

so würde dies schon einen Fehler von 5 in der Dampfdichte bedingen, das heisst dieselbe würde sich alsdann zu circa 65 (statt 59.75) berechnen. Dies beweist klar die absolute Nothwendigkeit genauerer Messung.

Ueber weitere Versuche in obiger Richtung werden wir später berichten.

Göttingen, März 1887.

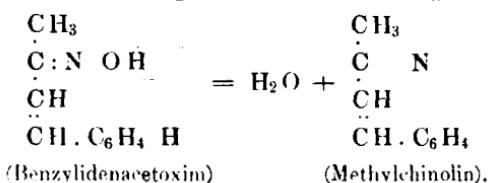
Organisches Laboratorium der Universität.

198. Nicolaus Zelinsky: Ueber Benzylidenacetoxim und die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dasselbe.

(Eingegangen am 17. März.)

Die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Benzylidenacetoxim habe ich zu untersuchen begonnen in der Erwartung, zu einer Synthese des Methylchinolins zu gelangen. Ich erlaube mir über die — ganz unvollendete — Untersuchung eine kurze Mittheilung zu machen, da ich erfahren habe, dass Versuche in der gleichen Richtung auch von Hrn. Prof. Japp in London¹⁾ beabsichtigt sind.

Ich beabsichtige vom Acetoxim des Benzylidenacetons ausgehend zum Methylchinolin zu gelangen nach der Gleichung:



Darstellung des Benzylidenacetoxims.

1½ Moleküle Aetznatron, in wenig wässrigem Alkohol gelöst, wurden allmählich zu der äquivalenten Menge von ebenfalls in wässrigem Alkohol gelösten Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und das in Alkohol gelöste Benzylidenaceton (1 Mol.) zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, alsdann schieden

¹⁾ Hr. Prof. Japp hatte die Güte auf Fortsetzung seiner Versuche nicht nur zu verzichten, sondern mir sogar seinen Vorrath an Benzylidenacetoxim zu übersenden, wofür ich ihm herzlich danke.

sich nach dem Erkalten reichlich Krystalle aus, welche nach dem Umkristallisiren aus heissem, 60procentigem Alkohol bei 115—116° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0.2265 g Substanz gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 734 mm Barometerstand und 15° Temperatur.

| | Berechnet |
|----------|------------------------------------------------------|
| | CH_3 |
| | $\ddot{\text{C}} : \text{NOH}$ |
| für | CH |
| Gefunden | $\ddot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ |
| N 9.2 | 8.9 pCt. |

Zur weiteren Charakterisirung des Acetoxims wurde sein Bromadditionsproduct in üblicher Weise dargestellt. Es stellt Krystalle dar, welche aus heissem Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, bei 144 bis 145° unter Zersetzung schmelzen.

Von wasserentziehenden Agentien wandte ich zuerst Acetylchlorid an und erhielt als Reactionsproduct ein Oel, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, welche durch Umkristallisation aus Aether erhalten wurden, zeigten den Schmelzpunkt 90—91°. Es hatte jedoch nicht, wie ich gewünscht hatte, eine Abspaltung von Wasser stattgefunden, sondern, wie eine Analyse ergab, war eine Acetylierung des Acetoxims eingetreten.

Stickstoffbestimmung:

0.1725 g Substanz gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei 736 mm Barometerstand und 7° Temperatur.

| | Berechnet |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|
| | CH_3 |
| | $\ddot{\text{C}} : \text{N}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ |
| für | CH |
| Gefunden | $\ddot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ |
| N 6.90 | 6.89 pCt. |

Concentrirte Schwefelsäure wirkte bei Wasserbadtemperatur nicht ein, dagegen trat beim Erhitzen im Oelbade auf 130—150° Zersetzung ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkte beim Erhitzen im Wasserbade plötzlich und energisch auf das Acetoxim unter Verkohlung ein, doch konnte ich ein Oel von basischem Charakter extrahiren, dessen nähere Untersuchung wegen der sehr geringen Ausbeute mir vorläufig noch nicht möglich war.

Ich versuchte dann ferner eine Wasserabspaltung durch Phosphoroxychlorid zu erzielen. Zu diesem Zwecke wurde das Acetoxim in

sehr geringen Mengen zu einem Ueberschuss von gut gekühltem Phosphoroxychlorid gegeben. Es trat unter Zischen und Salzsäureentwickelung Reaction ein. Nach Hinzusetzen von Wasser wurde die Masse mit Aether extrahirt und die wässrige Lösung mit Kali versetzt. Es schied sich ein Oel aus, welches mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren, im Vacuum nach einiger Zeit zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Die Masse besitzt einen eigenthümlichen Geruch, enthält Stickstoff und reagirt basisch. Mit der näheren Untersuchung derselben bin ich jetzt beschäftigt.

Es sei hier bemerkt, dass eine Wasserabspaltung auf dem Wege der trockenen Destillation nicht gelingt, weil das Benzylidenacetoxim bei gewöhnlichem Drucke sich beim Destilliren unter Ammoniakentwickelung zersetzt, in luftverdünntem Raum aber bei etwa 100 mm Druck fast unzersetzt bei 220° siedet.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

109. August Bernthsen und Adolf Goske: Ueber Mono-methyl- und Monoäthylorange und ihre Ueberführung in Di-methyl- und Diäthylthionin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.¹⁾] (Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während das Lauth'sche Violett oder salzsaure Thionin, sowie das Methylenblau oder Tetramethylthioninchlorid, bereits Gegenstand eingehenderer Untersuchung waren, sind die zwischen ihnen liegenden Farbstoffe seither noch unbekannt geblieben. Es erschien wünschenswerth, unter diesen besonders das dimethylirte Thionin näher kennen zu lernen. Der Weg zur Darstellung desselben war vorgezeichnet: man hatte das Monomethyl-*p*-phenylen-diamin in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid zu behandeln. Das genannte Diamin selbst aber war auch noch nicht bekannt; es war somit erst darzustellen und zu untersuchen. Zu seiner Gewinnung diente die Spaltung des entsprechenden Azofarbstoffs durch Schwefelammonium. So wie das Helianthin (Dimethylorange), $C_6H_4(SO_3H)_2 \cdot N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, durch Schwefelammonium in Sulfanilsäure und Dimethyl-*p*-phenylen-diamin, $C_6H_4(NH_2)(N[CH_3])_2$, zerfällt, so hatte man zur Darstellung

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von A. Goske, Zürich 1887. Die vorliegende Untersuchung war Ostern 1886 bereits abgeschlossen.