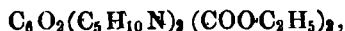
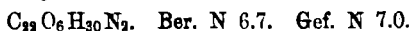


Dipiperidochinondicarbonsäureester,



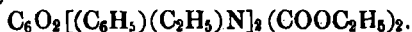
entsteht sowohl aus dem Dichlorester als auch aus dem Dijodester durch Digestion mit 4 Mol.-Gew. freiem Piperidin (oder zweckmässiger mit 2 Mol.-Gew. Piperidin und 2 Mol.-Gew. Natron).



Die Verbindung bildet prachtvoll dunkelviolette Krystalle vom Schmp. 148° , ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Wasser, nicht fähig, mit Säuren Salze zu bilden, und wird von Natron unter Abspaltung von Piperidin in Dioxychinondicarbonsäureester und durch Reduction in Tetraoxyterephthalsäureester verwandelt.

Mittels Monoäthylanilin und Dichlorchinonester erhält man sehr glatt

Aethylanilidochinondicarbonsäureester,



Derselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, rothviolette Nadeln vom Schmp. 182° .

Die Versuche zur Darstellung von Fluorderivaten durch Einwirkung von Fluorsilber auf die erwähnten Chlor-, Brom- und Jod-Ester scheiterten daran, dass höchstens eine Oxydation bezw. Verschwärzung erfolgte. Die Versuche, mittels Diazotirung Fluorderivate und auch Cyanderivate zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromhydrochinondicarbonsäureester entsteht ein gelbes Additionsproduct, der Gewichtszunahme nach wahrscheinlich von 1 Mol. Ester + 2 Mol. Zinkäthyl, das mit Wasser oder Säuren den ursprünglichen Ester regenerirt; dagegen wurde der Dichlorchinonester durch Zinkäthyl in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel verwandelt, dessen nähere Untersuchung vorbehalten bleibt.

**264. P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig:
Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyryonverbindungen.**

[Erste Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Untersuchung der Oxime der Hydropyryonverbindungen sind wir auf eine sehr interessante Thatsache gestossen. Die von uns erhaltenen Oxime besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, sich mit mehreren Substanzen direct zu verbinden. Die Fähigkeit der Oxime zur directen Verbindung bietet keine Neuigkeit dar. Nach V. Meyer und Auwers vereinigen sich das Benziloxim und das

Benzildioxim mit Alkohol und Benzol¹⁾. Auch ist es schon seit längerer Zeit bekannt, dass mehrere Oxime sich mit anorganischen

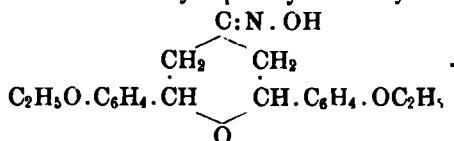
Säuren vereinigen und Salze folgender Structur bilden: $\text{>C:N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{X} \end{smallmatrix}$.

Goldschmidt zeigte, dass Oxime sich mit Phenylisocyanat zu $\text{>C:N.O.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ vereinigen²⁾; er hat auch bewiesen, dass die Stickstoff-Aether einiger Oxime sich mit Wasser, Jodnatrium und Phenylisocyanat verbinden³⁾. Nach Wallach krystallisiren einige Oxime mit Wasser⁴⁾. Endlich erwähnen wir Miller's Arbeit, in welcher gezeigt wurde, dass einige Oxime Blausäure anlagern und in

$\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{N} < \text{H} \\ \text{CN} \text{ OH} \end{smallmatrix}$ übergehen⁵⁾. Es ist leicht daraus zu ersehen, dass die Anlagerungsproducte der Oxime sich durch ihre besonders mannichfaltige Structur auszeichnen.

Unsere Versuche zeigten, dass diese Anlagerungsfähigkeit im Falle der Hydropyronoxime sich ausserordentlich vergrößert. Einige Hydropyronoxime können die Vertreter fast aller Klassen der organischen Verbindungen anlagern, indem sich nach ihrem chemischen Charakter ähnliche und wenig beständige Producte bilden; bei anderen tritt diese Fähigkeit weniger hervor.

Oxim des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons,



Zur Alkohollösung des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons⁶⁾ wurde ein kleiner Ueberschuss der Wasser-Alkohol-Lösung des freien Hydroxylamins zugefügt und das Gemisch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten fallen farblose Krystalle der Alkoholverbindung des Oxims, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ aus. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in heissem Alkohol; beim raschen Erwärmen (der Apparat bei dieser Bestimmung und bei allen folgenden muss voraus bis zu 80° erwärmt sein) schmilzt der Körper unbestimmt, mit völliger Zersetzung gegen 109°. Die Verbindung ist ziemlich beständig, aber bei 100° verliert sie leicht ihren Alkohol.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Ber. C 68.8, H 7.7, N 3.5, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 11.4.

Gef. » 68.2, » 7.6, » 3.9, » 11.4.

¹⁾ Diese Berichte 22, 540, 710.

²⁾ Diese Berichte 22, 3101 und 23, 2163.

³⁾ Diese Berichte 23, 2748; 24, 2808 und 2814; 25, 2573.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 279, 386.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1545.

⁶⁾ Diese Berichte 32, 811.

Das getrocknete Product schmilzt bei 133° und ist reines Oxim; dieselben Eigenschaften besitzt das Oxim, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

$C_{21}H_{25}O_4N$. Ber. C 70.9, H 7.0, N 3.9.
Gef. » 70.7, » 7.3, » 4.2.

Bei der Krystallisation des getrockneten Oxims aus Essigsäure, in welcher es ziemlich leicht löslich ist, fallen Krystalle: $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$ aus. Das Product schmilzt unbestimmt und bei 109° tritt völlige Schmelzung ein.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Ber. C 66.4, H 6.9.
Gef. » 65.8, » 6.8.

Die Essigsäure kann durch Trocknen entfernt, auch in Alkohol-lösung titirt werden.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 14.4. Gef. 14.4, 14.8.

Bei Krystallisation aus Pyridin, in welchem das Oxim sehr leicht löslich ist, erhält man kleine Krystalle der Substanz $C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$ mit unbestimmtem Schmelzpunkt gegen 85° .

$C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$. Ber. N 6.4, C_5H_5N 18.2.
Gef. » 6.2, » 18.6.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Trocknen zu Resultaten führt, welche mit der Analyse vollkommen übereinstimmen, haben wir uns in mehreren Fällen nur auf diese eine Methode beschränkt.

Bei Krystallisation aus Methylalkohol erhält man $C_{21}H_{25}O_4N + CH_4O$.

Ber. CH_4O 8.3. Gef. 8.7.

Die Krystallisation aus Aceton giebt $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_6O$.

Ber. C_3H_6O 14.1. Gef. 14.3.

Bei Krystallisation aus Chloroform, in welchem sich das Oxim leicht löst, erhält man $C_{21}H_{25}O_4N + CHCl_3$.

Ber. $CHCl_3$ 25.2. Gef. 24.4.

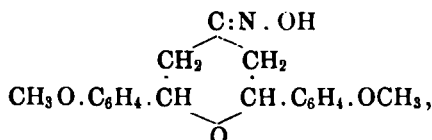
Wenn man die Chloroform-, Essigsäure- oder Aceton-Lösung und dergl. des Oxims mit Salzsäure sättigt und krystallisiren lässt, so erhält man aus allen diesen Lösungen $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$ vom Schmp. 154° unter Zersetzung.

$C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Ber. Cl 9.0. Gef. 8.8.

Die Thatsache des Verdrängens der Essigsäure, des Acetons, Chloroforms durch Salzsäure macht die Vermuthung sehr wahrscheinlich, dass alle diese Verbindungen ähnliche Structur haben.

Die beschriebenen Beispiele erschöpfen die Anlagerungsfähigkeit des Oxims bei weitem nicht; über weitere Fälle werden wir später Mittheilung machen.

Andere Hydropyrone geben unter den beschriebenen Bedingungen nicht weniger leicht Oxime. Aus *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron¹⁾ erhielten wir ein Oxim,

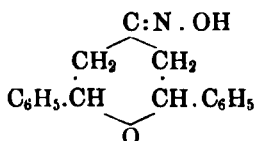


vom Schmp. 202°; dieses Oxim ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol.

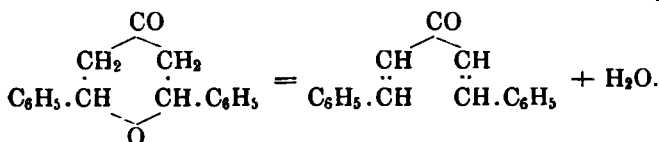
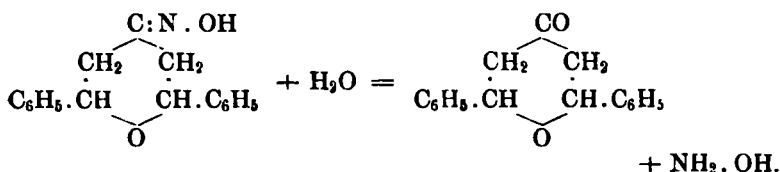
$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Ber. C 69.7, H 6.4, N 4.2.

Gef. » 69.2, » 6.3, » 4.4.

Aus Diphenyltetrahydropyron²⁾ erhielten wir das Oxim



vom Schmp. 154°; dieses Oxim ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Salzsäure in Alkohollösung geht es in Dibenzalacetone über.



Die Analyse des Oxims hat Folgendes ergeben:

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 76.4, H 6.3, N 5.2.

Gef. » 76.4, » 6.4, » 5.1.

Beide Oxime besitzen Anlagerungsfähigkeit; die Untersuchung wird fortgesetzt.

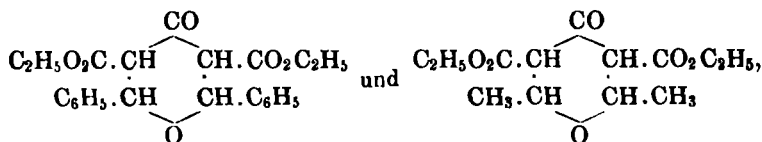
Aus dem Vorangehenden ist zu ersehen, wie leicht die Hydro-

pyrone, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$, entsprechende Oxime geben. Wenn man den

¹⁾ Diese Berichte 32, 811.

²⁾ Diese Berichte 30, 2802.

Oximierungsversuchen jedoch Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls, z. B.



unterwirft, so ergibt sich, dass unter denselben Bedingungen, bei welchen die Hydropyrone ohne Substituenten leicht in Oxime übergehen, keine Oxime entstehen, vielmehr die Hydropyrone in unverändertem Zustande zurückerhalten werden.

So constatirt man in der Gruppe der Hydropyrone dieselbe hemmende Wirkung der Substitution, wie auch in mehreren anderen Fällen.

Odessa, Universität.

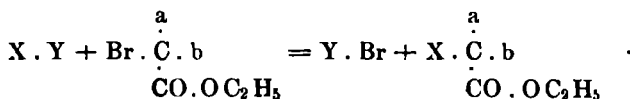
265. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXVI. Natriummethylat und α -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Die seither von mir gewonnenen Erfahrungen über den Verkettungsverlauf haben die Verwendung der α -Bromfettsäureester als sehr geeignet erscheinen lassen, um den Einfluss der in diesen Componenten enthaltenen Radicale a und b auf den quantitativen Verlauf der Prozesse zu erforschen:



Sowohl für den Fall, dass X sich mittels Kohlenstoff an der Verkettung theilnimmt, als für die zuletzt¹⁾ beschriebene Gruppe von Reactionen, bei denen das Bindeglied Stickstoff war, haben sich zahlreiche Beispiele ergeben, die deutlich den Einfluss des »räumlichen Factors« im Sinne meiner dynamischen Hypothese her-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3025.