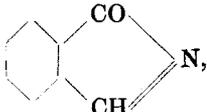


104. C. Liebermann und A. Bistrzycki: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und des Hydrazins auf Opian- und Phtalaldehydsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung am 13. Februar von Hrn. C. Liebermann.]

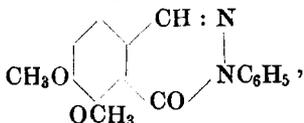
In mehreren früheren, zum Theil schon älteren Arbeiten¹⁾ haben wir gezeigt, mit welcher Leichtigkeit Opian- und Phtalaldehydsäure, wegen der Orthostellung ihrer Carboxyl- und Aldehydgruppe, Ringschliessungen eingehen. Die Fortsetzung dieser Arbeiten schien uns nach einigen Richtungen erwünscht. So hielten wir es z. B. für möglich, dass schon das Ammoniak einen derartigen Ringschluss bewerkstelligen und zu Verbindungen führen könnte, deren einfachste,

von der Phtalaldehydsäure sich ableitende, 

sich als *m*-Indolon bezeichnen liesse. Bei dieser Gelegenheit hofften wir auch Aufschluss über die von Wöhler²⁾ bei der Einwirkung von Opiansäure auf Ammoniak erhaltene Xanthopensäure zu gewinnen, die er selber nicht genügend untersucht hat, und die auch seitdem unerforscht geblieben ist.

In der That hat uns die Einwirkung von Ammoniak auf die genannten Säuren auch Verbindungen von der Rohformel der erwarteten Metaïndolone ergeben. Wie aber das Folgende zeigen wird, gehören diese Verbindungen nicht dieser einfachen Form an, sondern müssen als Polymere etwas anders gedeutet werden.

Auch die früher von dem Einen von uns aus Opiansäure oder deren Substitutionsproducten erhaltenen Verbindungen mit Phenyl-

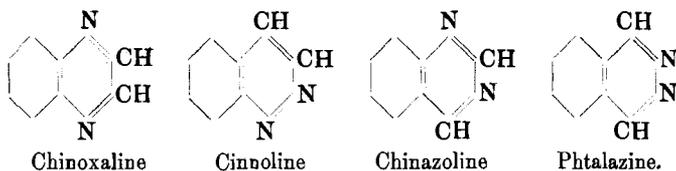
hydrazin³⁾ von dem allgemeinen Schema, 

schiene einer erneuten Untersuchung werth. Wird doch mit diesem Schema in seiner einfachsten Form, für welche seiner Zeit der Name »Phtalazin« vorgeschlagen wurde, die Reihe der Benzodiazine vollständig:

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte 19, 763, 2275, 2287. Bistrzycki, diese Berichte 23, 1042; 24, 627; 25, 1984.

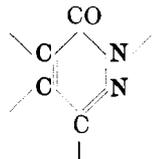
²⁾ Ann. d. Chem. 50, 6.

³⁾ Das entsprechende Derivat der Phtalaldehydsäure war fast gleichzeitig von Racine (Ann. d. Chem. 239, 80) aufgefunden worden.



Es schien uns daher angezeigt, zu einer einfacheren Form zunächst dadurch überzugehen, dass statt des Phenylhydrazins Hydrazin¹⁾ zur Anwendung kam; durch geeignete Reduction sollte dann zur Grundform übergegangen werden. Diese Versuche schienen auch dadurch nicht gegenstandslos, dass von Paal²⁾, Emil Fischer³⁾ und Ach⁴⁾

der analoge einfachere »Pyridazon«-Kern,



zu einem gewissen Grade erforscht wurde, zumal der letztere Kern ziemlich unbeständig ist, während die naphthalinähnliche Form unserer Verbindungen eine grössere Beständigkeit in Aussicht stellte. Dieser zweite Theil unserer Arbeit erfuhr übrigens vor seiner völligen Erledigung dadurch eine Einschränkung, dass sich herausstellte, dass Hr. Prof. S. Gabriel in ähnlicher Richtung, wie wir, arbeitete und uns in den Resultaten bereits etwas voraus war. Wir werden daher unsere Versuche über die Producte aus Hydrazin und Phtalaldehyd-säure hier abbrechen, diejenigen mit der Opiansäure aber gelegentlich fortsetzen, während wir die bisher erlangten Ergebnisse in Folgendem mittheilen.

Einwirkung von Hydrazin auf Opian- und Phtalaldehyd-säure.

Dimethoxylphtalazon (Opiazon)⁵⁾, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} : \text{N} \end{array}$.

Die Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die heisse, concentrirte, wässrige Lösung von 3 Theilen Opiansäure mit einer eben-solchen Lösung von 2 Theilen Hydrazinsulfat und 3 Theilen wasser-freiem Natriumacetat vermischt. Zur Vollendung der Reaction lässt

¹⁾ Hrn. Prof. Curtius danken wir für die gütige Bereitwilligkeit, mit der er uns die Benutzung des Hydrazins für diesen Zweck gestattete.

²⁾ Diese Berichte 17, 914.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 147.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 253, 44.

⁵⁾ Die aus der Opiansäure stammenden dimethoxylirten Phtalazinverbindungen mögen kürzer als Opiazinverbindungen bezeichnet werden.

man die Mischung noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem schwach siedenden Wasserbade stehen. Hierbei, sowie beim völligen Erkalten scheidet sich die neue Substanz in schönen, oft das ganze Gefäß durchsetzenden langen Nadeln und mit nahezu quantitativer Ausbeute ab. Die Nadeln schmelzen bei ca. 162° und verwittern allmählich. Beim Trocknen auf 100° verlieren die lufttrocknen Krystalle 1 Mol. Wasser.

Analyse: Gef. Proc.: H_2O 8.06, 8.19; ber. für $C_{10}H_{10}NO_3 + H_2O$ Proc.: 8.03.

Denselben Wassergehalt behält die wasserhaltige Verbindung auch bei, wenn man sie aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Die entwässerte Verbindung schmolz scharf bei 166° und ergab:

Analyse: Gef. Proc.: C 58.00, H 4.97, N 13.50; ber. für $C_{10}H_{10}NO_3$ Proc.: C 58.25, H 4.86, N 13.59.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem mässig löslich, leicht in Alkohol und Eisessig. Von stärkerer Salzsäure wird sie schon in der Kälte leicht gelöst. Wasser fällt sie aus dieser Lösung. In starker Alkalilauge zerfließt sie zu einem öligen Kaliumsalz, welches beim Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Substanz alkalifrei wieder ausscheidet. Dieses Salz, sowie ein gleichfalls erhältliches Silbersalz, beruht offenbar auf dem Ersatz des Imidwasserstoffs durch Metall. Jodmethyl verwandelt das Kalisalz zuerst in eine wasserlösliche Verbindung, aus der man ein Methylproduct erhält, das in Nadeln krystallisirt und bei 138° schmilzt. Fehling'sche Lösung reducirt das Opiazon auch beim Kochen nicht. Eine Nitrosoverbindung scheint nur vorübergehend zu existiren, sich aber sehr leicht in die Ausgangssubstanz zurück zu zersetzen. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure nitriert sich bei Zusatz von Salpetersäure zu einer aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung.

Acetylopiazon, $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CO \cdot NCO \cdot CH_3 \\ CH : \dot{N} \end{matrix}$, entsteht,

wenn man 1 Theil Opiazon mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflusskühler kocht. Die beim Erkalten erstarrte Masse krystallisirt aus Benzol in bei 158 — 159° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Gef. Proc.: C 58.42, H 5.06, N 11.55; Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_4$ Proc.: C 58.07 H 4.84, N 11.29.

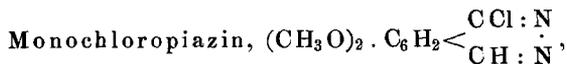
Dichlordihydroopiazin, $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CCl_2 \cdot NH \\ CH : \dot{N} \end{matrix}$.

Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird der Keto-Sauerstoff des Opiazons leicht durch Chlor ersetzt. Zur Gewinnung der Verbindung wird das krystallwasserhaltige Opiazon (1 Gewichtstheil) mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid (1 Gewichtstheil) und 1 Gewichtstheil Phosphoroxychlorid im Oelbade einige Zeit auf 125° erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Chlorverbindung wird schnell

abgesaugt, mit einem Gemenge gleicher Volume Phosphoroxychlorid und Benzol ausgewaschen und aus siedendem, möglichst wasserfreiem Eisessig umkrystallisirt. So wird sie in Form gelber Krystallwarzen erhalten. Sie schmelzen nach vorheriger Dunkelfärbung bei 260° unter Zersetzung.

Analyse: Gef. Proc.: Cl 25.56; ber. für $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2$ Proc.: Cl 27.20.

Der etwas zu niedrig gefundene Chlorgehalt erklärt sich aus der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit. Schon beim Schütteln mit kaltem Wasser verliert die Verbindung viel Salzsäure; setzt man hierbei zur Bindung der letzteren kleine Mengen Sodalösung hinzu, so bleibt als schwachgelbliche, unlösliche Substanz



zurück. Mit Alkohol und Eisessig geht es mit gelber Farbe in Lösung. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin lässt es sich reinigen, doch verharzt die Verbindung leicht. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platin- und Goldchlorid gelbe Fällungen. Sie schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 152°.

Analyse: Gef. Proc.: Cl 15.27; ber. für $C_{10}H_9ClN_2O_2$ Proc.: Cl 15.81.

Durch Reduction des Chloropiazins mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung haben wir eine chlorfreie ölige Base erhalten, die sich aber sehr leicht braun färbt und daher noch nicht fertig untersucht worden ist.

Diopianhydrazonsäureanhydrid,



Wenn man etwas abweichend von obiger Darstellungsweise des Opiazons die heisse Lösung von Opiansäure (3 Th. in 80 Th. Wasser) mit der heissen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Th.) und krystallisirtem Natriumacetat (2 Th. in 15 Th. Wasser) mischt, und einige Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht neben dem in Lösung gehenden Opiazon eine auch in siedendem Wasser ganz unlösliche Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge. Von dem Opiazon lässt sie sich durch Auskochen mit Wasser, besser mit siedendem Alkohol trennen, in welchem sie im Gegensatz zu ersterer Substanz unlöslich ist. Durch Lösen in heissem Eisessig und Zusatz von Wasser wird sie leicht umkrystallisirt. Sie bildet ein blendend weisses, schweres Krystallpulver, welches bei 225° schmilzt. In Alkali ist die Verbindung unlöslich; gegen Fehling'sche Lösung reagirt sie nicht. Ihre Analyse entspricht obiger Formel.

Analyse. Gef. Proc.: C 60.35 und 60.13, H 4.68 und 4.64, N 7.17 und 7.82; ber. f. $C_{20}H_{16}N_2O_7$ Proc.: C 60.30, H 4.53, N 7.04.

Phtalazon, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CH : N \end{matrix}$. Ganz ähnlich wie bei der Opian-

säure verläuft die Reaction des Hydrazins gegen Phtalaldehydsäure, wenn man die concentrirten, heissen wässrigen Lösungen äquimolecularer Mengen Phtalaldehydsäure und Hydrazinacetat — wie oben hergestellt — vermischt. Der erst entstehende Niederschlag, ein Hydrazon (s. unten) geht bei kurzem Kochen der Flüssigkeit in Lösung. Beim Erkalten derselben krystallisiren glänzende, lange Nadeln, welche zur Analyse nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Analyse: Gef. Proc.: C 65.78, H 4.21, N 19.11; ber. f. $C_8H_6N_2O$ Proc.: C 65.75, H 4.11, N 19.18.

Die Verbindung entspricht also dem obigen Opiazon, dem sie auch im chemischen Verhalten gleicht, krystallisirt aber im Gegensatz zu letzterem wasserfrei. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei $183-184^{\circ}$, sublimirt aber schon bei 100° in kleinen Prismen. In der Wärme ist sie sehr leicht in Alkohol oder in Benzol, leicht auch in Wasser löslich.

Phtalazonsilber, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NAg \\ CH : N \end{matrix}$, wird als dicker, weisser

Niederschlag erhalten, wenn man zu einer warmen, wässrigen Phtalazonlösung ammoniakalische Silbernitratlösung setzt. Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich.

Analyse: Gef. Proc.: Ag 42.44; ber. für $C_8H_5N_2AgO$ Proc.: Ag 42.69

Acetylphthalazon, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot N \cdot COCH_3 \\ CH : N \end{matrix}$, wurde durch kur-

zes Kochen von Phtalazon mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus dem Anhydrid krystallisirt es beim Erkalten aus. Aus Benzol erhält man es in kleinen Prismen vom Schmp. $132-133^{\circ}$. Auch aus siedendem Wasser lässt es sich umkrystallisiren.

Analyse: Gef. Proc.: N 15.35; ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$ Proc.: N 14.89.

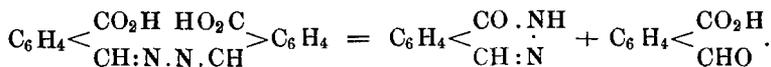
Diphtalaldehydhydrazonsäure,



Wie schon erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Hydrazinacetat auf Phtalaldehydsäure zunächst nicht das Phtalazon, sondern ein Hydrazon. Dasselbe wird rein erhalten, wenn man kalte gesättigte Lösungen der Säure (2 Mol.) und des Hydrazinsalzes (1 Mol.) mit einander vermischt. Es fällt dann als schwach gelblicher dicker Niederschlag in mikroskopischen Nadeln aus. Da es in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wurde es zur Analyse durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Analyse: Gef. Proc.: C 65.35, H 4.28, N 9.36; ber. f. $C_{16}H_{12}N_2O_4$ Proc.: C 64.86, H 4.05, N 9.46.

Die Diphtalaldehydhydrazonsäure schmilzt bei 211° . Fehling'sche Lösung reducirt sie auch in der Hitze nicht. Bei längerem Kochen mit Wasser geht sie unter Abspaltung von Phtalaldehydsäure in Phtalazon über:



Diphtalaldehydhydrazonsaures Silber fällt als weisser, flockiger Niederschlag bei Zusatz von Silberlösung zur ammoniakalischen Lösung der Hydrazonsäure.

Analyse: Gef. Proc.: Ag 41.50; ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_4Ag_2$ Proc.: C 42.35.

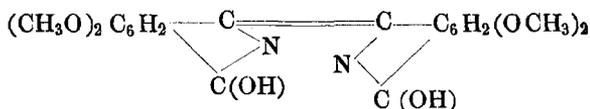
Einwirkung von Ammoniak auf Opian- und Phtalaldehydsäure.

Wöhler erhielt von der Opiansäure zwei Verbindungen mit Ammoniak; das Opiammon, welches durch Verdunsten der Lösung von Opiansäure in Ammoniak entsteht, und welchem man aus Wöhler's Analysen wohl mit Recht gewöhnlich die Formel eines Diopianylimids [$C_6H_2(OCH_3)_2(CO)(CO)_2NH$] zuschreibt, und die aus diesem durch Einwirkung von Alkalien entstehende Xanthopensäure, die Wöhler von der Opiansäure nicht zu trennen und daher auch nicht zu analysiren vermochte. Aus Phtalaldehydsäure erhielt Racine¹⁾ durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung eine Säure, welche er als Hydrobenzamidtricarbonsäure ($C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ CO_2H \end{array} \right\rangle_3$)₃. N₂ auffasst.

Bei unseren Versuchen haben wir die Einwirkung des Ammoniaks zunächst dadurch verstärkt, dass wir auf die Säuren starkes alkoholisches — am besten methylalkoholisches — Ammon 6—8 Stunden im Rohr einwirken liessen. Dabei scheidet sich aus der Lösung eine dem Aussehen nach ziemlich beträchtliche Menge eines unlöslichen Krystallpulvers ab, welches bei der Opiansäure aus hübschen, tief citronengelben Nadeln mit desgleichen helleren gemischt besteht, während es bei der Phtalaldehydsäure weniger stark gelb gefärbt ist. Die gewogenen Ausbeuten sind aber doch sehr gering, bei der Phtalaldehydsäure betragen sie nur zwischen 5—10 pCt. der angewandten Substanz und es gelang auch nicht, sie durch Abänderung des Verfahrens zu steigern. Bei der Opiansäure erwies es sich dagegen als vortheilhaft, mit wässrigem Ammon zu arbeiten und die Röhren statt bei 160° 2—3 Tage lang im siedenden Wasserbad zu erhitzen; der Röhreninhalt erschien dann von der ausgeschiedenen neuen Verbindung wie erstarrt, und die Ausbeute stieg auf 20 pCt.

Bei beiden Säuren bestanden die Ausscheidungen aus je 2 Substanzen, die sich leicht durch siedenden Eisessig trennen liessen, in dem die eine so gut wie unlöslich, die andere leicht löslich ist. Aus den Mutterlaugen konnten wir bisher keine sicher definirten Substanzen isoliren; doch hatte bei der Opiansäure die Mutterlaugensubstanz viel Aehnlichkeit mit Wöhler's sogen. Xanthopensäure, bei der Phtalaldehydsäure schien sie mit Racine's Hydrobenzamidtricarbonsäure identisch zu sein.

Bisdimethoxylmetaindolon,



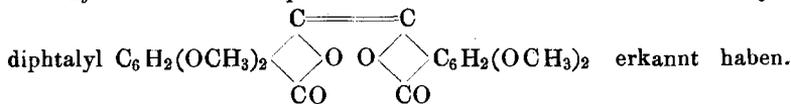
Dies ist der in Eisessig unlösliche Theil der aus den Opiansäureröhren erhaltenen Ausscheidungen, den man nach mehrmaligem Auskochen mit Eisessig sogleich rein erhält. In allen üblichen Lösungsmitteln, ja selbst in Phenol und Anilin, ist diese Substanz so schwer löslich, dass wir nur mühsam die für die Analyse bestimmte Substanz aus sehr grossen Mengen Eisessig umzukrystallisiren vermochten. Die Analysenzahlen stimmen zu der eingangs erwähnten Formel eines Dimethoxylmetaindolons.

Analyse: Gef. Proc.: C 62.67, H 4.91, N 7.68; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ Proc.: C 62.82, H 4.66, N 7.33.

Doch sprechen alle Eigenschaften der Substanz für ein polymeres Molekül, so ausser ihrer Unlöslichkeit ihre ungemaine chemische Indifferenz und der Schmelz-, (richtiger) Zersetzungspunkt, der bei 340° noch nicht erreicht ist.

Sie zeigt eine prachtvolle Farbenreaction gegen concentrirte Schwefelsäure. Darin löst sie sich mit tief rosenrother Farbe und schöner Fluorescenz. Berührt man die Lösung mit einem mit Salpetersäure befeuchteten Glasstab, so wird sie prächtig königsblau. Diese Reaction beruht auf einer Oxydation durch die Salpetersäure, da Chromsäure sie in derselben Weise hervorruft.

Dies Verhalten erinnert ganz und gar an das einer Substanz, welche Goldschmidt und Egger¹⁾ kürzlich durch Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure erhalten und als Tetramethoxyl-

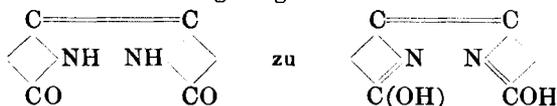


Letzteres ist eine orangefelbe, sehr schwer lösliche Substanz, die den Genannten zufolge sich in concentrirter Schwefelsäure mit chrom-

¹⁾ Wiener Monatshefte 12, 61.

oranger Farbe und Fluorescenz löst, welche Lösung durch Salpetersäure¹⁾ königsblau wird. Einen Augenblick dachten wir sogar an eine mögliche Identität beider Substanzen, trotz der etwas abweichenden Angabe über die Lösungsfarbe in Schwefelsäure; der Stickstoff hätte dann durch das Cyankalium eingeführt und übersehen sein müssen. Die directe Darstellung und der Vergleich der Substanz von Goldschmiedt und Egger mit der unsern zeigte uns aber, dass Goldschmiedt und Egger's Angaben durchaus correct sind und ihre Substanz stickstofffrei ist. Beide Substanzen müssen sich aber hiernach in ihrer Constitution sehr nahe stehen.

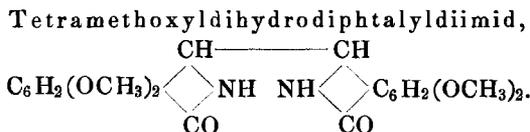
Diesem Zusammenhang trägt unsere Formel durchaus Rechnung. Denn während sie einerseits ein dimoleculares Dimethoxylmetaindolon darstellt, lässt sie sich andererseits gemäss der Formel von Goldschmiedt und Egger, nämlich als deren Diimid betrachten, in dem die tautomere Umlagerung von:



stattgefunden hat. Als das Imid selbst kann die Verbindung nicht wohl angesehen werden, da sie keinerlei Kennzeichen auf Imidwasserstoff giebt.

Allerdings konnten wir auch nur wenig andere Reactionen von dieser ebenso widerstandsfähigen wie unlöslichen Verbindung erhalten. Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali brachten wir sie zwar mit oranger Farbe in Lösung, aber die so gebildete Säure, die offenbar nur durch Kalianlagerung entstanden war, ging allmählich theilweise wieder in die Ausgangssubstanz zurück.

Das Tetramethoxyldiptalyl vermochten wir nicht durch Ammoniak in unsere Substanz überzuführen, dagegen entstand letztere auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Opiansäureanhydrid und Opiansäureäther und - ψ -Aether, aber in keiner besseren Ausbeute als aus Opiansäure selbst.



Die zweite bei der Einwirkung von Ammoniak auf Opiansäure entstehende und von der vorigen Verbindung durch Eisessig getrennte Substanz wird, nachdem aus dieser Lösung beim Abkühlen mitgelöste Spuren der ersteren Substanz sich abgeschieden haben, durch Wasser ausgefällt. Darauf wird sie mit Alkohol, in dem sie unlöslich ist, ausgekocht, und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Aether zum

¹⁾ Wie wir fanden, auch durch Chromsäure.

Krystallisiren gebracht. So wird sie in kleinen hellgelben Nadelchen erhalten, welche bei 249° unter Zersetzung schmelzen

Analyse: gef. Proc.: C 62.66, 62.31, H 5.31, 5.29, N 7.39; Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$ Proc.: C 62.50, H 5.21, N 7.29.

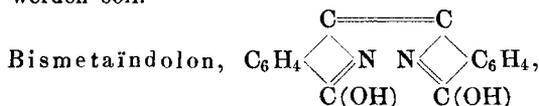
Nach der angenommenen Formel ist diese Substanz die Dihydro-substanz der vorigen; die Reduction geht wohl auf Kosten derjenigen Substanzen vor sich, die bei der Reaction des Ammoniak auf die Opiansäure in den Mutterlaugen bleiben.

Concentrirte Schwefelsäure löst diese Substanz mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, Salpetersäure bewirkt keine Blaufärbung. Die Substanz besitzt schwachen Basencharakter, indem sie sich in rauchender Salzsäure löst, aus dieser Lösung fällt sie Wasserzusatz wieder. Beim Hinzufügen von Natriumnitrit zu dieser Lösung wird vorübergehend eine sehr leicht wieder zerfallende und daher nicht rein gewinnbare Nitrosoverbindung erhalten.

Hier sei noch auf die zahlreichen gelben Derivate aufmerksam gemacht, welche die Opiansäure in ihren Phtalamidonen, der Xanthopensäure, dem Tetraoxymethyldiphtalyl, dem Bismethoxylmetaïndolon u. a. liefert. In dieser Hinsicht dürfte noch eine beiläufig von uns gemachte Beobachtung von Interesse sein. Erwärmt man nämlich die concentrirt schwefelsaure Lösung der beiden letztgenannten Verbindungen auf gegen 200° , so schlägt die Farbe der Lösung in eine schöne gelbbraune um, und Wasser fällt dann eine Verbindung, welche Beizen ganz nach Art des Gelbholzes (die Thonerdebeize gelb) färbt. Der Vorgang beruht wohl auf der Umwandlung der Methoxyl- in Hydroxylgruppen und verdient für die Erkenntniß der die Thonerdebeizen gelb färbenden natürlichen Farbstoffe Beachtung.

Was schliesslich Wöhler's Xanthopensäure anbetrißt, so haben wir dieselbe ebenso wenig wie er selbst nach seinen Angaben rein gewinnen können; eine ihr ähnliche Säure aus den Mutterlaugen unserer vorgenannten Verbindungen ergab aber Zahlen, welche auf die Formel einer Imidoopiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CHNH \\ CO_2H \end{matrix}$, stimmten.

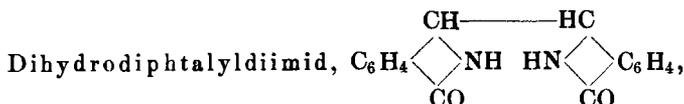
Ganz analog wie bei der Opiansäure verläuft der Vorgang der Einwirkung des Ammoniak auf Phtalaldehydsäure. Die Untersuchung wurde hier durch die sehr geringe Ausbeute erschwert, so dass nur bezüglich des unlöslichen Ausscheidungsprodukts das Nähere hier angegeben werden soll.



ist in allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich; zur Analyse wurde es aus sehr viel Eisessig umkrystallisirt, aus dem es in mikroskopischen Prismen ausfällt:

Analyse: Gef. Proc.: C 73.22, H 4.22, N 10.58; ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_3$
Proc.: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Bei 330° schmilzt das Bismetaïndolon noch nicht. In rauchender Salpetersäure löst es sich nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und fluorescirt nicht, auch wird sie durch Salpetersäure nicht blau, sondern schmutzig braun.

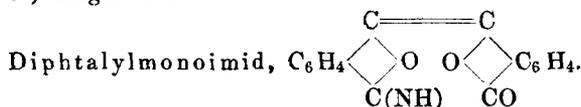


geht beim Auskochen des unlöslichen Reactions-Rohproducts mit Eisessig in Lösung und krystallisirt beim Concentriren der letzteren in fast farblosen Nadeln aus. Dieselben sind auch in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Erhitzt schmelzen sie bei 284° unter Zersetzung.

Am besten reinigt man die Verbindung, indem man sie in rauchender Salzsäure löst und durch Wasserzusatz wieder fällt.

Analyse: Gef. Proc.: C 72.38, H 4.71; ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$ Proc.: C 72.73, H 4.55.

Versuche, die beiden letztbeschriebenen Substanzen durch Erhitzen von Diphtalyl mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160° zu erhalten, führten nicht zum Ziel, ergaben vielmehr nur ziemlich glatt das schon von Graebe und Schmalzigang¹⁾, sowie von Graebe und Guye²⁾ dargestellte



Analyse: Gef. Proc.: N 5.49; ber. für $C_{16}H_9NO_3$ Proc.: N 5.32.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

105. O. Kühling: Ueber die Producte der Einwirkung von *o*-Amidoditolylamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Orthodiaminen auf Alloxan, Alloxantin und die Substitutionsproducte dieser Verbindungen berichtet.

Die damals erhaltenen Reactionsproducte, welche ich als Alloxazine bezeichnet habe, waren ihrer Constitution nach völlige Analoga der rein aromatischen Azine, unterschieden sich aber in ihrem chemischen

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 137.

²⁾ Ann. d. Chem. 233, 246.