welche (aus Ligroin umkrystallisirt) 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 $C_6H_5 \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_3O) \cdot CH_3$		
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 Terephtalaldehyd mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu Terephtalaldoxim verbindet, und dass dies Aldoxim, abweichend von allen seinen Analogen, mit Chloracetyl nicht Terephtalnitril sondern einen sehr beständigen Acetylerster 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 Isophtalaldehyd.

Der Isophtalaldehyd 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 Benzoëssäure aussehen, und welche alle Farbenreactionen der Aldehyde in der ausgezeichnetsten Weise zeigten und mit Kaliumpermanganat reichlich reine Isophtalsäure lieferten. Schmelz-

punkt 113—114° C. Zu einem Molekül des Isophthalaldehydes wurden in wässriger Lösung unter Abkühlung 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 3 Moleküle Natron gesetzt, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmte. Nach Beendigung der Reaction schüttelte man die wässrige Lösung, nachdem der reichlich gebildete Niederschlag abfiltrirt worden war, mit Aether aus und krystallisirte 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 Isophthalaldoxims 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 Vertreibung des überschüssigen Acetylchlorides durch Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, 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 Isophthalaldoxim ganz normal, wie die übrigen Aldoxime, und verhält sich also total verschieden von dem isomeren Terephthalaldoxim.

Der Aethyläther des Isophthalaldoxims 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		
für C_6H_4	$\begin{matrix} CH:NOC_2H_5 \\ CH:NOC_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden
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		
für C_6H_4	$\begin{matrix} CH:NOCH_3 \\ CH:NOCH_3 \end{matrix}$	Gefunden
N	14.58	14.61 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Orthophthalaldehyd.

1 Molekül Phtalaldehyd ¹⁾ wurde mit 4 Molekülen salzsaurem 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 umkrystallisirt kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 245° bildete.

¹⁾ Der so viel gesuchte Phtalaldehyd, welchen auch Hjelt (diese Berichte 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 oxydirt wird. Kaliumpermanganat oxydirt es glatt zu Phtalsäure. Von dem isomeren Phtalid ist der Körper total verschieden. Er giebt die Reactionen der Aldehyde, reducirt ammoniakalische Silberlösung, seine alkoholische Lösung liefert mit fuchsinschweflicher Säure eine schön violettrothe Färbung. Mit Anilin giebt er schon in der Kälte ein Condensationsproduct.

Colson und H. Gautier (Compt. rend. 102, 690) beschreiben in derselben Abhandlung, in welcher sie den Isophthalaldehyd irrthümlich 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 verunreinigtes Phtalid unter Händen hatten.

Ueber 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 $\begin{cases} CH:NOH \\ CH:NOH \end{cases}$ (1.2)		
N	17.06	17.11 pCt.

Alle bis jetzt untersuchten Dialdehyde verbinden sich also mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu wohl charakterisirten und gut krystallisirten 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 salzsaurem, 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 charakterisirte Verbindungen ein; eine Ausnahme bildet bislang nur das Tetramethyldiamidobenzophenon. Für die Thatsache, dass gerade dieses Keton kein Hydrasid bildet, kann ich vor der Hand noch keine Erklärung geben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Dinitrobenzophenon.

1 Molekül β -Dinitrobenzophenon wurde mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und 3 Molekülen Natriumhydroxyd in conc. alkoholischer Lösung einen Tag hindurch am Rückflusskühler gekocht. Nachdem dann der grösste Theil des Alkohols abdestillirt war, fällte man mit Wasser eine harzige Masse aus, die mit Thierkohle gereinigt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, 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 $C_6H_4N_2O_2 > C:NOH$		
N	14.63	14.79 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Dinitrobenzophenon.

Auf 1 Molekül festes β -Dinitrobenzophenon lässt man 2 Moleküle salzsaures 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 Febling'sche Lösung leicht reducirte 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	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 > \text{C}:\text{N}:\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
	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 Molekül des Ketons wurde mit 1½ Molekülen salzsaurem 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 krystallisirte den nach Verdunstung des Aethers erhaltenen Körper aus Aether um. Schmelzpunkt 177 bis 178°.

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > \text{C}:\text{NOH}$	
	N 18.50	18.69 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Diamidobenzophenon.

1 Molekül β -Diamidobenzophenon wurde in alkoholischer Lösung mit 1½ Molekülen salzsaurem 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	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > \text{C}:\text{N}:\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
	N 18.54	18.59 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Amidoacetophenon.

1 Molekül 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 umkrystallisirt 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 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} . \text{O} \text{H} \text{ (1.4)}$	
N	18.67	18.70 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf *p*-Amidoacetophenon.

Auf 1 Molekül *p*-Amidoacetophenon liess man 2 Moleküle salzsaures Phenylhydrazin, in wenig Alkohol gelöst, unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang unter Kochen am Rückflusskühler einwirken. Beim Erkalten der Lösung bildete sich ein rother krystallinischer Niederschlag, der durch wiederholtes Waschen mit Wasser von dem ihm anhaftenden salzsauren Phenylhydrazin befreit, aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wie die Analyse ergab, ist der Körper das salzsaure 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 $\text{C}_6\text{H}_4 . \text{NH}_2$	$\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_5 . \text{HCl}$	
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 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{CH}_3 > \text{C} : \text{N} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_5 . \text{HCl}$	
Cl	13.57	13.36 pCt.

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

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

1 Molekül, 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 Terephtalylchlorid 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 fuchsinartiger 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

$$\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{cases}$$
 beschrieben. Diesen habe ich seither einer eingehenden und mühevollen Untersuchung unterzogen, welche aber in Bezug auf

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1623.