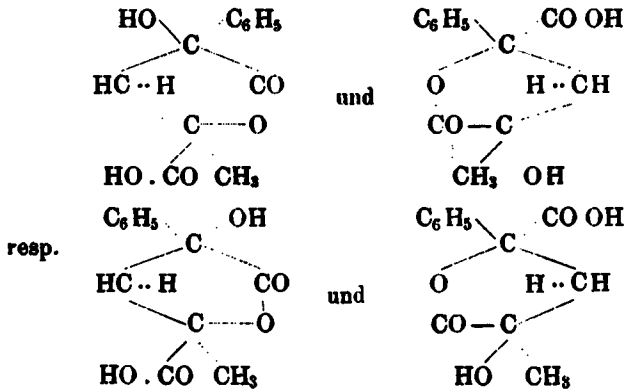


Die zweibasischen Säuren aus beiden Lactonsäuren verhalten sich in dieser Beziehung wieder vollkommen gleich, so dass man jede Lactonsäure durch Vermittlung der zweibasischen Säuren theilweise in die andere überführen kann.

Es geht daraus hervor, dass beide Lactonsäuren structurell verschiedene Verbindungen sind, nämlich:



Welche specielle Formel der Lactonsäure A, welche B zukommt, ist allerdings nicht entschieden, beide werden aber zur gleichen Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure (resp. zur gleichen Verbindung enantiomorpher Säuren) und diese gehen wiederum in beide Lactonsäuren gleichzeitig über, ja nachdem die dem Phenyl, oder die dem Methyl benachbarte Carboxylgruppe sich mit dem zu ihr in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Hydroxyl verestert.

Ein Dilacton habe ich bisher nicht gewonnen, doch werden die Versuche auch in dieser Richtung fortgesetzt.

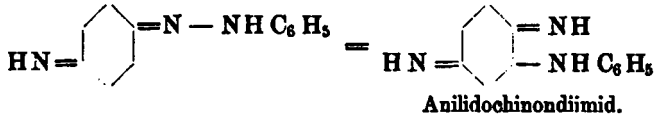
#### 408. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Indulinbildung.

(Eingegangen am 13. August.)

Wie wir durch frühere Versuche nachgewiesen haben, sind die als Zwischenproducte bei der Indulinbildung beobachteten Substanzen als Parachinonanilide zu betrachten. Das bei der Indulinbildung so wichtige Azophenin ist Dianilidochinondianil. Das bei der Rosindulinbildung auftretende Chinon ist je nach dem angewendeten Ausgangsmaterial Anilidonaphtochinonanil oder Naphtochinondianil resp. Anilidonaphtochinondianil. Während nun der Uebergang dieser Chinone

in die Farbstoffe der Indulinreihe theoretisch keine Schwierigkeiten bietet, ist anderseits der Mechanismus der Bildung dieser Chinone aus Amidoazokörpern noch nicht genügend aufgeklärt.

Fasst man mit H. Goldschmidt die Amidoazokörper als Hydrazone auf, so lässt sich theoretisch dieser Vorgang als eine Umlagerung des Amidoazokörpers durch Wanderung des Anilinrestes in den Benzolkern auffassen. So könnte z. B. bei der Bildung des einfachsten Indulins  $C_{18} H_{13} N_3$  aus Amidoazobenzol folgende Umlagerung angenommen werden:

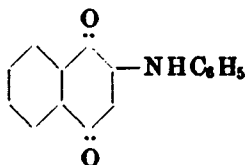


Durch die Versuche von P. Jacobson und W. Fischer (diese Berichte XXV, 992) sowie von O. N. Witt und Chr. Schmidt (diese Berichte XXV, 1013) sowie endlich von E. Täuber (diese Berichte XXV, 1019) ist bekannt geworden, dass solche Umlagerungen bei der Reduction von Azokörpern entstehen.

Wir haben nun gefunden, dass eine solche Wanderung der Anilidogruppe vom Stickstoff in den Benzolkern auch unter dem Einfluss von Eisessig stattfinden kann. Erhitzt man z. B. Benzolazo- $\alpha$ -Phenylnaphtylamin mit 80 procentiger Essigsäure unter Druck auf  $130^\circ$ , so wird in geringer Menge Anilidonaphtochinonanil, in beträchtlicher Menge Anilidonaphtochinon gebildet.

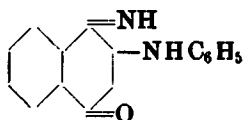
Aehnlich verläuft der Process, wenn man Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol etwa 8—10 Stunden mit 20—25 Theilen Eisessig am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Stellt man diesen Versuch an, so beobachtet man kaum eine Aenderung der Farblösung; es scheidet sich aber in geringer Menge (5—8 pCt) ein sehr schwer löslicher Körper ab, der noch nicht genügend aufgeklärt ist. Filtrirt man heiss von demselben ab, destillirt dann den grössten Theil des Eisessigs ab und fällt mit Wasser, so wird ein dicker Brei abgeschieden, der mindestens aus drei Körpern besteht, nämlich unverändertem Farbstoff, Anilidonaphtochinon und einem dritten amorphen Körper von unbekannter Zusammensetzung; das Hauptproduct ist Anilidonaphtochinon. Zur Isolirung desselben wurde der getrocknete Niederschlag in Alkohol gelöst und heiss mit Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde hierauf mit viel Wasser versetzt, wobei der unveränderte Farbstoff in Lösung bleibt, während Anilidonaphtochinon ausgeschieden wird. Letzteres wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Dasselbe bildet rubinrothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $190-191^\circ$ , löst sich in alkoholischer Natronlauge mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure carminroth und ist identisch mit dem von Plimpton

(Journ. Chem. Soc. **37**, 639) sowie von Liebermann und Jacobson (Ann. d. Chem. **211**, 82) erhaltenen Anilidonaphtochinon,



	Gefunden	Berechnet
N	5.4	5.6 pCt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich bei diesem Process aus dem Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol zunächst durch Umlagerung das Anilidonaphtochinonimid,



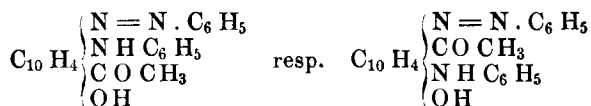
welches wir bis jetzt aber noch nicht zu isoliren vermochten.

Der oben erwähnte, ungemein schwer lösliche Körper, welcher sich beim Kochen von Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol mit Eisessig in der Hitze abscheidet, besteht aus braunrothen, lebhaft flimmernden Nadelchen von grünem Reflex. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, löst sich etwas in siedendem Xylol und Cumol, leicht in heissem Anilin. In heisser verdünnter Kalilauge löst er sich mit fuchsinrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden. Leichter löslich ist derselbe in alkoholischer Kalilauge und wird in dieser Lösung auch bei längerem Erhitzen auf 150° unter Druck nicht verändert. Schmelzpunkt 233° unter Zersetzung.

Die aus siedendem Cumol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse mit Bleichromat folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 76.5 \text{ pCt.} \\ \text{H} &= 4.9 \text{ } \text{,} \\ \text{N} &= 10.7 \text{ } \text{,} \end{aligned}$$

Vielleicht liegt hier ein Körper  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  vor (ber. C 75.6; H 5.0; N 11.0 pCt.), den man als Aceto-anilidobenzolazo- $\alpha$ -Naphtol auflösen könnte.

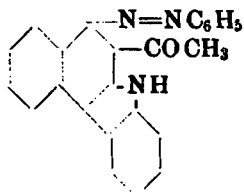


Setzt man zu dem in Alkohol suspendirten Körper concentrirte Schwefelsäure und kocht einmal auf, so geht derselbe mit blauer Farbe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schmutzig grüner, flockiger Niederschlag ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Beim Auskochen des entstandenen Körpers mit Benzol bleibt ein schwarzbrauner Rückstand. Aus der Benzollösung fällt man mit Alkohol einen gelbgrünen Niederschlag und krystallisirt denselben abermals aus Benzol. Man erhält so breite, goldgelbe Nadeln von hohem Schmelzpunkt, welche unzersetzt sublimiren. Der Körper ist schwefelfrei und unlöslich in Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Ueber Zinkstaub destillirt liefert er ein gelbes Oel, das in Aether grünliche Fluorescenz zeigt. Derselbe Körper bildet sich aus dem vorigen auch ohne Zusatz von Alkohol und scheint aus demselben durch Wasseraustritt entstanden zu sein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O$
C	78.9	79.3 pCt.
H	4.4	4.6 »
N	11.3	11.5 »

Der indifferente Charakter der Verbindung scheint für ein Carbazolderivat von folgender Constitution zu sprechen.



Die Untersuchung der Einwirkung von Essigsäure auf Azofarbstoffe wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. O. Brunck sind wir für seine Unterstützung bei obigen Versuchen zu grossem Danke verpflichtet.

Erlangen und Biebrich a. Rh.