

Beim Erhitzen sublimirt dieser Farbstoff wie Indigo theilweise unzersetzt mit purpurrothem Dampf und Bildung eines blauen Sublimates, welches sich als unverändertes Dichinizinohydrobenzolblau erweist. Derselbe purpurfarbene Dampf und dasselbe Sublimat bildet sich beim Erhitzen des Dichinizinohydrobenzols.

**474. Ludwig Knorr und Carl Bülow: Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

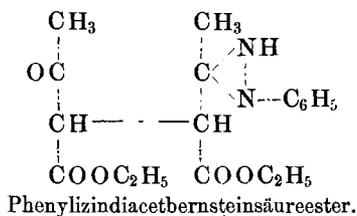
(Eingegangen am 15. August.)

Der Eine von uns hat in diesen Berichten die Vermuthung ausgesprochen, dass der Diacetbernsteinsäureester in ähnlicher Weise, wie Acetessigester, mit Phenylhydrazin condensiren werde.

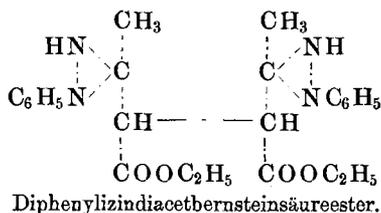
In der That verlaufen beide Condensationen ganz analog.

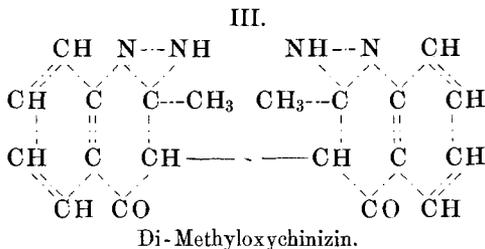
Es gelang uns durch Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin unter verschiedenen Versuchsbedingungen folgende Körper zu gewinnen:

I.



II.





Am leichtesten erfolgt die Bildung des Diphenylizindiacetbernsteinsäureesters. Er entsteht glatt sowohl in verdünnter, alkoholischer Lösung, als auch beim direkten Zusammenschmelzen der Componenten bei Wasserbadtemperatur. Erhitzt man dagegen im Oelbade auf 180°, so entstehen neben einander Phenylizindiacetbernsteinsäureester und Di-Methyloxychinizin. Letzteres bleibt beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol als krystallinisches Pulver zurück, ersterer kann aus der alkoholischen Mutterlauge durch Fällen mit Wasser als erstarrtes Oel ausgeschieden werden.

Der Diphenylizindiacetbernsteinsäureester lässt sich durch Erhitzen in Toluol auf 180° in Di-Methyloxychinizin verwandeln. Die Ueberführung des Phenylizindiacetbernsteinsäureesters in Diphenylizindiacetbernsteinsäureester gelang uns nicht.

#### Phenylizindiacetbernsteinsäureester.

Diese Verbindung entsteht, wie erwähnt, beim Erhitzen gleicher Theile von Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester im Oelbade auf 180°. Durch Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol bleibt Di-Methyloxychinizin zurück, Phenylizindiacetbernsteinsäureester geht in Lösung und kann durch Wasser als krystallisirendes Oel ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung desselben erst mit Säure, dann mit Alkali ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Aethers die Substanz mit Alkohol aufgenommen und dann wieder mit Wasser gefällt. Das so gereinigte Oel erstarrte jetzt viel rascher und konnte nun aus Essigsäure oder besser noch aus Ligroin in grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Der reine Körper schmilzt lufttrocken bei 91° und hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{24}N_2O_5$ .

	Gefunden	Berechnet
N	8.42 und 8.21	8.05 pCt.

#### Diphenylizindiacetbernsteinsäureester.

5 g Diacetbernsteinsäureester wurden in Alkohol gelöst und zu einer wässrigen Lösung von 8 g salzsaurem Phenylhydrazin und 12 g Natriumacetat hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade er-

füllte sich die Reaktionsflüssigkeit mit feinen Krystallspiesen, die, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung des Diphenylizindiacetbernsteinsäureesters zeigten.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{30}N_4O_4$
N	12.47	12.78 pCt.

Einfacher gewannen wir diese Verbindung beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester im Wasserbade. Die Reaktionsmasse trübte sich plötzlich durch Wasserausscheidung und erstarrte zu einem Brei von Krystallen, welche, mit Alkohol gewaschen, sich als reiner Diphenylizindiacetbernsteinsäureester erwiesen.

Dieser Ester ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit Toluol auf 180° geht er, wie erwähnt, in das Di-Methyloxychinizin über, welches durch seine Löslichkeit in Alkali leicht von unverändertem Diphenylizindiacetbernsteinsäureester getrennt werden kann.

#### Di-Methyloxychinizin.

Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits bei der Beschreibung des Phenylizindiacetbernsteinsäureesters erwähnt. Zur Reinigung wurde er in Alkali gelöst, mit Essigsäure gefällt und erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 120° stellte er ein stark elektrisches Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegt, und das die Zusammensetzung des Di-Methyloxychinizins besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$
C	69.44	69.36 pCt.
H	5.52	5.20 »
N	16.06	16.18 »

Das auf diesem Wege gewonnene Di-Methyloxychinizin ist identisch mit dem Di-Methyloxychinizin, welches der Eine von uns früher durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyloxychinizin erhalten hat.

Es liefert nach den Methoden, wie sie der Eine von uns früher<sup>1)</sup> beschrieben hat, durch Alkylierung Diantipyridine, durch Oxydation ein Dichininblau, Körper, welche mit den entsprechenden Derivaten des aus Methyloxychinizin erhaltenen Di-Methyloxychinizins identisch sind.

Das durch Methylierung erhaltene Diantipyridin zeigt den Schmelzpunkt 250° und hat die Zusammensetzung  $C_{22}H_{22}N_4O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
N	14.53	14.97 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2597.

Die Lösung der Natriumsalze beider Di-Methyloxychinizine liefert mit den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge von gleicher Farbe.

Silber-, Quecksilberoxyd- und -oxydul-, Blei-, Nickel-Salze sind weiss, Kupfersalz ist tiefblau, Uransalz braunroth, Kobaltsalz blaugrün. Eisenoxydsalz schwarzbraun und Eisenoxydulsalz stahlblau.

Damit ist die Identität beider Di-Methyloxychinizine sicher erwiesen.

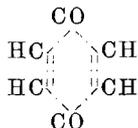
#### 475. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 15. August.)

[Dritte Mittheilung.]

Um die von dem Einen von uns aufgefundene Bildungsweise der Nitrosophenole<sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir das Thymochinon, Toluochinon und  $\alpha$ -Naphtochinon in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Wie der Versuch ergeben hat, verhalten sich diese Chinone genau so wie die früher untersuchten, Benzolchinon und  $\beta$ -Naphtochinon, d. h. sie gehen in die entsprechenden Nitrosophenole über.

Was nun diese Verbindungen anbetrifft, so haben wir uns für berechtigt gehalten, ihnen in dieser Abhandlung nicht mehr die bisherigen Formeln zu geben, nach denen sie Phenolderivate wären, sondern dieselben als Chinonoxime zu formuliren. Ganz abgesehen davon, dass ja bereits durch die Untersuchungen des Einen von uns<sup>2)</sup> zwei Nitrosonaphtole als Chinonoxime erkannt sind, scheint uns vor Allem die Anschauung maassgebend, die Kekulé in seiner Abhandlung über die Trichlorphenomalsäure<sup>3)</sup> von der Constitution der Chinone entwickelt hat. Kekulé macht es sehr wahrscheinlich, dass, entgegen der bisher am meisten gebrauchten Superoxyd-Formel, das Chinon als ein Diketon von der Constitution:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 213.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 801.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 223, 247.