

Das zweite Reductionsproduct, welches bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub entstanden war, liess sich aus der Mutterlauge der rhomboëdrischen Krystalle gewinnen, und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein erhalten. Es bildet goldgelbe, helianthinähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 150 — 152°. Dieselben lösen sich in Aether ausserordentlich leicht mit einer überaus starken gelbg rünen Fluorescenz, welche auch nach oftmaligem Umkrystallisiren nicht verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie kalt mit schön kirschrother Farbe. — Wird die Verbindung im Röhrchen sublimirt, so giebt sie einen stark grün fluorescirenden Dampf. Sie ist also die Ursache der schon bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub beobachteten Erscheinung.

Nach der Reinigung war die Substanz so sehr zusammengeschmolzen, dass nur eine Verbrennung von ihr gemacht werden konnte. Dieselbe lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{20}H_{12}O$ hinweisen. Hiernach könnte der Körper ein Phenylnthranol sein, in welchem, wie im Diphenylenphenylmethan, 2 Benzolkerne zu einem Diphenylcomplex zusammengetreten sind. Die starke Fluorescenz der ätherischen Lösung, sowie die Rothfärbung der Schwefelsäure sind dieser Auffassung günstig. Doch wollen wir es unterlassen, in nähere Erörterungen über die Natur der Blättchen einzutreten, bis es uns möglich sein wird, weiteres experimentelles Material herbeizuschaffen.

Das dritte Reactionsproduct wurde aus den letzten Mutterlauge in Nadeln erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung noch nicht möglich war.

Endlich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindungen des Fluorans und des Diphenylphtalids dargestellt worden sind, über welche nächstens berichtet werden wird.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

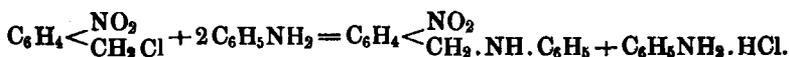
535. C. Paal und E. Fritzweiler: Ueber die *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

Lellmann und Stichel¹⁾ haben vor einigen Jahren zuerst gezeigt, dass *o*-Nitrobenzylchlorid mit Anilin und *p*-Toluidin unter Bildung der betreffenden mononitrobenzylirten Amine nach folgender Gleichung reagirt:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1604.



Nachdem der Eine von uns¹⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit M. Busch²⁾ und Fr. Krecke³⁾ für das *o*-Nitrobenzylanilin und *o*-Nitrobenzyl-*o*- und -*p*-toluidin, sowie für deren Formyl- und Acetyl-derivate nachgewiesen hatte, dass dieselben bei der Reduction in ringförmige Verbindungen — und zwar die freien Basen in Indazole, die Acylverbindungen in Dihydrochinazoline übergehen, gewann das Studium der durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Amine entstehenden *o*-Nitrobenzylbasen ein erhöhtes Interesse.

Im Laufe der letzten drei Jahre wurden daher im hiesigen chemischen Institute auf Veranlassung des Einen von uns die *o*-Nitrobenzyl-derivate des *p*-Chlor- und *p*-Bromanilins, des *m*- und *p*-Nitrilanilins, *p*-Anisidins, *p*-Phenetidins und Allylamins dargestellt und dieselben bezw. deren Formylverbindungen in die betreffenden Indazole und Dihydrochinazoline übergeführt⁴⁾.

Die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die vorstehend erwähnten Amine verläuft ausnahmslos recht glatt.

Zur Vervollständigung der Kenntniss über das Verhalten des Ersteren gegen primäre Basen erschien es uns wünschenswerth, die Versuche auch auf die Amidosäuren auszudehnen und auf diesem Wege, wenn möglich, zu Indazol- und Dihydrochinazolin-carbonsäuren zu gelangen.

Wir wählten als Ausgangsmaterial die leicht zugängliche *m*-Amidobenzoësäure, auf welche *o*-Nitrobenzylchlorid in glatter Weise unter Bildung der *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure



einwirkt. Die Säure wurde formylirt und acetylirt und die Acyl-derivate der Reduction unterworfen. Es gelang uns aber nicht, obwohl die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit variirt wurden, zu den gesuchten Chinazolybenzoësäuren zu gelangen.

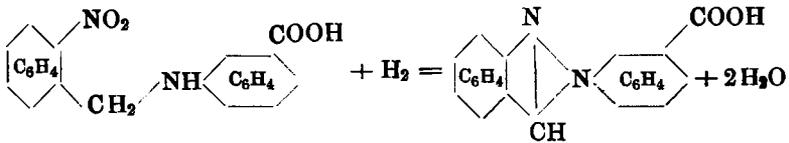
Dagegen verlief die Reduction der *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure in der gewünschten Weise. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure entsteht daraus in guter Ausbente die *m*-2(*n*)-Indazylbenzoësäure:

1) Diese Berichte XXIV, 959, 3058.

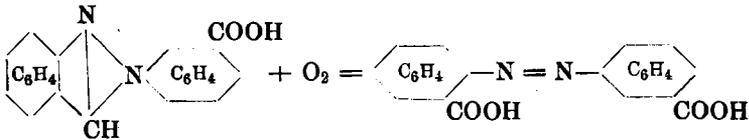
2) Diese Berichte XXII, 2633.

3) Diese Berichte XXIII, 2634, XXIV, 3049.

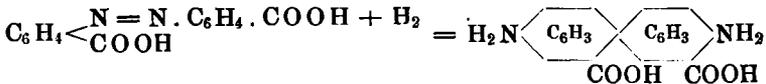
4) Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Basen und der sich davon ableitenden Dihydrochinazoline sind in den Dissertationen der Herren DDr. Krückeberg, Küttner, Neuburger, Koch und Stolberg beschrieben. Die Versuche sollen demnächst im Zusammenhange veröffentlicht werden



Diese geht durch Oxydation mit Chromsäure in *o-m*-Azobenzoldicarbonsäure über:



Die Azosäure addirt bei vorsichtiger Reduction mit Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung zwei Atome Wasserstoff unter Bildung der *o-m*-Hydrazobenzoldicarbonsäure. Reducirt man die Azosäure mit Zinn und Salzsäure, so lagert sich die intermediär entstehende Hydrazosäure zu *o-m*-Benzidindicarbonsäure um:



Diese Säure und ihr Bichlorhydrat halten hartnäckig Zinn zurück. Die Darstellung vollständig aschfreier Substanzen ist uns bei der geringen, bisher zur Verfügung stehenden Menge noch nicht gelungen.

o-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure,



o Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und *m*-Amidobenzoësäure wurden in der eben hinreichenden Menge Alkohol heiss gelöst und ungefähr 6—7 Stunden rückfliessend gekocht. Die Bildung der schwerlöslichen neuen Säure beginnt nach kurzer Zeit und wird dadurch bemerkbar, dass ein gelbliches Krystallpulver ausfällt, dessen Menge stetig zunimmt.

Die Mutterlauge enthält nur geringe Mengen der Säure gelöst, die durch Fällen mit Wasser gewonnen werden kann. Das wässrige Filtrat, welches nur noch salzsaure *m*-Amidobenzoësäure enthält, wird auf letztere verarbeitet.

Das krystallinische Reactionsproduct kocht man zur Entfernung anhängender Amidobenzoësäure mit Wasser aus und krystallisirt es dann aus Alkohol um. Die *o*-Nitrobenzylamidobenzoësäure ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwerlöslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol, leicht löslich in heissem Eisessig, aus welchem sie sich in Gestalt länglicher, gelber Blättchen vom Schmp. 170—171° abscheidet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_6$
C	61.79	61.76	61.91 pCt.
H	4.61	4.41	4.18 <
N	10.42	10.29	10.32 >

Die Analyse giebt, wie ersichtlich, keinen Aufschluss darüber, ob in der neuen Verbindung eine Mono- oder Bis-*o*-Nitrobenzylamido-benzoëssäure vorliegt; doch geht aus dem chemischen Verhalten der Säure (Formyl- und Acetylderivat, Uebergang in Indazylbenzoëssäure) unwiderleglich die Richtigkeit der oben angenommenen Constitution hervor.

Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{11}N_2O_4K$, erhielten wir durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali, Fällen des Salzes mit Aether und Umkrystallisiren des Niederschlages aus wenig verdünntem Alkohol in aus feinen, gelben Nadeln zusammengesetzten Krusten, die sich mässig in Alkohol, leicht in Wasser lösen und bei circa 196° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_4K$
K	12.43	12.58 pCt.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes giebt mit Calcium- und Baryumchlorid amorphe, flockige, gelbe Niederschläge, die sich in heissem Wasser lösen. Ebenso reagiren Aluminium- und Zinksalze. Diese Fällungen sind jedoch auch in heissem Wasser kaum löslich. Durch Kupferacetat entstehen unlösliche, hellgrüne, flockige, durch Blei- und Silbernitrat ebensolche gelbe Ausscheidungen.

Der Aethylester, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Beim Erkalten der etwas eingeengten Lösung krystallisirt der Ester zum Theil aus. Das durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Reactionsproduct wurde zur Entfernung freier Säure mit verdünntem Alkali behandelt und durch Krystallisation aus Alkohol oder Essigäther, in denen es sich in der Wärme leicht löst, gereinigt. Wir bekamen so den Ester in Form kleiner, bernsteinfarbiger Krystalle vom Schmelzpunkt 100° .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$
C	64.06	64.00 pCt.
H	5.49	5.33 »
N	9.32	9.33 »

Versuche, durch vorsichtige Reduction der Nitrosäure mit Zinkstaub zur *o*-Amidobenzyl-*m*-amidobenzoëssäure zu gelangen, schlugen fehl. Es entstanden jedesmal amorphe, stark zinkhaltige Säuren, welche sich nicht in analysenreinen Zustand überführen liessen.

o-Nitrobenzylformyl-*m*-amidobenzoësäure,
 $C_6H_4(NO_2)CH_2.N(COH)C_6H_4.CO_2H$.

Diese Säure entsteht aus der vorbergehenden in quantitativer Ausbeute durch 1-2-stündiges Kochen mit überschüssiger, reiner Ameisensäure. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Formylverbindung aus. Der in Lösung gebliebene Rest wird durch Wasser gefällt. Die Substanz ist schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol, leichter in heisser Ameisen- und Essigsäure. Aus letzteren krystallisirt sie in schwach bräunlich gefärbten, harten, gezähnten Prismen vom Schmelzpunkt 195°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_5$
C	59.79	60.00 pCt.
H	4.47	4.00 »
N	9.28	9.83 »

o-Nitrobenzylacetyl-*m*-amidobenzoësäure,
 $C_6H_4(NO_2)CH_2.N(COCH_3).C_6H_4.CO_2H$,

wurde durch mehrstündiges Sieden der *o*-Nitrobenzylamidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so gelbliche, harte Kryställchen, die bei 239° schmelzen und sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen. Die Ausbeute entspricht der theoretisch geforderten Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_5$
C	61.14	61.14 pCt.
H	4.65	4.46 »

m-2(*n*)-Indazylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown CH \end{array} N.C_6H_4.CO_2H$.

o-Nitrobenzylamidobenzoësäure (1 Th.) wurde in der eben hinreichenden Menge heissen Alkohols gelöst, granulirtes Zinn (1 Th.) zugegeben und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure bis zur fast vollständigen Lösung des Metalls erhitzt. Die neue Säure ist in der Lösung als Zinndoppelsalz enthalten, welches sich beim Verdünnen mit wenig Wasser ölig abscheidet, durch viel heisses Wasser aber dissociirt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde die Lösung in warmes Wasser unter Umrühren eingetragen. Sie fällt hierbei in Gestalt rasch krystallinisch erstarrten Oeltröpfchen aus. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein nicht unbeträchtlicher Rückstand bleibt, welcher sich als Indazylbenzoëthylester erwies, dessen Entstehung sich durch Einwirkung des salzsäurehaltigen Alkohols auf die freie Säure leicht erklärt.

Aus dem alkalischen Filtrat gewannen wir die Indazylbenzoësäure durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure in Form weisser,

krystallinischer Flocken, die sich ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Essigäther und Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und heissen Mineralsäuren, fast gar nicht in Ligroin lösen.

Sie krystallisirt in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 211° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Die Ausbente beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.59	70.58 pCt.
H	4.32	4.21 >
N	11.85	11.76 >

Das Natriumsalz, $C_{14}H_9N_2O_2Na$, stellten wir durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Natron dar. Es scheidet sich als gallertige Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Natronlauge in weissen, verfilzten Nadelchen abgeschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9N_2O_2Na$
Na	8.73	8.85 pCt.

Die neutrale, wässrige Lösung des Natronsalzes giebt mit Chlorbaryum einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser mässig löst und beim Erkalten pulverig ausfällt. Mit Chlorcalcium erhält man eine ähnliche, anscheinend amorphe Fällung, die sich in der Wärme vollkommen löst, dann aber sogleich noch während des Erhitzens in kurzen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen auskrystallisirt.

Die Salze der Schwermetalle erzeugen amorphe, auch in heissem Wasser unlösliche, flockige Niederschläge und zwar sind das Aluminium-, Zink-, Blei- und Silbersalz weiss, das Kupfersalz hellgrünblau, das Eisenoxydsalz chamois gefärbt.

Die Indazybenzoësäure besitzt auch schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich, wenngleich ziemlich schwierig, in heisser, concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in kleinen, weissen, hochschmelzenden Nadelchen aus, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Das saure Sulfat, durch Lösen der Säure in überschüssiger, mässig verdünnter Schwefelsäure erhalten, scheidet sich in radialfaserigen, weissen Kügelchen vom Schmelzpunkt $146-148^{\circ}$ ab. Auch dieses Salz wird durch Wasser dissociirt.

Der Aethylester, $C_{14}H_9N_2O_2 \cdot C_2H_5$, entsteht, wie schon angegeben, als Nebenprodukt bei der Darstellung der freien Säure. Er ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich und krystallisirt in schönen weissen Nadeln, oder bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in wasserhellen, wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 92° , welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen.

Durch Verseifung des Esters konnte die freie Säure in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	72.09	72.29	72.18 pCt.
H	5.32	5.50	5.26 >
N	10.12	—	10.53 >

Versuche zur Reduction der Formyl- und Acetyl- *o*-nitrobenzyl-*m*-amidobenzoëssäure.

Durch Reduction dieser beiden schon beschriebenen Säuren hofften wir zu Chinazolinderivaten — und zwar aus ersterer zur *m*-3(*n*)-Dihydrochinazolylbenzoëssäure, aus letzterer zur *m*-2-Methyl-3(*n*)-dihydrochinazolylbenzoëssäure — zu gelangen. Reducirt man mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so entsteht in überwiegender Menge aus beiden Säuren Indazylbenzoëssäure, die leicht als solche erkannt werden konnte. Es wird also, ähnlich wie beim Lellmann'schen *o*-Nitrobenzyl-*p*-acettoluid ¹⁾, die Formyl- resp. Acetylgruppe abgepalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.58	70.67	70.58 pCt.
H	4.43	4.49	4.21 >
N	11.53	—	11.76 >

Aus den Mutterlaugen erhielten wir nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff nur amorphe, schwerlösliche Säuren, deren Analysen keine mit der Zusammensetzung der erwarteten Chinazolin-derivate stimmenden Zahlen ergaben.

Dieselben amorphen, schwer zu reinigenden Substanzen entstehen auch bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure.

Ein krystallisiertes Reductionsproduct, über dessen Constitution wir jedoch noch vollkommen im Unklaren sind, bildet sich aus der formylirten Säure durch Behandlung mit Zinkstaub in ameisensaurer Lösung. Die vom Zinkstaub befreite Flüssigkeit wurde mit concentrirter Natronlauge übersättigt, wobei sich ein öliges Natriumsalz abschied, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde auf Glaswolle gesammelt, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken gefällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, constant bei 156—157° schmelzenden, derben Nadeln erhalten werden. Die Analysen lieferten Zahlen, die weder auf das Chinazolin-derivat, noch auf eine normale Amidoverbindung hindeuten.

¹⁾ Söderbaum u. Widmann, Diese Berichte XXIII, 2187.
Lellmann, Diese Berichte XXIV, 718.

	Gefunden	
C	68.67	68.59 pCt.
H	6.06	6.11 »

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Säure Wasser und Kohlensäure ab und geht in ein amorphes Product über.

o-m-Azobenzoldicarbonensäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Wie schon Eingangs erwähnt, lässt sich die Indazybenzoësäure, gleich anderen aus *o*-nitrobenzylirten Aminen dargestellten Indazolderivaten zu einer Azoverbindung oxydiren¹⁾. Die Oxydation geschah mit Chromsäure in Eisessiglösung in der schon früher beschriebenen Weise. Nach beendeter Reaction wird die erkaltete Lösung mit viel Wasser verdünnt, wodurch die neue Azosäure in ziegelrothen, krystallinischen Flocken gefällt wird. Sie wurde durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen von geringen Beimengungen befreit und in wenig heisser Essigsäure gelöst. Die Säure krystallisirt in schön rothen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, welche sich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Aether, Alkohol, Aceton und Essigäther, fast gar nicht in Benzol und Ligroin lösen und bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$
C	61.95	62.22 pCt.
H	3.92	3.70 »
N	10.26	10.37 »

Die Alkalisalze der Azosäure sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in kleinen, gelben Nadeln. Die neutrale, wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Baryumchlorid in der Kälte keinen Niederschlag; kocht man die Lösung, so scheidet sich das Baryumsalz in schönen orangerothen Nadelchen ab. Zink-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen erzeugen gelbe, pulverige Niederschläge, die sich auch in heissem Wasser kaum lösen. Kupferacetat bewirkt eine grasgrüne, voluminöse Fällung, die sich beim Erhitzen dunkel färbt.

o-m-Hydrazobenzoldicarbonensäure,
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

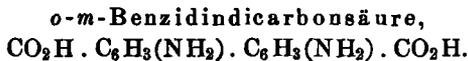
Die Azosäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und Zinkstaub eingetragen, wodurch die ursprünglich orangerothe Lösung rasch entfärbt wird. Aus dem vom Zinkstaub befreiten Filtrat fällt die Hydrazosäure auf Zusatz verdünnter Essigsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus. Da sich der Niederschlag etwas zinkhaltig erwies, wurde er mit Aether extrahirt und der nach dem Verdampfen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 959, 3058; XXV, 3167.

des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol, in welchem er sich leichter als in absolutem löst, umkrystallisirt. Wir erhielten so die neue Säure in moosartig verzweigten, fast weissen Nadelchen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie schmilzt bei 206° unter Zersetzung und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Durch Oxydation geht die Substanz glatt wieder in die Azosäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$
C	61.71	61.76 pCt.
H	4.76	4.41 »

Die Hydrazosäure löst sich in verdünnten, wässrigen Alkalien. Auf Zusatz concentrirter Laugen scheiden sich die Salze in öligen Tröpfchen aus, die allmählich krystallinisch werden. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes wird durch Baryumchlorid nicht gefällt. Blei- und Zinksalze bringen weisse, voluminöse Niederschläge hervor, ebenso Silbernitrat. Das Silbersalz der Hydrazosäure ist jedoch äusserst unbeständig und färbt sich schon in der Kälte fast augenblicklich schwarz. Das Kupfersalz fällt in dunkelgrünen Flocken aus, die sich beim Erwärmen unter Bildung von Kupferoxydul zersetzen.



Diese Säure entsteht durch Reduction der Azosäure mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Die Reaction geht unter Entfärbung rasch vor sich. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem eingeeengten Filtrat scheiden sich weisse, radialfaserige Kugeln ab, welche das Bichlorhydrat der Benzidindicarbonsäure darstellen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in concentrirter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4 \cdot 2HCl$
HCl	19.53	21.15 pCt.

Wie die Analyse zeigt, ist das Salz noch nicht rein. Es enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn, die ganz zu entfernen auch durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht gelang. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes fällt essigsaures Natron die freie Benzidindicarbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken, die erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Die Säure ist schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Mineralsäuren und Alkalien ausgenommen. Da sich die freie Säure ebenfalls aschehaltig erwies, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure fällt auf Zusatz von Kupferacetat ein

pulveriges grünelbes Kupfersalz, aus welchem wir durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff die reine Säure zu gewinnen hofften. Leider erwies sich das Salz in Wasser etwas löslich, sodass beim Auswaschen desselben der grösste Theil in Lösung ging. Zu weiteren Versuchen reichte die vorhandene Quantität nicht mehr aus; dieselben sollen aber nach Beschaffung hinreichender Mengen von Ausgangsmaterial wieder aufgenommen werden.

536. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

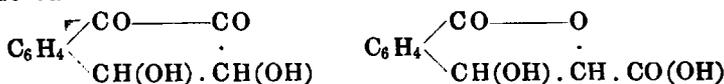
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. December.)

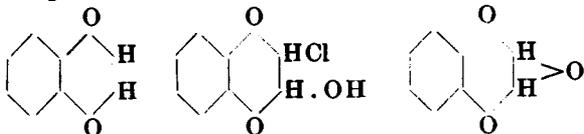
Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf α -Naphtochinon.

Das α -Naphtochinon reagirt mit Chlorkalk in etwas anderer Weise wie das isomere β -Derivat. Als Endproduct entsteht aus letzterem, wie Scharfenberg und ich gezeigt haben¹⁾, das δ -Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure, als Zwischenproduct, indem zwei Hydroxylgruppen addirt werden, ein Dioxydiketon:



Bei dem α -Naphtochinon geht nach unseren Beobachtungen die Reaction nicht über die Bildung eines Additionsproductes hinaus, eine Spaltung des Naphthalinringes findet nicht statt. Die entstehende Verbindung ist aber kein Dihydroxyderivat, kein Glycol, sondern das Oxyd eines solchen, sie ist isomer mit dem Oxynaphtochinon und kann als $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd bezeichnet werden.

Während also bei dem β -Derivat Addition von Wasserstoffhyperoxyd stattfindet, lagert sich hier ein Atom Sauerstoff an; als erstes Product wird auch hier ein Chlorhydrin sich bilden, welches dann Salzsäure abgiebt:



¹⁾ Diese Berichte XXV, 400 und 1169; Bamberger und Kitschelt ebend. S. 888.