

0.1618 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 18° C. und einem Barometerstande von 738 mm 22.5 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0252 g = 15.57 pCt. Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4NO_2 > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$	
N 15.64	15.57 pCt.

Sonach verhalten sich, wie nicht anders zu erwarten war, die nitrirten Ketone in völlig normaler Weise. Von Interesse war es nun, nach dem constatirten abweichenden Verhalten des Michler'schen Ketons, das Verhalten der amidirten Ketone zu studiren.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Diamidobenzophenon.

1 Moleköl des Ketons wurde mit 1½ Molekülen salzaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang erhitzt. Nach theilweiser Verjagung des Alkohols setzte man zu dem Rückstande Wasser und etwas Ammoniak, zog die wässrige Lösung mit Aether aus und krystallisierte den nach Verdunstung des Aethers erhaltenen Körper aus Aether um. Schmelzpunkt 177 bis 178°.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4NH_2 > C : NOH$	
N 18.50	18.69 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Diamidobenzophenon.

1 Moleköl β -Diamidobenzophenon wurde in alkoholischer Lösung mit 1½ Molekülen salzaurem Phenylhydrazin unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade gekocht. Durch Wasser fällt man dann einen amorphen Niederschlag aus, der durch Zusatz von Ammoniak sich noch reichlicher bildete, um nach einiger Zeit sich zu Klumpen zusammen zu ballen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt man schöne gelbliche Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 183° C. besassen. Die Analyse ergab:

0.1990 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 24° C. und einem Barometerstande von 739 mm 34 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0370 g = 18.59 pCt. Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4NH_2 > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$	
N 18.54	18.59 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Amidoacetophenon.

1 Moleköl des *p*-Amidoacetophenons wurde mit 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Man setzte hiernach Wasser hinzu, machte die wässrige Lösung alkalisch und schüttelte dieselbe mehrere Male mit Aether aus; nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein krystallinischer Körper zurück, welcher aus Alkohol umkrystallisiert kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 147 bis 148° ergab.

0.1860 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 14° C. und einem Barometerstande von 743 mm 30.3 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0347 g = 18.70 pCt. Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ (1.4)	
CH_3	
N 18.67	18.70 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf *p*-Amidoacetophenon.

Auf 1 Moleköl *p*-Amidoacetophenon liess man 2 Moleküle salzaures Phenylhydrazin, in wenig Alkohol gelöst, unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang unter Kochen am Rückflusskübler einwirken. Beim Erkalten der Lösung bildete sich ein rother krystallinischer Niederschlag, der durch wiederholtes Waschen mit Wasser von dem ihm anhaftenden salzauren Phenylhydrazin befreit, aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Wie die Analyse ergab, ist der Körper das salzaure Salz des Phenylhydrazinderivates des *p*-Amidoacetophenons, welches sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes bräunte und bei 205 bis 207° C. in lebhaftes Sieden gerieth.

0.1600 g Substanz gaben mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 21° C. und einem Barometerstande von 736 mm 23.6 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0260 g = 16.25 pCt. Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	
CH_3	
N 16.06	16.25 pCt.

0.1490 g der Substanz gaben mit festem Silbernitrat im Rohr auf 250° C. erhitzt 0.0750 g Chlorsilber, entsprechend 0.0199 g Chlor = 13.36 pCt. Chlor.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	
CH_3	
Cl 13.57	13.36 pCt.

Das Ergebniss der in dieser und meinen früheren Abhandlungen mitgetheilten Versuche lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Diketone reagieren mit 1 oder 2 Molekülen Hydroxylamin, und zwar wirken einige mit der Gruppe CO.CO versehene nur auf

1 Moleköl, einige getrennte Carbonylgruppen enthaltende aber auch auf 2 Moleküle der Base.

Alle untersuchten Ketone reagiren mit Hydroxylamin; mit Phenylhydrazin alle, mit Ausnahme des Ketons:



Kein Lacton reagirt mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin aber reagirt das Phtalid so leicht wie ein Keton. Ebenso reagirt der aus Terephthalylchlorid und Zinkäthyl erhaltene, wahrscheinlich lactonartige Körper nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

108. Louis E. Levi: Ueber Thiophengrün.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Chemie des Thiophens, welche sonst ein getreues Abbild derjenigen der aromatischen Verbindungen darstellt, enthält eine Lücke, da es bisher auf keine Weise hat gelingen wollen, die den Anilinfarbstoffen entsprechenden Körper darzustellen. Weder durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Amidothiophen, noch aus Nitrothiophen (beim Arbeiten nach dem sogenannten Nitrobenzolverfahren) werden Farbstoffe gebildet. Diese Lücke ist um so auffallender, als das Thiophen selbst in viel höherem Maasse als das Benzol chromogenen Charakter zeigt — sind doch bekanntlich alle früher dem Benzol und Toluol zugeschriebenen Farbenreactionen durch Victor Meyer auf Beimengungen von Thiophenen zurückgeführt und die entstandenen Farbstoffe als Thiophenderivate erkannt worden.

Unter den zahlreichen Versuchen zur Gewinnung fuchsinaartiger Körper der Thiophenreihe, welche in hiesigem Laboratorium unternommen wurden, sind mir diejenigen zugefallen, welche auf Ueberführung eines dem Triphenylmethan entsprechenden Thiophenderivates in Farbstoffe abzielten. Ich habe denn auch früher¹⁾ den Körper $CH\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3S \end{array}$ beschrieben. Diesen habe ich seither einer eingehenden und mühevollen Untersuchung unterzogen, welche aber in Bezug auf

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1623.