

mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Der noch warmen Lösung fügt man allmälig soviel von einer concentrirten Natriumnitritlösung hinzu, bis die violette Farbe der Flüssigkeit sich eben in eine gelbbraune verwandelt hat. Man kocht einige Zeit, und fügt, falls die violette Farbe nochmals zum Vorschein kommt, wiederum etwas Nitrit hinzu. Ein Ueberschuss des Letzteren ist jedoch zu vermeiden.

Das rohe Azonaphthalin wird mit Wasser gefällt, in alkoholischer Lösung mit Thierköhle gekocht und schliesslich wiederholt aus Eisessig krystallisiert. Man erhält es schliesslich in dunkelbraunen, stahlblau schimmernden Blättchen, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lassen. Das $\beta\alpha$ -Azonaphthalin schmilzt bei 136° also weit niedriger als die α -Verbindung (190°) und unterscheidet sich von dieser durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. sowie durch ein verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Letztere löst das α -Azonaphthalin mit blauer Farbe, beim Erhitzen auf 150° entsteht eine violette, ziegelroth fluorescirende Lösung. Die schwefelsaure Lösung des $\beta\alpha$ -Azonaphthalins ist violett gefärbt, die Bildung eines fluorescirenden Körpers tritt beim Erhitzen nicht ein.

Die Zusammensetzung dieses zweiten Azonaphthalins wurde durch die Analyse controllirt.

Berechnet für $C_{30}H_{14}N_2$	Gefunden		
	I	II	III
C 85.11	85.09	84.65	— pCt
H 4.96	5.85	5.34	— »
N 9.96	—	—	10.48 »

Seiner Entstehung zufolge muss ihm die Constitutionsformel $\overset{\beta}{C_{10}H_7}\overset{\alpha}{.N:N.C_{10}H_7}$ zukommen.

Basel, Universitätslaboratorium.

132. R. Nietzki und Fr. Kehrmann: Ueber Chinondioxim und Dinitrosobenzol.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die wiederholt beobachtete Thatsache, dass Hydroxylamin in sauren Lösungen einen oxydirenden Einfluss ausübt, dass z. B. Krokonsäure in das Pentoxim der Leukonsäure,¹⁾ Anthranol in das Oxim des Anthrachinons²⁾ verwandelt wird, veranlasste uns, die Einwirkung des

¹⁾ Nietzki und Benckiser, Diese Berichte XIX, 305.

²⁾ E. v. Meyer, Journ. f. pr. Chem. 29 (II), 494.

Hydroxylamins auf Hydrochinon näher zu untersuchen. Nach den bisher vorliegenden Angaben scheint freies Hydroxylamin auf Hydrochinon nicht einzuwirken. E. Hepp erhielt aus Nitrosophenol, H. Goldschmidt aus Chinon bei der Behandlung mit alkalischer Hydroxylaminlösung Hydrochinon.

Salzsäures Hydroxylamin reagirt auf wässrige Hydrochinonlösung in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit dunkel und scheidet einen braunen, zur Untersuchung wenig einladenden Körper ab.

Ganz anders verläuft der Process bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure. Da die vorhandene Säuremenge jedoch einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt, geben wir hier die Bedingungen an, welche für die Darstellung des unten beschriebenen Körpers die günstigsten sind.

1 Theil Hydrochinon wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Salzsäure versetzt. Nach etwa zwölfständigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge feiner, fast farbloser Nadeln ausgeschieden. Der entstandene Körper löst sich in verdünntem Ammoniak mit grünlich gelber Farbe und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure abgeschieden. Mineralsäuren fällen ihn ebenfalls in Form von feinen, fast farblosen Nadeln. Die Substanz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in schönen, gelblich gefärbten Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust farblos werden. Bei der Krystallisation aus Wasser findet jedoch stets eine theilweise Zersetzung statt, und wir sahen uns deshalb veranlasst, Aether als Lösungsmittel zu benutzen.

Aus stark wasserhaltigem Aether erhielten wir den Körper in gelb gefärbten, augenscheinlich wasserhaltigen Nadeln, während sich aus einigermaassen trockenem Aether kleinere, fast farblose Krystalle abschieden. Vom Nitrosophenol ist der Körper schon durch seine weit geringere Löslichkeit, sowie durch seinen schwächeren Säurecharakter verschieden. Während Nitrosophenol sich gegen 130° zersetzt, erträgt die neue Substanz ein Erhitzen auf über 200° , und erst gegen 240° tritt allmählich Bräunung und Zersetzung ein. Die Analyse d^r bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_6H_6N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	52.17	51.85	51.70	52.32	—	—
H	4.34	5.05	4.62	4.73	—	—
N	20.29	—	—	—	20.49	—

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Körper in Paraphenylendiamin über. Löst man ihn in verdünntem Ammoniak,

so lässt er sich daraus durch Salzsäure nur mit grossem Verlust abscheiden. Durch Ausschütteln mit Aether konnte aus den Mutterlaugen Nitrosophenol gewonnen werden. Nach der oben gefundenen Zusammensetzung und dem erwähnten Verhalten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass hier das Chinondioxim,



vorliegt.

Löst man den Körper in Alkalilauge und fügt Ferricyankaliumlösung hinzu, so entsteht sofort ein goldgelber, dem Bleichromat ähnlicher Niederschlag. Die neu entstandene Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln wenig löslich und lässt sich in keiner Weise umkristallisieren. Wir haben sie deshalb aus reinem Material bereitet und nach gutem Auswaschen und Trocknen direct zur Analyse verwandt. Diese führte zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	52.95	52.47	52.64	—	—
H	2.94	3.22	3.07	—	—
N	20.58	—	—	20.24	—

Die Oxydation des Chinondioxims verläuft demnach in derselben Weise, wie Illinskij¹⁾ es bei dem von Goldschmidt und Schmidt²⁾ dargestellten β -Naphtochinondioxim beobachtete.

Der Körper muss mithin als Paradinitrosobenzol aufgefasst werden. Durch Reduction wird er, wie das Dioxim, in Paraphenylendiamin übergeführt, welches in beiden Fällen durch die Indophenol-, Indamin- und Safraninreaction identifiziert wurde. Bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure geht er in Paradinitrobenzol über, welches nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 171° zeigte. Auch beim Kochen mit Ferricyankaliumlösung entsteht Dinitrobenzol.

Das Dinitrosobenzol sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unverändert und ist auch mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Kocht man es mit einer Lösung von salzsaurer Hydroxylamin, so löst es sich unter starker Gasentwickelung allmählich auf und beim Erkalten krystallisiert Chinondioxim in langen gelblichen Nadeln aus.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3497.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2060.

Das Hydroxylamin wirkt hier demnach wasserstoffaddirend, während es in anderen Fällen wieder oxydirende Wirkungen auszuüben vermag.

Die Bildung des Chinondioxims aus Hydrochinon ist wohl nur durch eine Oxydationswirkung des Hydroxylamins zu erklären, welche zunächst zur Bildung von Chinon führt. Es lag die Möglichkeit vor, dass das Chinon nur im Entstehungszustande auf Hydroxylamin unter Bildung des Dioxims reagirt. Die grosse Zersetzung des letzteren Körpers und seine grosse Aehnlichkeit mit dem Nitrosophenol liess jedoch auch die Möglichkeit zu, dass eine directe Bildung desselben aus Chinon bisher übersehen wurde.

Der Versuch hat ergeben, dass die Substanz sich sowohl aus Chinon als auch aus Nitrosophenol in reichlicher Menge erhalten lässt, wenn man diese Körper in kalter wässriger, etwas angesäuertem Lösung, mit überschüssigem, salzaurem Hydroxylamin behandelt. Das Verhalten des Dioxims gegen alkalische Ferricyankaliumlösung gestattet eine sichere Unterscheidung desselben vom Nitrosophenol. Dass Hr. H. Goldschmidt bei seinen schönen Versuchen über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinon den Körper nicht erhielt, ist wohl nur dem Umstand zuzuschreiben, dass er meist in warmer alkoholischer Lösung, also unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet hat.

Basel. Universitätslaboratorium.

133. L. Edeleano: Ueber einige Derivate der Phenylmethacrylsäure und der Phenylisobuttersäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. März.)

Im Jahre 1877 hat Perkin¹⁾ eine Methode zur Darstellung ungesättigter aromatischer Säuren aufgefunden, welche auf der zwischen aromatischen Aldehyden und Anhydriden der Fettsäuren sich vollziehenden Condensation beruht. Ueber die Rolle, welches das Anhydrid und das zugesetzte Salz der Fettsäure bei diesem Processe spielen, haben sich Perkin und später Fittig ausgesprochen. Ohne auf die

¹⁾ Journ. of the chem. soc. X, 388.