

andererseits momentan und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und zu einem farblosen Producte führt (welches noch näher untersucht werden soll), so ist in gegenwärtigem Falle dasjenige Stickstoffatom tertiär geblieben, an welches auch im Cinchonin selbst das Halogenalkyl oder die Säure herantritt, unter Bildung der gewöhnlichen farblosen Halogenalkylate bzw. der einfach sauren Salze, folglich ist das andere Stickstoffatom nitrosirt, jenes, das auch die schwerer entstehenden und feurig gelb gefärbten Jodalkylate bildet. Es erfolgt somit die Hydrirung in der Chinolinhälfte des Alkaloids unter Bildung von Tetrahydrochinolin; diejenige Hälfte, welche bei der Oxydation in der Cinchoninsäure erhalten ist, wird bei der Hydrirung in Mitleidenschaft gezogen, indem sich »Tetrahydrocinchonin« bildet, ein Verhalten, welches demjenigen anderer mehrkerniger Ringsysteme vollkommen entspricht. Meine nächste Aufgabe soll nun die Reindarstellung und Beschaffung grösserer Mengen von Nitrosotetrahydrocinchonin sein, um durch Abspaltung der Nitrosogruppe (mit Hilfe von Reductionsmitteln) zu einem wirklichen »Tetrahydrocinchonin« zu gelangen, welches durch Oxydation mit essigsaurem Silber in Cinchonin zurückzuverwandeln wäre.

### 339. P. Friedlaender und J. Weisberg: Ueber die Oxydation des Nitronaphtalins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Wiederholt schon wurde bei der Oxydation von Naphtalin- und Indenderivaten neben Phtalsäure in mehr oder weniger grossen Mengen die Bildung von Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure beobachtet, so bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf  $\beta$ -Naphtol<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure<sup>2)</sup>, Naphtalin<sup>3)</sup>, Hydrindencarbonsäure<sup>4)</sup>.

Hinsichtlich der Oxydation des Nitronaphtalins fanden wir nur eine ältere Angabe von Guareschi<sup>5)</sup>, nach welcher unter verschiedenen Versuchsbedingungen neben Dinaphtyl (?) hierbei nur Nitroptalsäure entstehen soll.

Diese Angabe ist indessen nicht correct. Kocht man Nitronaphtalin mit ca. der 5fachen Menge Kaliumpermanganat in wässriger

1) R. Henriques, diese Berichte 18, 1607.

2) M. Schöpf, diese Berichte 26, 1121.

3) J. Tscherniac, D. R.-P. 79693 vom 23. März 1894.

4) E. Scherks, diese Berichte 18, 378.      5) Diese Berichte 10, 294.

Lösung, filtrirt nach beendeter Oxydation vom Braunstein ab, scheidet sich aus dem eingeeengten Filtrat beim Ansäuern nur sehr wenig der schwer löslichen  $\alpha$ -Nitrophenolsäure aus. Die Flüssigkeit enthält, wie sich aus der reichlichen Bildung eines krystallinischen Niederschlags beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ergibt, Keton-säuren, die sich durch Essigäther extrahiren lassen, die wir jedoch zunächst nicht weiter untersuchten.

Bei der Reduction der alkalischen Oxydationsflüssigkeit mit Eisen-vitriol resultirt eine fast farblose Lösung, die sich beim Ansäuern und Erwärmen gelbroth färbt. Durch verschiedene Lösungsmittel, am besten Essigäther, lassen sich aus derselben zwei Substanzen extrahiren, die sich durch Färbung und Löslichkeit von einander unterscheiden. Die beim Verdampfen des Lösungsmittels zuerst sich abscheidende betrachten wir als

#### Isatincarbonsäure.

Die Verbindung bildet glänzende ziegelrothe Kryställchen, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether lösen. Von Lignoïn und aromatischen Kohlenwasserstoffen wird sie kaum aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeits-differenzen in der Hitze und Kälte eignen sich die genannten Lösungsmittel nicht besonders zum Umkrystallisiren. In sehr schönen Krystallen erhält man die Säure aus Nitrobenzol, in dem sie beim Kochen ziemlich leicht, in der Kälte fast garnicht löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_9H_5NO_4$ .

Procente: C 56.54, H 2.62, N 7.33.

Gef. » » 56.21, » 2.80, » 7.58.

Isatincarbonsäure besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sie bräunt sich beim Erhitzen über  $200^{\circ}$  und ist bei ca.  $260^{\circ}$  unter Schwarzfärbung zersetzt.

Mit der angenommenen Constitution stimmt das Verhalten der Verbindung durchaus überein. Die Anwesenheit einer Carboxyl-gruppe ergibt sich aus der stark sauren Natur. Bei gelindem Erwärmen mit kohlen-saurem Baryt resultirt eine hellgelbe Lösung, aus der sich beim Einengen hellgelbe feine Nadeln eines in heissem Wasser leicht löslichen Barytsalzes abscheiden, das bei  $100^{\circ}$  bis zu constantem Gewicht getrocknet die Zusammensetzung  $(C_9H_4NO_4)_2Ba$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 24.56.

Gef. » » 24.78.

Aus der neutralen Lösung des Salzes scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein ziemlich schwer lösliches, in der Hitze zersetzliches Silbersalz ab. Blei- und Zinksalze geben keine Fällung. Versetzt man die Lösung des Barytsalzes in der Kälte mit Barytwasser, so entsteht eine intensiv kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen ver-

schwindet und in Blassgelb übergeht. Der Farbwechsel ist dem des Isatins unter gleichen Bedingungen so überaus ähnlich, dass die Erklärung dafür (Bildung von *o*-Amidophenylglyoxylcarbonsäure) nicht zweifelhaft sein kann. Beim Ansäuern und Erwärmen tritt wieder die ursprüngliche rothgelbe Farbe der Isatincarbonensäure auf.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit kirschrother Farbe; beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol entsteht die bekannte blaue Färbung des Indophenins. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich violettblaue, in Wasser unlösliche Flocken einer Verbindung ab, die sich vom Indophenin durch ihren sauren Charakter unterscheidet. Sie löst sich in verdünntem Ammoniak mit prächtig rein blauer Farbe und stellt jedenfalls eine Indophenincarbonensäure vor.

Endlich gelang es unschwer, aus Isatincarbonensäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und vorsichtige Reduction des entstandenen Chlorids mit Jodwasserstoff Indigocarbonensäure darzustellen, welche in Wasser unlöslich, von Alkalien mit stark grünstichig-blauer Farbe aufgenommen wird.

Mit der Untersuchung der neben Isatincarbonensäure auftretenden Reductionsproducte sind wir noch beschäftigt, und behalten uns weitere Mittheilungen vor.

### 340. Gust. Komppa: Zur Constitution des Cumarons.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung von M. Dennstedt und C. Ahrens: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron« wird unter Anderem angegeben: »Es wäre auch möglich, dass dem Inden und Cumaron andere Constitutionsformeln zuzuschreiben sind« (als die gewöhnl.), »jedenfalls ist das Vorhandensein eines fünfgliedrigen Ringes nicht absolut sicher bewiesen<sup>1)</sup>. Vor etwa 2 Jahren habe ich nun gezeigt<sup>2)</sup>, dass das Kaliumsalz des *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrols,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CHCl} \\ \text{OK} \end{matrix}$ , in wässriger Lösung bis auf ca. 100° erhitzt, quantitativ Chlorkalium abspaltet und man einen in verdünnten Alkalien unlöslichen und mit dem Cumaron identischen Körper erhält. Durch diese Arbeit, welche die genannten Verfasser nicht citiren, glaube ich die Beweise dafür geliefert zu haben, dass dem Cumaron wirklich die Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1334.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2968 und 26, Ref. 677.