mit der Untersuchung eines stickstoffhaltigen, in den flüchtigen, aromatischen Theerkohlenwasserstoffen vorkommenden Körpers, der mit Isatin und Phenanthrenchinon schon auf Zusatz wässriger Säuren, (HCl , H_2SO_4), prächtige Farbstoffe liefert, und sind es zumal diese letzteren, deren Studium uns in Anspruch nimmt.

Zürich, Juli 1883.

404. Victor Meyer und T. Sandmeyer: Künstliche Bildung des Thiophens.

(Eingegangen am 14. August.)

Leitet man Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel, so bilden sich reichlich Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer kleine Mengen eines Oels enthält, das in allen Reaktionen mit dem Thiophen völlige Uebereinstimmung zeigt. Das Gas wurde, nachdem es den siedenden Schwefel passirt hatte, durch heisses Wasser geleitet und dann abgekühlt, wobei sich das gebildete Oel condensirte. Mit Alkohol gewaschen und im Wasserbade überdestillirt, zeigte es folgende Reaktionen: Mit Isatin und Schwefelsäure gab es die Indopheninreaktion in ausgezeichnete Weise. Mit Benzoylcyanid und Schwefelsäure bildete es den prächtigen, von Claisen beobachteten Farbstoff, und mit Phenylglyoxylsäure und Metaazophenylglyoxylsäure gab es in nicht minder vollkommener Weise die Reaktionen von Claisen und von Thompson.

Das angewandte Aethylen war in üblicher Weise aus Weingeist und Schwefelsäure bereitet und durch Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen; das Acetylen war aus Aethylenbromid gewonnen und enthielt daher eine kleine Beimengung von Bromvinyl.

Zürich, im Juli 1883.

405. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone.

(Eingegangen am 14. August.)

1. Benzil.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil sind schon mehrere Versuche veröffentlicht worden. M. Wittenberg und V. Meyer¹⁾ haben über ein Monoisonitrosoderivat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ berichtet, ferner V. Meyer²⁾ und ich über ein Diphenylglyoxim,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1616.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Bezüglich letzterer Verbindung habe ich noch mitzutheilen, dass sie nicht die einzige dieser Zusammensetzung ist, die sich aus Benzil erhalten lässt. Unter anderen Versuchen zur Darstellung des Diphenylglyoxims habe ich auch einmal Benzil mit der entsprechenden Menge salzsaurem Hydroxylamin, Weingeist und einer kleinen Menge Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf $170^{\circ}C$. erhitzt. Nach dieser Zeit enthielt das Rohr eine klare, blassgelbe Flüssigkeit, aus der sich nur geringe Mengen Chlorammonium abgeschieden hatten. Nach dem Oeffnen des Rohrs, wobei ein nicht unbedeutender Druck, hervorgerufen durch entstandenes Chloräthyl, beobachtet wurde, versetzte ich die Flüssigkeit mit Wasser. Hierbei schied sich ein weisser Körper aus, der aus heissem wässerigen Weingeist umkrystallisirt in schönen weissen Nadeln erhalten wurde. Dieselben besaßen den Schmelzpunkt $206^{\circ}C$. und waren in Alkohol leicht löslich. Zwei vollständige Analysen, unternommen mit Substanz von verschiedenen Darstellungen überzeugten mich, dass hier ein Isomeres des früher beschriebenen Diphenylglyoxims

vorlag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	70.03	69.56	70.00 pCt.
H	4.95	5.16	5.00 „
N	11.41	11.38	11.67 „

Die Verbindung, die ich β -Diphenylglyoxim nennen will, unterscheidet sich von dem α -Diphenylglyoxim durch den niedrigeren Schmelzpunkt (die α -Verbindung schmilzt erst bei $237^{\circ}C$.), durch das Aussehen, sowie durch die weitaus grössere Löslichkeit in Alkohol. Um den grossen Unterschied der Löslichkeit sicher zu constatiren, habe ich folgenden Versuch angestellt:

Je 1 Gewichtstheil der beiden Verbindungen wurde mit 20 Volumen Alkohol am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht, worauf die beiden Gefässe in Wasser von der Temperatur 19° gestellt wurden. Die α -Verbindung löste sich beim Kochen nur zum kleinsten Theile auf, nach dem Erkalten war eine Abnahme der verwendeten festen Substanz nicht zu bemerken. Das β -Diphenylglyoxim hingegen löste sich beim Kochen vollständig, und beim Erkalten schied sich gar nichts von der gelösten Substanz aus. Dieser Versuch beweist unzweideutig die totale Verschiedenheit der beiden Substanzen.

Das β -Diphenylglyoxim lässt sich auch aus der α -Verbindung erhalten, und zwar auf folgende Weise: Die α -Verbindung wird mit Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen, und dieses auf 180° erhitzt. Man erhält so eine klare, fast farblose Flüssigkeit, die beim Ein-

dampfen weisse Nadeln ausscheidet, die am Schmelzpunkt 206° , sowie durch eine Stickstoffbestimmung (es ist dies die unter II. angeführte) als β -Diphenylglyoxim erkannt wurden.

Was die sonstigen Eigenschaften des β -Diphenylglyoxims anbelangt, so ist dasselbe in Aether, sowie, wenn auch nur spärlich, in heissem Wasser löslich. Starke Natronlauge löst die Verbindung auf, ebenso Ammoniak. Letztere Lösung giebt mit Silbernitrat eine gelbliche Fällung, die sich im Lichte rasch schwärzt.

Worin die Isomerie der beiden Diphenylglyoxime begründet ist, lässt sich nicht leicht erklären. Derartige Isomeriefälle bei Körpern der Benzoïngruppe sind schon mehrfach beobachtet, so die beiden Hydrobenzoïne, die Tolandichloride etc.

2. Phenanthrenchinon.

Wird Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol eine Stunde lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, so erhält man eine Lösung, die beim Erkalten feine orangegelbe Nadeln ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man kleine büschelförmig gruppirte Nadelchen von rein goldgelber Farbe. Diese sind, wie die Analyse ergeben hat, ein Monoisonitrosoderivat des Phenanthrenchinons $C_{14}H_9NO_2$, ein Körper, dem wohl die folgende Constitutionsformel zukommt:

	$ \begin{array}{c} C_6H_4 \cdots C \equiv N \cdots OH \\ \qquad \qquad \\ C_6H_4 \cdots CO \end{array} $	
	Gefunden	Berechnet
C	75.57	75.34 pCt.
H	4.78	4.04 »
N	6.18	6.28 »

Der Körper ist in heissem Weingeist leicht löslich. Von kochender Natronlauge wird er zu einer grünen Flüssigkeit gelöst, aus welcher Essigsäure grüne Flocken ausfällt. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, die ihn mit blutrother Farbe löst. Auf Wasserzusatz scheidet diese Lösung den ursprünglichen gelben Körper aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $158^{\circ} C$.

Um zu untersuchen, ob auch das zweite Sauerstoffatom im Phenanthrenchinon durch die Oximidogruppe ersetzbar ist, habe ich die Monoisonitroverbindung mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Alkohol und etwas Salzsäure in Röhren eingeschmolzen, und diese Mischung mehrere Stunden lang auf $180^{\circ} C$. erhitzt. Die Röhren sind dann mit langen, feinen, braungelben Nadeln erfüllt. Nach dem Absaugen der dunkelbraunen Mutterlauge werden sie zur Entfernung

von Salmiak mit Wasser gewaschen und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man lange, blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 181°C . Diese zeigen nicht mehr die Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure, auch sind sie nicht in Natronlauge löslich. Der neue Körper sollte seiner Bildungsweise nach ein Dioximidoderivat des Phenanthrenchinons $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ sein. Wie aber die Analyse zeigte, ist diese Verbindung nicht entstanden, sondern eine, welche um die Elemente des Wassers ärmer ist, also die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
C	75.85	76.36	70.59 pCt.
H	3.86	3.64	4.21 »
N	12.31	12.74	11.77 »

Die Constitution der Verbindung dürfte die folgende sein:

Es wird sich wohl zuerst eine Dioximidoverbindung gebildet haben, ein Diphenylenglyoxim, das dann durch Wasserabspaltung in das Anhydrid von der oben angeführten Constitution übergeht.

3. Anthrachinon.

Während Phenanthrenchinon sehr leicht mit Hydroxylamin reagirt, verhält sich sein Isomeres, das Anthrachinon total verschieden. Ich habe Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Weingeist mit und ohne Salzsäurezusatz wochenlang am Rückflusskühler gekocht, ohne irgend eine Einwirkung zu erzielen. Erst im zugeschmolzenen Rohr bei stundenlangem Erhitzen auf 180° findet eine Reaction statt. Der Röhreninhalt hat eine braunrothe Färbung angenommen. Man filtrirt die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Chlorammonium und unangegriffenem Anthrachinon ab, und dampft sie etwas ein, wobei sich abermals eine kleine Menge Anthrachinon abscheidet. Nachdem sie von diesem getrennt ist, verdampft man weiter, wobei sich ein feines, blassrothes Pulver abscheidet, dass durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist fein erhalten wird. Die Analyse desselben bewies, dass es ein Monoisonitrosoderivat des Anthrachinons, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$, ist.

	Gefunden	Berechnet
C	75.03	75.34 pCt.
H	4.49	4.04 »
N	6.74	6.28 »

Die Substanz löst sich in Alkohol mit braunrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber. Sie beginnt über 200° zu sublimiren und verflüchtigt sich vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Die Constitution der Verbindung möchte ich durch folgende Formel ausdrücken:

Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, noch eine zweite Oximidogruppe in's Anthrachinon einzuführen.

Versuche mit andern Diketonen und Chinonen sind im Gange. Mit Benzolchinon sind bereits unerwartete Resultate erhalten worden, über die bald berichtet werden soll.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

406. Alfred Fürth: Ueber Isonitrososäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

I. α -Isonitrosovaleriansäure.

Von den Isonitrosoverbindungen der Fettsäuren, Körpern von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NOH})\text{COOH}$ sind bis jetzt drei bekannt. Es sind dies die Isonitrosopropionsäure von V. Meyer und Gucknecht, die Isonitrosobuttersäure von S. Wleügel¹⁾ und die kürzlich entdeckte γ -Isonitrosovaleriansäure von A. Müller.²⁾ Ich habe nun auch das Isomere der letztgenannten Verbindung, die α -Isonitrosovaleriansäure $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(ONH)---COOH}$ dargestellt und zwar nach einer Methode, welche derjenigen zur Darstellung der Isonitrosopropionsäure und der Isonitrosobuttersäure analog war. Als Ausgangsmaterial diente Propylacetessigäther, derselbe wurde mit alkoholischer Natronlösung und Natriumnitrit versetzt, genau nach den Verhältnissen, welche Wleügel für die Gewinnung der Isonitrosobuttersäure vorschreibt. Die Mischung wurde 5—7 Tage sich selbst überlassen. Zur Wiedergewinnung des nicht verseiften Propylacetessigäthers wurde sodann mit Aether extrahirt. Nach der Extraktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine braune ölige Schicht abschied; diese wurde von der darunter befindlichen Flüssigkeit abgehoben, und letztere mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1057.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1617.