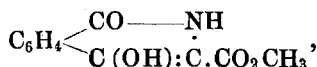


396. S. Gabriel und J. Colman: Ueber  
4-Oxyisocarbostyryl. II. <sup>1)</sup>

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. Juni 1902.)

1. Zur Darstellung des 4-Oxyisocarbostyryls  
bereitet man sich nach der früher <sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift zunächst  
4-oxyisocarbostyrylcarbonsaures Methyl,



aus Phtalylglycinester,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \end{cases} \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , durch Digestion  
mit Natriummethylat bei 100°, die man aber zweckmässig wegen der  
Bruchgefahr nicht in Glasflaschen, sondern in verschraubbaren Kupfer-  
flaschen vornimmt; die Ausbeute betrug aus 100 g Phtalylglycinester,  
66—75 g Oxyisocarbostyrylcarbonester. Letzterer kann bequemer und  
schneller als durch Bromwasserstoffsäure (l. c.) in der Weise in Oxy-  
isocarbostyryl verwandelt werden, dass man ihn (50 g) mit einem Ge-  
misch von je 250 ccm Vitriolöl und Wasser eine Stunde am Rück-  
flusskühler kocht, wonach das gewünschte Product — etwas röth-  
lich gefärbt — beim Eingiessen der Lösung in 2 L warmes Wasser  
ausfällt.

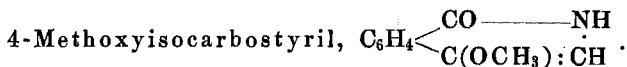
2. Methylierung des 4-Oxyisocarbostyryls.

5 g Oxyisocarbostyryl werden in einer Wasserstoffatmosphäre in  
50ccm holzgeistiger Natriummethylatlösung (1 g Natrium enthaltend) ge-  
löst, schnell mit 5 ccm Jodmethyl vermischt und dann in einem ver-  
schlossenen (Kupfer-) Kolben 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die braun-  
gelbe Lösung hinterlässt beim Verdunsten in milder Wärme eine roth-  
braune, öldurchtränkte Krystallmasse, die man mit Wasser angerührt  
einige Stunden stehen lässt, dann abfiltrirt und auf Thon streicht.  
Es hinterbleibt eine hellrothe Krystallmasse (ca. 0.8 g); mit wenig  
Aceton angerieben und wieder auf Thon gebracht, erscheint sie wesent-  
lich heller und wird nun in heissem Aceton gelöst, mit Thierkohle  
gekocht, worauf sich auf Zusatz von Petroläther völlig farblose, ver-  
filzte Nadeln vom Schmp. 171° ausscheiden.

<sup>1)</sup> I. Mittheilung siehe diese Berichte 33, 996 [1900]; siehe auch ebenda  
S. 983—988.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 983 [1900].

Der Körper ist



0.1473 g Sbst.: 0.3671 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 0.4262 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 68.57, H 5.14.  
Gef. » 67.97, 68.37, » 5.33, 5.24.

Beim Kochen mit etwa 8 Th. Phosphoroxchlorid giebt die Methoxyverbindung unter Salzsäureentwicklung eine Lösung, welche man auf Eis giesst, wobei allmählich ein Oel ausfällt, das sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt und bald krystallisirt. Mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt liefert es Krystalle, welche nach Schmp. (77°) und Analyse:

0.1917 g Sbst.: 0.1434 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NOCl. Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.49.

mit dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen 4.1-Methoxychlorisochinolin,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl} \text{---} \text{N} \\ \text{C}(\text{OCH}_3) \text{:} \text{CH} \end{cases}$ , identisch sind, das damals durch Methyliren des 4.1-Oxychlorisochinolins bereitet worden ist.

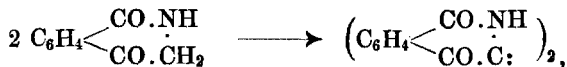
### 3. 4-Oxyisocarbostyryl und Salpetersäure.

Man trägt 2 g Oxyisocarbostyryl unter Kühlung in 20 ccm rothe rauchende Salpetersäure ein, versetzt die Lösung mit 30 ccm Eiswasser, wonach allmählich ein gelbes Krystallpulver ausfällt, und krystallisirt dies aus siedendem Wasser um, wobei gelbe, spitze Nadeln (0.8 g) erhalten werden. Weitere Mengen derselben (0.3 g) gewinnt man aus der salpetersauren Mutterlauge durch Eindampfen und Umkrystallisiren.

Die Substanz ist Phtalonimid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \end{cases}$ , welches früher<sup>2)</sup> aus Carbindigo dargestellt worden ist; es schmilzt etwas höher, als damals angegeben, nämlich bei 224° unter Schäumen, nachdem es von etwa 206° zu sintern begonnen hat.

### 4. 4-Oxyisocarbostyryl und Phtalsäureanhydrid.

Die Beobachtung, dass Oxyisocarbostyryl bei der Oxydation leicht in Carbindigo übergeht, d. h. unter Annahme der Ketoform die Methylenwasserstoffe verliert:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 987 [1900]; dort ist Z. 12 von unten hinter »methylalkoholischem Kali« einzuschalten: »unter Zusatz von 1 ccm Jodmethyl«.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 998 [1900].

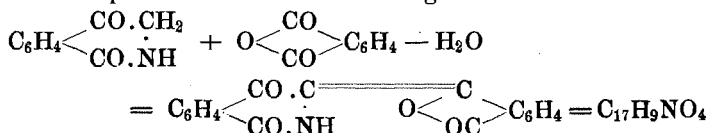
führte zu dem Versuche, es mit sauerstoffhaltigen Körpern unter Wasserabspaltung zu condensiren. Zu dem Ende wurden 2 g Oxyisocarbostyryl und 10 g Phtalsäureanhydrid im Schwefelsäurebade auf 240° erhitzt, wobei unter Aufschäumen (Wasseraustritt), eine tiefdunkelrothe Schmelze entstand. Als das Schäumen aufgehört hatte, wurde das Product nach dem Erstarren fein pulverisirt und durch siedenden Alkohol vom überschüssigen Anhydrid befreit. Der ungelöste, chromrothe, krystallinische Rückstand (3 g) löst sich kaum in Alkohol, schwer in siedendem Eisessig (ca. 100 Th.), leicht in kochendem Aethylbenzoat (75 ccm), aus dem es in flachen Nadeln (2.7 g) von der Farbe des Kaliumbichromats anschießt. Es schmilzt um 314° (beob.: 312—313° und 315—316°), und ist den Analysen zufolge:

0.1508 g Sbst.: 0.3860 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 5.8 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 70.10, H 3.09, N 4.81.

Gef. » 69.81, » 3.30, » 4.92,

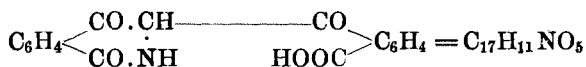
aus den Componenten nach der Gleichung:



entstanden, also ein Phtalidderivat des Oxyisocarbostyryls.

Das Product (2 g) löst sich nicht in kalter, 33-procentiger Kalilauge (5 ccm), geht aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit gelber, schliesslich gelbrother Farbe in Lösung. Versetzt man diese nach dem Verdünnen kochend heiss mit heisser Salzsäure, so fallen gelbe Krystallnadeln, die sich durch ihre Ueberführbarkeit in Carbindigo als regenerirtes Oxyisocarbostyryl erweisen.

Giesst man dagegen die alkalische Lösung (5 ccm), mit 10 ccm Wasser verdünnt, in 15 ccm Eisessig, so erscheint in der momentan klaren Mischung bald ein Krystallpulver (0.3 g), welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ein Gemisch von regenerirtem, rothem Phtalidkörper und einer fast farblosen Substanz darstellt. Beim Uebergiessen des Gemisches mit Ammoniak geht nur Letztere in Lösung; die gelbe, ammoniakalische Lösung wird mit Kali versetzt, wobei ihre Farbe in gelbroth umschlägt, dann in Eisessig gegossen, aus dem allmählich ein schwach gelbliches Krystallpulver (Blättchen) ausfällt. Dieselben schmelzen noch nicht bei 265°, sind leicht löslich in Ammoniak, und da sie nach den Analysen die Formel C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub> besitzen, also durch Wasseraufnahme entstanden sind, offenbar gemäss der Formel



zusammengesetzt, d. h. Oxyisocarbostyrylphtaloylsäure.

0.1375 g Sbst.: 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.1556 g Sbst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 66.02, H 3.56.  
Gef. » 65.52, 65.47, » 3.90, 3.91.

### 5. Oxyisocarbostyryl und Benzaldehyd

(2 g + 5 ccm) wirken, wenn man das Gemisch bis gegen 170° erhitzt, nicht merklich auf einander ein; giebt man nun einen Tropfen Piperidin hinzu, so spaltet sich unter heftigem Aufschäumen Wasser ab, und in wenigen Minuten ist eine klare granatrothe Lösung entstanden. Nach etwa 15 Minuten lässt man erkalten; die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei citronengelber Nadeln, denen sich nach 48-stündigem Stehen Krystallkörner beimischen; das Product wurde mit kaltem Alkohol verrührt, abgesogen und mit 50 ccm Alkohol ausgekocht, wobei gelbe Krystallkörner (B) hinterblieben. Letztere schiessen aus wenig siedendem Eisessig in schief abgeschnittenen, gelben, flachen Prismen an, welche bei 193–194° zu einer orangerothern Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz hat die Formel C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>:

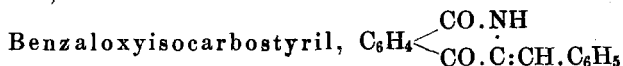
0.1804 g Sbst.: 0.5083 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 77.11, H 4.41.  
Gef. » 76.84, » 4.60,

ist also nach der Gleichung:



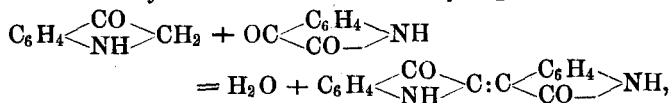
entstanden, mithin ein



Aus den alkoholischen Mutterlaugen von B scheiden sich citronengelbe, gekrümmte Nadelchen ab, welche schon gegen 165° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, nach längerem Erhitzen auf 170° wieder erstarren, sich dann nur wenig in Alkohol lösen und aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 193° anschiessen, die mit obiger Verbindung offenbar identisch sind. Der Schmelzpunkt des Benzalderivates schwankt übrigens etwas mit der Geschwindigkeit des Erhitzens und wird bei sehr langsamer resp. schneller Temperatursteigerung etwas niedriger resp. höher beobachtet.

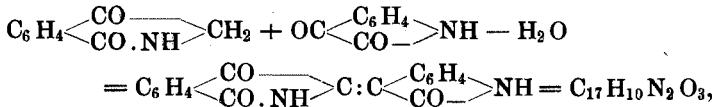
### 6. Oxyisocarbostyryl und Isatin.

Da sich Indoxyl mit Isatin nach A. v. Baeyer gemäss der Gleichung



zu Indirubin condensirt, stand zu erwarten, dass Oxyisocarbostyryl, welches mit dem Indoxyl gewisse Aehnlichkeit zeigt, ebenfalls mit Isatin zusammentreten würde.

Wir erhitzen daher je 1.5 g der Componenten, innig gemischt, im Reagensglas auf 210° (Aethylbenzoatdampf), wobei das Gemisch unter schwachem Schäumen Wasser abgibt und dunkelbraun bis schwarz wird. Das Product wird dann mit 50 ccm Alkohol ausgekocht und der bräunliche, ungelöste Rückstand mit 20 ccm siedendem Anilin gelöst; aus der filtrirten, braunrothen Lösung setzen sich beim Erkalten langsam rothbraune Nadelchen (2 g) ab. Sie haben die Formel  $C_{17}H_{10}N_2O_3$ , sind also offenbar nach der Gleichung



entstanden und mögen daher Carbindirubin genannt werden.

0.2023 g Sbst.: 0.5259 g  $CO_2$ , 0.0700 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 70.35, H 3.45.

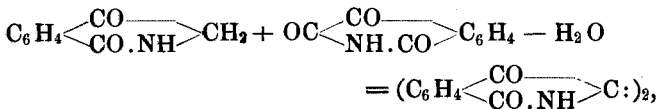
Gef. » 70.90, » 3.85.

Der Körper löst sich sehr schwer in Alkohol, Eisessig, Pseudocumol, besser in Aethylbenzoat und Anilin und zeigt gepulvert eine mahagonibraune Farbe; er schmilzt bei ca. 297—299° zu einer dunklen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Mit Ammoniak und Zinkstaub gekocht, giebt er eine gelbe Lösung; sie wird beim Filtriren schleimig und lässt mit Salzsäure übersättigt rothbraune Flocken fallen, die sich nicht mehr in Ammoniak lösen.

### 7. Oxyisocarbostyryl und Phtalonimid.

Wenn sich zwischen den in der Ueberschrift genannten Körpern eine der vorbeschriebenen analoge Reaction im Sinne der Gleichung



vollzog, so musste Carbindigo entstehen und die Formel des Letzteren eine wichtige Stütze gewinnen.

Wir erhitzen daher eine innige Mischung der Componenten (0.48 : 0.54 g) im Reagensglase 1 Stunde auf 210° in einer Kohlen-säureatmosphäre. Die Masse färbte sich röthlich, dann dunkelroth, schliesslich fast schwarz mit grünlichem Reflex. Sie wurde pulverisirt und mit 150 ccm Aethylbenzoat ausgekocht, welches siedend heiss abfiltrirt die Hauptmasse der Substanz als schwarzes Pulver ungelöst liess. Aus dem rothen Filtrat schieden sich beim Stehen canthariden-grün glänzende Blättchen aus, welche zwar dunkler braunroth gefärbt waren als Carbindigo, aber unter dem Mikroskop die charakteristische Formen des Carbindigos (gestreckte Rhomben oder beiderseits zuge-

spitzte Lineale) erkennen liessen und wie Carbindigo mit Schwefelammonium in ein gelbes Reductionsproduct übergingen.

Die Ausbeute war aber nur sehr gering (0.12 g), die Menge der schwarzen Nebenproducte viel grösser, sodass es nicht sicher ist, ob obige Gleichung die Entstehung des beobachteten Carbindigos wiedergiebt.

#### 8. Oxydation des Oxyisocarbostyrils zu Carbindigo.

Die fragliche Oxydation ist früher in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff oder in saurer durch Eisenchlorid vorgenommen worden. Es hat sich nun gezeigt, dass man mit Wasserstoffsuperoxyd recht gute Ausbeuten erhält.

Man versetzt zu dem Ende eine Lösung von 5 g Oxyisocarbostyryl in 250 ccm heisser 20-proc. Salzsäure allmählich mit 50 ccm warmem 2.2-procentigem Wasserstoffsuperoxyd; das Gewicht des sofort ausfallenden und heiss abzufiltrirenden zinnberrothen Carbindigos beträgt 3.1 g. Aus dem Filtrat fallen beim Einengen orangeröthliche Gerinnsel, in welchem neben anderen noch nicht aufgeklärten Producten Phtalonimid vorhanden ist.

Auch mit Kaliumbichromat lässt sich die nämliche Oxydation des Oxyisocarbostyrils bewerkstelligen.

Es wurde nun beobachtet, dass bei allen diesen Oxydationen in saurer Lösung bei ungenügender Menge Oxydationsmittel sich nicht die rothe Fällung des Carbindigos, sondern zunächst eine gelbe bis braune einstellt, die erst durch mehr Oxydationsmittel roth wird. Wir haben das gelbe Zwischenproduct wie folgt bereitet und isolirt.

Man giesst zu einer heissen Lösung von 1 g Oxyisocarbostyryl in 100 ccm 20-proc. Salzsäure eine heisse Lösung von 0.3 g Kaliumbichromat in 25 ccm Wasser, worauf das Gemisch momentan dunkel wird, um gleich darauf ein orangegelbes, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver ausfallen zu lassen, welches man sofort abfiltrirt, mit heisser Salzsäure und dann mit Wasser wäscht und über Schwefelsäure trocknet. Es giebt mit Ammoniak übergossen und eingedampft eine dunkle Masse, welche mit einer Säure versetzt die rothe Farbe des Carbindigos annimmt. Nach diesem Verhalten war zu schliessen, dass das aus Carbindigo,  $C_{18}H_{10}N_2O_4$ , durch Reduction mit Schwefelammonium erhältliche gelbe Dihydroproduct  $C_{18}H_{12}N_2O_4$ <sup>1)</sup> vorliege; die Analysen der Substanz führten denn auch zu Werthen, welche allerdings nur mit derselben Annäherung wie die früher erhaltenen Zahlen auf die Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_4$  deuten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 997 [1900].

0.1390 g Sbst.: 0.3353 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 0.3217 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.50, H 3.75.  
Gef. » 65.79, 66.87, » 4.15, 3.74.

Wird zu der heissen, salzsauren Flüssigkeit, in der das gelbe Hydroproduct noch suspendirt ist (s. oben), noch die gleiche Menge Kaliumbichromatlösung (0.3 g in 25 ccm Wasser) gegeben, so schlägt die Farbe in zinnberroth um, unter Bildung von Carbindigo.

Aber auch die umgekehrte Wandelung lässt sich herbeiführen: man bereitet sich 2 heisse Lösungen von je 0.5 g Oxyisocarbostyryl in 50 ccm 20-proc. Salzsäure, versetzt die eine mit 0.3 g Kaliumbichromat in 25 ccm heissem Wasser, worauf zinnberrothes Carbindigo ausfällt; fügt man nun die zweite Lösung hinzu, so schlägt die Farbe von roth in gelb um, unter Bildung des Dihydroproductes.

Letztere Reaction d. h. Bildung des Hydroproductes aus Carbindigo und Oxyisocarbostyryllösung, scheint aber nur möglich zu sein, wenn das Carbindigo in frisch gefälltem, also sehr fein vertheiltem und mithin sehr reactionsfähigem Zustande vorliegt; wenigstens liess sich an einem Carbindigo, welches aus Nitrobenzol umkrystallisirt worden war, ein gleicher Farbenumschlag beim Kochen mit salzsaurer Oxyisocarbostyryllösung nicht beobachten, obgleich es auf's Feinste pulverisirt worden war.

### 9. Verhalten des Carbindigos.

a) *Oxydation in alkalischer Lösung.* Carbindigo löst sich, wie früher bereits angegeben ist, beim Kochen in verdünnter Kalilauge auf. Erhitzt man eine solche Lösung (2 g Carbindigo, 100 ccm Wasser, 5 ccm 33-proc. Kalilauge) in einem Kolben, der mit Wasserstoff gefüllt und mit einem Wasserstoffapparat verbunden ist, auf dem Wasserbade, so bleibt die Lösung dunkelbraunroth gefärbt und scheidet, wenn man eine Probe verdunstet, die dunkle Kaliumverbindung des Carbindigos bzw. dieses selbst aus. Nimmt man das Erhitzen dagegen in einer Sauerstoff- (oder Luft-)Atmosphäre vor, so wird nachweislich Sauerstoff verschluckt; nach etwa 1½ Stunden ist die Farbe bis auf orangegelb verblasst und beim Oeffnen des Kolbens macht sich Ammoniak bemerkbar. Die Lösung giebt mit Salzsäure eine gelbbraune, schlammige Fällung (0.2—0.3 g); im Filtrat davon lässt sich Phtalsäure nachweisen.

b) *Reduction in saurer Lösung.* Eine innige Mischung von 6 g Carbindigo und 3 g rothem Phosphor wird mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf 170° erhitzt. Das Rohr enthält nunmehr einen Brei grünlichgelber Krystallblättchen (5.5 g), die nach dem Abwaschen mit Wasser beim Trocknen bräunlich werden. Sie sind unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ebenso wenig löslich in siedendem Nitrobenzol und Aethylbenzoat und nur spurenweise in Eisessig. Zur Reinigung löst man sie in heisser, stark verdünnter Kalilauge und lässt die-

braune bis orangerothe Lösung erkalten, wobei sie zu einem braunen bis gelben Brei<sup>1)</sup> eines Kalisalzes erstarrt, das unter dem Mikroskop als ein Geflecht gewellter Fasern erscheint. Es wird abgesogen und in einem Gemisch gleicher Volumen Wasser und Vitriolöl unter Erwärmen auf 140° gelöst; beim Erkalten der ev. durch Glaswolle filtrirten Lösung scheiden sich langsam gelbliche, glasglänzende Nadeln ab, welche nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen zimmtfarben bis erdbeerfarben werden. Die Analysen führten zu der Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_3$ , die Substanz dürfte im Sinne der Gleichung



entstanden sein.

0.1391 g Sbst.: 0.3609 g  $CO_2$ , 0.0511 g  $H_2O$ . — 0.1823 g Sbst.: 15.4 ccm N (17.5°, 754 mm). — 0.1414 g Sbst.: 0.3672 g  $CO_2$ , 0.0540 g  $H_2O$ . — 0.1541 g Sbst.: 13 ccm N (15.5°, 758 mm). — 0.1497 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 762.2 mm).

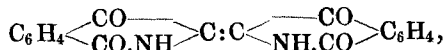
$C_{18}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 71.05, H 3.95, N 9.21.  
Gef. » 70.76, 70.82, » 4.08, 4.24, » 9.74, 9.87, 9.94.

Die Substanz färbt sich oberhalb 300° dunkelroth, sintert bei höherer Temperatur zusammen und schmilzt gegen 390—395° zu einer schwarzrothen Flüssigkeit.

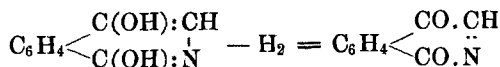
Ueber die Constitution der Verbindung ist vorläufig nichts bekannt, nur soviel steht fest, dass sie noch in nächster Beziehung zum Carbindigo steht, da aus der schwefelsauren Lösung des Reductionsproductes auf Zusatz einer schwefelsauren Wasserstoffsperoxydlösung Carbindigo als rothes Krystallpulver regenerirt wird.

## 10. Molekulargrösse des Carbindigos.

Da Carbindigo aus 4-Oxyisocarbostryl (= 1.4-Dioxyisochinolin) durch Oxydation unter Austritt von  $H_2$  hervorgeht, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dem Oxydationsproduct nicht die dimolekulare, indigoähnliche Formel



sondern die monomolekulare Chinonformel



zukäme, dass also das 1.4-Isochinolinchinon vorliege.

Allerdings ist bereits früher<sup>2)</sup> gegen die monomolekulare Formel  $C_9H_5NO_2$  geltend gemacht worden: einerseits der sehr hohe Schmelz-

<sup>1)</sup> Durch wiederholtes Lösen und Wiedererkaltenlassen der Lösung wird das Salz schliesslich hellgelb gewonnen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 996 [1900].



punkt, andererseits die Beobachtung, dass das gelbe Reductionsproduct (d. i. die Leukoverbindung des Carbindigos) die Formel

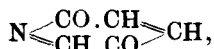


besitzt, dass also auf  $C_9$ , nicht  $H_2$ , sondern nur  $H_1$  fixirt wird.

Hiergegen liesse sich einwenden, dass in der gelben Verbindung ein chinhydrönähnlicher Körper vorliegen könnte, da ja bekanntlich Chinon zu Chinhydrön nach der Gleichung



reducirt wird. Ebenso wenig kann der hohe Schmelzpunkt gegen die monomolekulare Formel in's Feld geführt werden, seit R. Kuder-natsch<sup>1)</sup> das Pyridochinon (Diketotetrahydropyridin),



als eine braunviolette, schwer lösliche Substanz beschrieben hat, die sich bis 200° nicht verändert, bei höherer Temperatur verkohlt ohne zu schmelzen und nach einer kryoskopischen Bestimmung in Acetanilid sich als monomolekular erwiesen hat.

Die bekannten Chinolinchinone<sup>2)</sup> (5.6 und 5.8) sind leicht zersetzliche Verbindungen, eignen sich aber nicht zum Vergleich mit dem Carbindigo, da sie den Sauerstoff im Benzol-, nicht im Pyridin-Ringe enthalten.

Zur Bestimmung der Molekulargrösse des Carbindigos haben wir daher einige Versuche angestellt, über die im Vorangehenden berichtet worden ist. Zunächst ist nämlich unter Nr. 7 eine Synthese aus Oxyisocarbostyryl und Phtalonimid beschrieben, die für die dimolekulare Formel beweisend wäre, bliebe die Ausbeute nicht so weit hinter der theoretischen zurück, dass man Bedenken tragen müsste, die dort gegebene Bildungsgleichung als sicher anzunehmen.

Wohl aber spricht die unter Nr. 9 beschriebene Reduction des Carbindigos mit Jodwasserstoff für  $C_{18}H_{10}N_2O_4$  und gegen  $C_9H_5NO_2$ , da das Reductionsproduct die Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_3$ , welche nicht halbirbar ist, aufweist.

Immerhin war es von grossem Werthe, das Molekulargewicht des Carbindigos selber festzustellen.

Wir sind daher Hrn. Prof. Dr. E. Beckmann zu bestem Dank verpflichtet, der diese Bestimmung mit dem neuen, von ihm construirten

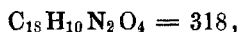
<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 18, 624 [1897].

<sup>2)</sup> Matthäus, diese Berichte 21, 1887 [1888]; O. Fischer und Renouf, ebenda 17, 1644 [1884].

Dampfstromapparat<sup>1)</sup> im siedenden Nitrobenzol hat ausführen lassen und uns folgende Daten mitgetheilt hat:

I.		Constante Siedepunkts- erhöhung	K = 52° M.-G.
0.076 g Sbst.:	9 g Nitrobenzol	0.140	313
»	13.5 »	0.090	325
II.			
0.079 g Sbst.:	9.3 g Nitrobenzol	0.133	332
»	12.0 »	0.103	333
»	15.1 »	0.081	335

Hiernach ist die dimolekulare Formel des Carbindigos,



erwiesen.

### 397. Erwin Rupp und Albert Schiedt: Ueber die Jodometrie von Ferro- und Ferri-Cyaniden.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Die praktisch allein verwertbete Bestimmungsweise des gelben Blutlaugensalzes ist die von de Haën<sup>2)</sup> herrührende Titration mittels Permanganat. Die Methode leidet bekanntlich an dem Uebelstande eines ziemlich diffusen Reactionsendpunktes. Das Titrationsgemisch wird zunächst milchig trübe, eine Erscheinung, die unlängst von Grützner<sup>3)</sup> als auf der Bildung des Doppelferrocyanürs,  $K_2MnFe(CN)_6$ , beruhend erkannt wurde; sodann geht die Farbe durch bläulich über gelb und grün in die röthliche Permanganatfärbung über. Uebertitrationsen von 1—3 pCt. sind daher, wie auch letzterwähnter Autor feststellt, eine allgemeine Erscheinung. De Haën verkleinert den Fehler einigermaassen dadurch, dass er mit einer Chamäleonlösung titriren lässt, deren Titer auf reines Blutlaugensalz eingestellt ist. Keinerlei Vortheile bietet der zuweilen empfohlene Zusatz von etwas Eisenchlorid zwecks besserer Endpunktserkennung. Wohl ist der Umschlag der durch Berlinerblaubildung veranlassten Grünfärbung in die rothe Permanganatfarbe ein ziemlich reiner, die Umsetzung des Ersteren ist jedoch eine sehr träge, und Uebertitrationsen sind in Folge dessen wiederum leicht zu gewärtigen.

Wir haben nun, entgegen der in den Lehrbüchern enthaltenen Angabe, dass Ferrocyanalkalium nur durch Chlor und Brom, nicht aber

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 40, 127 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 90, 160.

<sup>3)</sup> Archiv d. Pharm. 240, 69.