

über die Zahl der Ringglieder u. a. durchgemacht haben, ohne dass die ursprünglichen Anschauungen dabei ihren Werth verloren hätten. Auch in ihrem Werth für die Praxis der Färberei hat meiner Ansicht nach die Beizfärberegeln nichts eingebüsst.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 241. G. Book: Ueber die Reaction von Aceton gegen Nitroopiansäure.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

Gelegentlich seiner Arbeiten über die Nitroopiansäure stellte C. Liebermann<sup>1)</sup> aus dieser auch einen Indigoabkömmling, die Tetramethoxyindigodicarbonsäure, dar. Da sich aber der »Opiaindigo«, — wie die Tetramethoxyindigodicarbonsäure auf Vorschlag des Hrn. Prof. Liebermann künftig kurz benannt werden soll — bei dieser Reaction immer nur in recht untergeordneter Menge (5 pCt.) bildet, so beauftragte mich Hr. Prof. Liebermann, die Reaction, namentlich mit Bezug auf die sich bildenden Nebenproducte (bezw. das Hauptproduct), eingehender zu studiren. Die Aufklärung dieser Nebenproducte ist mir nun in der That gelungen.

Für die Opiaindigodarstellung wird Nitroopiansäure in Aceton gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und Barytwasser zugesetzt, bis die Lösung eine grünliche Farbe annimmt. Nach kurzem Stehen scheidet sich schon in der Kälte das Baryumsalz des Opiaindigos aus. Die mit grünen Flöckchen erfüllte Flüssigkeit sättigte ich zur Fällung des Baryts mit Kohlensäure, verjagte durch Kochen die kleine Menge Aceton und säuerte nach dem Abkühlen die Lösung mit Salzsäure an. Hierbei scheidet sich der rohe Opiaindigo sehr reichlich in voluminösen grünen Flocken aus, die abfiltrirt werden. Sie bestehen noch aus zwei verschiedenen Substanzen, die folgendermaassen getrennt wurden: Durch Vermischen mit nicht zu verdünnter Sodalösung verwandelt sich der Opiaindigo in sein Natriumsalz, das aber bei Ueberschuss von Soda unlöslich ist und abfiltrirt werden kann. Man wäscht nun durch kaltes Wasser die überschüssige Soda nebst einigen Verunreinigungen weg, und zwar so lange, bis das Filtrat von in Lösung gehendem Opiaindigosalz sich blau zu färben anfängt. Alsdann spritzt man den Filterinhalt mit kaltem Wasser in ein Becherglas, wobei nun das Natriumsalz mit schön indigoblauer Farbe in Lösung geht, während die zweite vorhandene Substanz unlöslich bleibt und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 352 [1886].

abfiltrirt wird. Aus dem blauen Filtrat wird in bekannter Weise der Opianindigo gefällig.

### Acetonyl-nitro-mekonin.

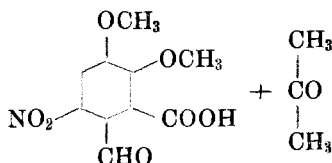
Die auf dem Filter zurückgebliebene neue Verbindung, welche zweimal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt wird, stellt hellgelbliche Nadelchen dar, die bei 175° schmelzen. Die Analysen führen zur Formel  $C_{13}H_{13}NO_7$ .

0.2030 g Sbst.: 0.3923 g  $CO_2$ , 0.0835 g  $H_2O$ . — 0.2073 g Sbst.: 0.4007 g  $CO_2$ , 0.0842 g  $H_2O$ . — 0.2152 g Sbst.: 9.0 ccm N (19.5°, 756 mm). — 0.2158 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 757 mm).

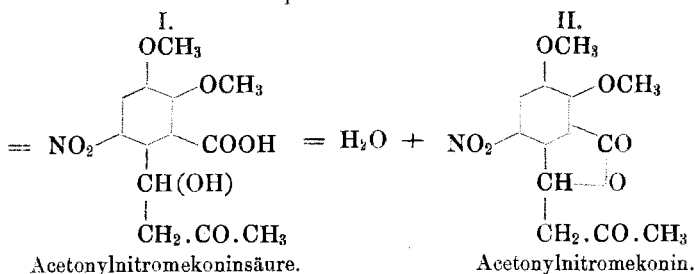
$C_{13}H_{13}NO_7$ . Ber. C 52.88, H 4.41, N 4.75.  
Gef. » 52.71, 52.73, » 4.58, 4.53, » 4.79, 4.92.

Die Substanz ist in der Kälte schwer löslich in Soda und Alkali, Alkohol und Wasser, leichter löslich in den angeführten Lösungsmitteln in der Siedehitze.

Hiernach vermuthete ich, dass die Verbindung ein Acetonylnitromekonin sei, welches in folgender Weise entstanden sein könnte:



Nitroopiensäure.



Acetonylnitromekoninsäure.

Acetonylnitromekonin.

Die bisher nicht dargestellte Verbindung I muss als die Mutter-substanz des Opianindigos angesehen werden; man kann sie auch als Acetonylnitromekoninsäure bezeichnen. Die angenommene Formel erklärt ihre leichte Wasserabspaltung und ihren Uebergang in Verbindung II, das Acetonylnitromekonin. Mit letzterer Verbindung stehen die obigen Analysenzahlen wie die gefundenen Eigenschaften im besten Einklang.

Aus 86 g Nitroopiensäure erhält man 59.5 g Acetonylnitromekonin, das sind nach obiger Gleichung 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Ausbeute an gleichzeitig entstehendem Opianindigo beträgt nur 5 pCt. der theoretischen. Diese Zahlen zeigen, dass die Condensation von Nitroopiansäure und Aceton nur zum geringen Theil unter Bildung von Opianindigo, zum grössten Theil nach der Richtung der Bildung des Acetonynitromekonins verläuft. Die Mekoninbildung wirkt offenbar der Indigobildung entgegen, denn eine Ueberführung des Acetonynitromekonins in Opianindigo durch Barytwasser findet nicht mehr statt.

#### Methoxy-dioxy-dihydrochinaldin-carbonsäure.

Es war zu vermuthen, dass die Reduction des Acetonynitromekonins unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zur Bildung eines Chinolinderivates führen würde; diese Annahme hat sich bestätigt.

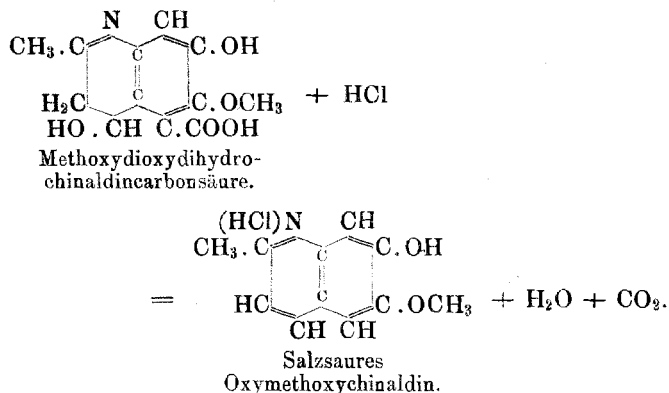
Das Acetonynitromekin wurde in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von fein zerkleinertem Zinn gut vermischt und das Gemenge mit rauchender Salzsäure durchfeuchtet. Die Reduction verlief unter starker Wasserstoffentwicklung, während unter heftiger Selbsterhitzung der Nitrokörper in Lösung ging. Nach kurzem weiterem Erhitzen über freier Flamme wurde das Reactionsproduct abgekühlt, wobei sich glänzende Kryställchen eines Zinndoppelsalzes ausschieden. Der Inhalt des Kölbchens wurde nun in heissem Wasser gelöst, und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfür wurde dann im Vacuum bis zum Syrup eingedampft, welcher beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrte; derselbe wurde auf Thon abgesaugt. Da die Substanz noch stark zinnhaltig war, wurde sie in Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, wobei sich ein weisser, körniger Niederschlag abschied. Diese Verbindung war zinnfrei und zeigte folgende Eigenschaften: aus Wasser lässt sie sich leicht umkrystallisiren und schmilzt dann bei 212°. In kalter Soda, Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht; sie zeigt also sehr deutlich Säurenatur, desgleichen aber auch die Natur einer Base, da sie in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist und mit Goldchloridlösung einen Niederschlag des Golddoppelsalzes giebt. Mit Platinchloridlösung fällt nicht sofort ein Niederschlag; aber nach mehrtägigem Stehen scheiden sich gelbe, rhombische Kryställchen des Platindoppelsalzes aus. In Alkohol ist die Verbindung löslich, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn.

0.1648 g Sbst.: 0.3471 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 57.37, H 5.18, N 5.58.  
Gef. » 57.46, » 5.04, » 5.31.



Kohlensäure und 1 Molekül Wasser aus der Methoxydioxydihydrochinaldincarbonsäure nach folgender Gleichung:



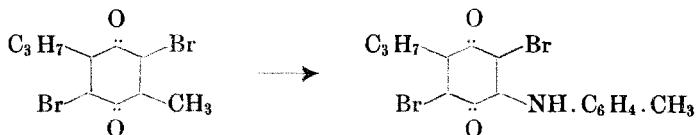
Die Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , welche mit einigen bereits bekannten Chinaldinbasen stellungsisomer ist, werde ich demnächst weiter untersuchen.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

## 242. O. Böters: Ueber Reactionen der Dihalogenthymoquinone.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> hat J. Hoffmann im diesseitigen Laboratorium ein höchst eigenartiges Verhalten des Dibromthymoquinons gegen Paratoluidin und Anilin aufgefunden, nämlich, dass dieses Chinon nicht, wie erwartet, seine beiden Bromatome, sondern die Methylgruppe gegen die Aminreste austauscht, wodurch aus



entsteht.

Im Hinblick auf diese ganz unerwartete Reaction veranlasste mich Hr. Prof. C. Liebermann, diesen Gegenstand weiter, namentlich auch unter Heranziehung des Dichlorthymoquinons, zu verfolgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1559 [1901].