

metallisches Kupfer in Ammoniakflüssigkeit zur Verwendung kam, und dass die Messröhren für den Stickstoffrest kleinere Dimensionen erhielten. — Wenn die Röhren sauber sind, und die Vorschrift innegehalten wird, das Wasser aus den Büretten durch Verengung des Communicationsschlauchs mit einer Schraubeklemme so langsam abzulassen, dass zum Auslaufen von 100 ccm 3 bis 4 Minuten erforderlich sind, so findet fast gar kein nachträgliches Zusammenfließen statt, und die Ablesung der Gasvolumina ist nicht viel weniger genau als über Quecksilber.

Eine Verkleinerung der Bombe, wie sie Hempel jetzt eingeführt hat, ist für unsere Zwecke (Futter-, Koth- und ähnliche Analysen) nicht zweckmässig. Bei der Schwierigkeit, von solchen Materialien genaue Durchschnittsproben zu erlangen, liegt gerade in der Verwendung grösserer Substanzmengen ein wesentlicher Vortheil für die Analyse; ausserdem ist für Stoffwechselfersuche in der Mehrzahl der Fälle die gleichzeitige Ausführung der calorimetrischen Bestimmung und der Elementaranalyse wünschenswerth. Während unsere bisherigen Versuche für die Kohlensäure und den Sauerstoffverbrauch befriedigende Zahlen liefern, lässt die Bestimmung des Stickstoffs noch sehr viel zu wünschen übrig. — Wenn dies auch bei der grossen Handlichkeit und Genauigkeit der Kjeldahl'schen Methode von geringerer Bedeutung ist, werden wir uns doch weiter bemühen, auch für den Stickstoff genauere Zahlen zu erlangen.

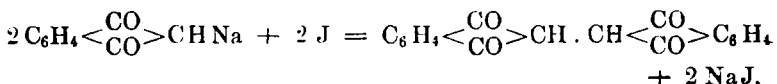
69. Victor Kaufmann: Ueber ein Analogon des Indigos in der Indenreihe: Diphtalyläthen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

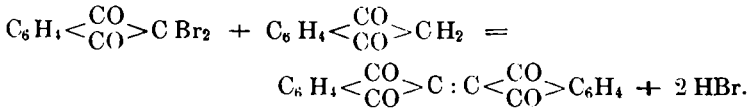
Betrachtungen theoretischer Natur über die Ursache der Farbe organischer Körper machten es mir wünschenswerth, die Eigenschaften eines Analogons des Indigos kennen zu lernen, in dem die Imidgruppen desselben durch Carbonylgruppen ersetzt sind. Als Ausgangsmaterial zur Synthese diente das Diketohydrinden (Indandion).

$C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CH_2$. Nach dem Vorgang der Synthese des Diacetylbernsteinsäureesters sollte zunächst das dem Indigweiss entsprechende Product gewonnen werden, durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Diketohydrindens in ätherischer Suspension:

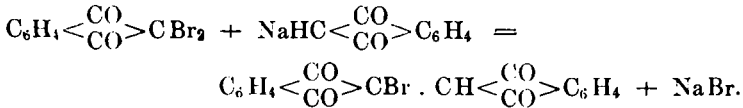


Das Jod reagirte jedoch nicht, weshalb die Versuche mit Brom wiederholt wurden. Die in der Kälte eintretende Reaction führte jedoch sofort zu Bromsubstitutionsproducten.

Versuche, Dibromdiketohydrinden auf Diketohydrinden in Alkohol- und Benzol-Lösung einwirken zu lassen, waren ergebnisslos:

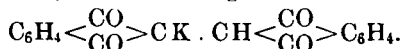


Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch in absolut alkoholischer Lösung, Natriumdiketohydrinden und Dibromdiketohydrinden zu folgender Reaction zu bringen:

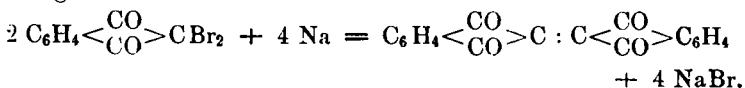


Auch Versuche, durch directe Oxydation des Diketohydrindens mit Bichromat, Permanganat, Eisenchlorid und auch salpetriger Säure zum Ziele zu gelangen, waren ohne positives Ergebniss. Folgende Beobachtung führte schliesslich zum Erfolg. Wenn man behufs Darstellung des Kaliumsalzes Diketohydrinden in der berechneten Menge Kalilauge löst, so bleibt nach dem Filtriren und Auswaschen auf dem Filter stets eine geringe Menge eines grünen, in Wasser kaum löslichen Körpers zurück. Durch tagelanges Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die Lösung lässt sich die Menge des Rückstandes etwas vermehren, ohne jedoch zu verarbeitbaren Quantitäten zu führen. Die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel gab befriedigendere Resultate und führte auch schliesslich zu dem gesuchten Analogon des Indigos. Je nach den Reaktionsbedingungen wurden 4 verschiedene, wohlcharakterisirte Körper erhalten, von denen bis jetzt jedoch nur die beiden erstfolgenden in der zur Identificirung nöthigen Menge erhalten werden konnten:

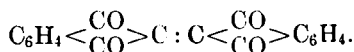
1. Ein grüner Körper, der durch Zersetzung mit verdünnten Säuren gelb wird. Derselbe stellt das Kaliumsalz des dem Indigeweiss entsprechenden Körpers der Indenreihe vor. Der Constitutionsbeweis ergibt sich aus Analyse und Bildungsweise:



2. Ein rother Körper. Derselbe Körper wird auch in kleinen Mengen erhalten durch anhaltende Einwirkung von Natrium oder molekularem Silber auf Dibromdiketohydrinden in Benzol oder Toluol-Lösung:

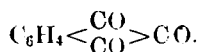


Es liegt also das gesuchte Analogon des Indigos vor:

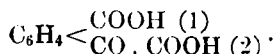


Der Constitutionsbeweis ergibt sich aus der Analyse und den beiden Bildungsweisen.

3. Ein braungelber Körper; derselbe entspricht, da er keinen sauren Charakter hat und seinem Oxydationsgrad nach zwischen den Körpern 2 und 4 steht, wahrscheinlich dem Isatin:



4. Eine Säure (ein weisses Pulver mit einem Stich ins Röthliche); dieselbe bildet das Endproduct der Oxydation. Dieselbe scheint etwas verunreinigt und mit der Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1) identisch zu sein:



Je nach der Concentration des Oxydationsmittels lassen sich diese 4 Körper der Reihe nach in mehr oder minder reinem Zustande gewinnen.

Bezüglich der Nomenclatur erlaube ich mir folgende Vorschläge:

- Für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$: Diphtalyläthan.
- » $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$: Diphtalyläthen oder als Trivialname Indenigo.
- » $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CO}$: Triketohydrinden oder nach den Genfer Beschlüssen Indantrion.

Was die Eigenschaften dieser Körperklasse anbelangt, so ist zu betonen, dass das Diphtalyläthen in vieler Beziehung dem Indigo entspricht, so bezüglich seiner Löslichkeit in Anilin und Schwefelsäure, seiner Sublimirbarkeit und Stabilität; es besitzt jedoch diejenigen Eigenschaften nicht, die jenem seine technische Bedeutung verleihen. Eine Küpenbildung ist unmöglich, weil die Alkalisalze des Diphtalyläthans in Wasser so gut wie unlöslich sind, und die Darstellung wasserlöslicher Sulfosäuren des Diphtalyläthens ist bis jetzt nicht gelungen. Das in heissem Wasser etwas lösliche Alkalisalz des Diphtalyläthens jedoch färbt in der Siedehitze animalische Faser mit grünem Farbenton an. — Versuche, durch Elektrolyse alkalischer Diketohydrinden-Lösungen zu obigen Körpern zu gelangen, führten noch nicht zu positivem Ergebniss.

1. $2 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CHK} + \text{H}_2\text{O}_2$
 $= \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{KOH}.$
2. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $= \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
3. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2$
 $= 2 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Experimentelles.

Ausgangsmaterial.

Das Diketohydrinden wurde nach Wislicenus und Kötzle¹⁾ dargestellt, indem man den durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phtalsäurediäthylester und Essigester erhaltenen Natriumdiketohydrindencarbonsäurediäthylester zersetzte. Bei letzterer Operation wurde eine Verbesserung angebracht. Das Natriumsalz wird in der möglichst geringen Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung lässt man auf 70 — 75° abkühlen und zersetzt sie sodann mit verdünnter Schwefelsäure. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung geht die Zersetzung sofort vor sich, und das Diketohydrinden scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute sofort rein aus. Es gelingt auf diese Weise, die Bildung des gelben Condensationsproductes vollständig zu vermeiden.

Diphtalyläthankalium.

5 g Diketohydrinden und 2.25 g Kalilauge werden in 50 ccm $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ procentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst, filtrirt und ca. 30 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf filtrirt man und wäscht den Niederschlag solange mit heissem Wasser aus, dem man von Zeit zu Zeit etwas Kalilauge zusetzt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die grüne Masse wird hierauf mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, worauf man die vereinigten Filtrate ziemlich stark concentrirt. Beim Erkalten fällt die Kaliumverbindung in Form eines dunkelgrünen Krystallinehls aus. Auf dem Filter bleibt gelbes Phtalyläthan gemischt mit rothem Phtalyläthan zurück. Zur Analyse der Kaliumverbindung löst man dieselbe in siedendem Alkohol, zersetzt mit verdünnter Salzsäure und verdampft nach Zusatz von Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 72.

den Alkohol. Man filtrirt, wäscht aus und bestimmt in dem Filtrat das Kalium als Sulfat. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: K 11.9.
Gef. » » 11.6.

Diphtalyläthan.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann direct das durch Oxydation gewonnene grüne Product verwandt werden. Man kocht dasselbe wiederholt mit Eisessig aus, dabei gehen das Kali und etwa vorhandenes Diphtalyläthen in Lösung, und reines Diphtalyläthan bleibt zurück. Dasselbe bildet ein amorphes gelbes Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Siedender Eisessig und Alkohol lösen es in geringer Menge mit schwach gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Erkalten fällt es in mikroskopischen Nadeln aus. Aus siedendem Anilin fällt es in mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung über 200°. In siedendem Anilin ist es offenbar unter Salzbildung schwer löslich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 74.5, H 3.45.
Gef. » » 74.7, : 3.9.

Diphtalyläthen, Indenigo.

Diese Verbindung kann gleichfalls, sowohl durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd, wie auch mit Kaliumpersulfat erhalten werden. In ersterem Falle verfährt man wie oben, unter Verwendung einer Wasserstoffsperoxydlösung von ca. 2.5 pCt.

Die beste Ausbeute (ca. 10 pCt.) wurde auf folgendem Wege erzielt. 5 g Diketohydrinden werden mit 2.2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser gelöst und mit 11.25 g 80 proc., mit Ammoniak neutralisirtem Kaliumpersulfat allmählich versetzt. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; man führt sie auf dem Wasserbade zu Ende, wobei man zur Neutralisation der sich bildenden Schwefelsäure nach und nach die berechnete Menge Lauge zusetzt. Nach 20 Minuten filtrirt man und wäscht mit alkalischem heissen Wasser wie oben. Der Niederschlag, von rother bis brauner Farbe, wird mehrere Male mit Eisessig ausgekocht und dann aus siedendem Xylol oder besser Anilin umkrystallisirt. Derselbe bildet so feine, glänzende alizarinrothe Nadeln. Dieselben sublimiren über 200° unter Bildung eines rothen Dampfes unter theilweiser Zersetzung. In den üblichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Gewöhnliche Schwefelsäure löst ihn kalt und warm mit eosinrother Farbe und Fluorescenz; Wasser fällt ihn aus der Lösung unverändert aus. 48-procentiges Oleum löst ihn beim Erwärmen mit blauröthlicher Farbe und zersetzt ihn selbst über 200° noch nicht. Wasser fällt die an-

scheinend gebildete Sulfosäure aus; dieselbe konnte wegen Materialmangels noch nicht genau untersucht werden. Sie ist jedoch nicht leicht wasserlöslich. Gegen kalte Lauge ist das Diphtaläthen unempfindlich; kochende Lauge zersetzt es allmählich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 75.0, H 2.8.

Gef. » » 75.1, » 3.3.

Triketohydrinden (Indantrion).

Dieser Körper konnte noch nicht in zur Analyse ausreichender Menge gewonnen werden. Er entsteht neben dem Diphtalyläthen, wenn man zur Oxydation 3—3 $\frac{1}{2}$ procentige Wasserstoffsperoxydlösung benutzt. Er geht beim Auskochen mit Eisessig in Lösung und fällt nach mehrtägigem Stehen der Lösung wieder aus. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet der Körper braungelbe, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Blättchen. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 190—206°.

Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1).

Dieselbe liegt wahrscheinlich in dem Product vor, das durch Einwirkung von 4 Mol. Persulfat auf eine neutral gehaltene Lösung von Diketohydrinden erhalten wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz aus, das noch nicht genauer untersucht wurde. Es ist voraussichtlich das Kaliumsalz obiger Säure.

Stuttgart, Februar 1897. Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

70. N. Zelinsky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

[V. Abhandlung: Ueber die Isomerisation des Hexamethylens.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

Vor zwei Jahren¹⁾ hatte ich darüber berichtet, dass bei der Reduction des Jodids des Hexamethylenalkohols mittels Jodwasserstoffsäure eine Verbindung erhalten wird, welche nicht identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht. Damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei höherer Temperatur auf erstem Wege gewonnene Product ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe vorstellen müsse: einerseits aus Hexamethylen, und andererseits

¹⁾ Diese Berichte 28, 1022.