

2.6-Dioxy naphthalindimethyläther.

2.6-Dioxy naphthalin wurde mit Methylalkohol und Schwefelsäure¹⁾ längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt. Der Aether ist nur mässig flüchtig mit Wasserdampf und krystallisirt aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 149.5°

Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, schwer in Methylalkohol.

0.2207 g Sbst.: 0.6193 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.52, » 6.27.

Stuttgart, 12. Januar 1903. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

103. S. Gabriel: Nitromethan und Phtalsäureanhydrid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Januar 1903.)

Die Aehnlichkeit, welche bei manchen Reactionen zwischen Säureanhydriden und Aldehyden herrscht, war die Veranlassung zu dem nachstehenden Versuch, Phtalsäureanhydrid mit Nitromethan zu condensiren.

B Prieb's²⁾ hat nämlich schon vor längerer Zeit gezeigt, dass sich Nitromethan mit Aldehyden unter Wasseraustritt vereinigt und z. B. mit Benzaldehyd das ω -Nitrostyrol C₆H₅.CH:CH.NO₂ liefert. Als Condensationsmittel benutzte er Chlorzink³⁾ und in anderen Fällen Alkali.

L. Henry⁴⁾ zeigte dann, dass sich aliphatische Aldehyde mit Nitromethan ohne Wasseraustritt zu Nitroalkoholen vereinigen unter dem Einflusse des Kalium-Carbonats (-Hydrats, -Bicarbonats). Sodann hat sich J. Thiele⁵⁾ mit Vortheil des alkoholischen Kalis bedient, wobei anscheinend allgemein die Kaliumsalze der Additionsproducte entstehen, aus denen beim Ansäuern unter Wasseraustritt Styrolabkömmlinge hervorgehen.

¹⁾ Vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 42.

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 321 [1884].

³⁾ S. auch Th. Posner, diese Berichte 31, 656 [1898].

⁴⁾ Compt. rend. 120, 1268; 121, 212 [1895]; diese Berichte 28, R. 606, 774 [1895].

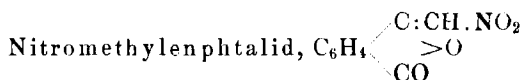
⁵⁾ Diese Berichte 32, 1293 [1899]; Ann. d. Chem. 325, 1 [1902].

Endlich haben L. Bouveault und A. Wahl¹⁾ unter Benutzung von Natriummethylat dieselbe Wirkung wie Thiele mit alkoholischem Kali erzielt.

Der zu beschreibende Versuch wurde mit Natriummethylatlösung ausgeführt, die ich aber nicht auf eine alkoholische, sondern auf eine ätherische Lösung des Phtalsäureanhydrids (und Nitromethans) wirken liess, weil zu befürchten war, dass sich der Alkohol mit dem Anhydrid zu saurem Phtalsäureester umsetzen würde.

Man löst 3 g fein pulverisirtes Phtalsäureanhydrid in 300 ccm absolutem Aether unter Schütteln in einer Standflasche auf, kühlt die Lösung auf 0° ab, wobei ein Theil des Anhydrids sich abscheidet, fügt dann 1.2 ccm Nitromethan hinzu und giesst nun eine Lösung von 0.45 g Natriummetall in 10 ccm Holzgeist allmählich unter Schütteln ein. Es entsteht sofort ein gelatinöser farbloser Brei, der meist eine schwache Rosafarbe annimmt. Nach einigen Stunden wird der Brei abgesogen, das auf dem Filter verbliebene farblose resp. röthliche Natriumsalz in Eiswasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, wobei sich eine Emulsion bildet; mit Aether aufgenommen, bleibt sie nach dem Verjagen desselben als Oel (ca. 3 g) zurück, das im Exsiccator bald zu einer radialfaserigen Krystallmasse (A) erstarrt. Letztere besteht der Hauptmenge nach aus dem primären Phtalsäuremethylester $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ (Schmelzpunkt 85°), enthält aber ausserdem einen anderen Körper, der sich durch Grünfärbung beim Erwärmen mit Vitriolöl und Phenol zu erkennen giebt und vielleicht ein Additionsproduct von Phtalsäureanhydrid und Nitromethan, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}_2 \\ > \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix}$, darstellt. Da

seine Menge nur gering und seine Scheidung vom Phtalsäuremonomethylester durch Krystallisation nicht möglich war, wurde versucht, es durch Wasserabspaltung in das voraussichtlich schwerer lösliche



überzuführen und dieses zu isoliren.

Zu dem Ende wurde die Krystallmasse A (3 g) mit 6 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, wobei die Lösung sehr bald eine citronengelbe Farbe annahm; dann dunstete man im Vacuum bei 100° das überschüssige Anhydrid ab und versetzte den von gelben Krystallen durchsetzten öligen Rückstand nach

¹⁾ Compt. rend. 135, 41; Centralblatt 1902, II 449.

dem Erkalten mit Alkohol; nach einiger Zeit filtrirte man die gelben wohl ausgebildeten Prismen (ca. 0.3 g) ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig von etwa 205° zu sintern begannen und bei etwa 206–208° unter starkem Schäumen zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen. Den Analysen zufolge liegt das erwartete Nitromethylenphtalid vor:

0.1269 g Sbst.: 0.0331 g H₂O, 0.2633 g CO₂. — 0.0952 g Sbst : 6 cem N (17.5°, 775 mm).

C₉H₅NO₄. Ber. C 56.54, H 2.61, N 7.33.
Gef. » 56.58, » 2.90, » 7.46.

Versuche, die geringe Ausbeute (ca. 0.3–0.36 g aus 3 g Anhydrid) zu verbessern, indem man entweder die Natriummethylatlösung oder das Nitromethan sehr langsam unter Turbiniren zur Mischung der übrigen Componenten hinzufliessen liess, oder die Menge des Natriummethylats vermehrte, oder die Temperatur der ätherischen Lösung vor dem Zusatz des Methylats bis auf –12° herabsetzte, blieben erfolglos. Bei Anwendung von trockenem Natriummethylat statt der holzgeistigen Lösung war nach 12-stündigem Schütteln eine Einwirkung überhaupt nicht zu beobachten.

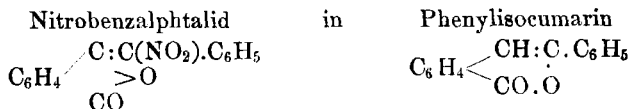
Im Röhrchen über freier Flamme erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Bräunung und Schäumen; die entwickelten Dämpfe enthalten nach Farbe und Verhalten gegen Jodkaliumstärke nitröse Gase.

Das Nitromethylenphtalid löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst mit gelber Farbe, die allmählich in Amethystfarbe umschlägt; fügt man nun Phenol hinzu und erwärmt weiter, so entsteht eine grünblaue, dann indigoblaue Lösung, die auf Zusatz von Wasser roth wird und bald einen braunen Niederschlag fallen lässt.

Um Bestätigungen für die den Körper ertheilte Constitution zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt:

I. Nitromethylenphtalid und Jodwasserstoff.

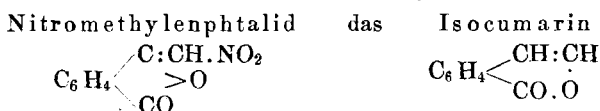
Ich habe früher¹⁾ gezeigt, dass durch Jodwasserstoff das phenylirte Nitromethylenphtalid, d. h.



verwandelt wird.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2445, 3471 [1885].

Man sollte also unter denselben Bedingungen aus dem



erwarten.

Es wurde deshalb ein Gemisch von 0.5 g Nitromethylenphtalid und 0.25 g rothem Phosphor in 3 ccm heisse Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° allmählich eingetragen, wobei jedes Mal lebhaftes Aufschäumen eintrat. Dann kochte man noch 1/4 Stunde unter Rückflusskühlung, fügte etwas Schwefligsäure hinzu, unterwarf das Reactionproduct (wässrige Flüssigkeit nebst braunem Oel) der Wasserdampfdestillation und fing das völlig klare, nach Phtalid riechende Destillat so lange auf, als es sich mit Kochsalz trübte. Das gesammte Destillat (ca. 90 ccm) wurde nun mit Kochsalz übersättigt, die entstandene Emulsion ausgeäthert und das Extract schnell verdunstet, wobei ein farbloses Oel (ca. 0.1 g) verblieb, das grösstentheils zu einer niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrte. Auf Thon gestrichen und dann aus Petroläther umkrystallisirt, zeigten die Krystalle den Schmp. 46°. — Isocumarin schmilzt bei 47°. — Da das Material zur Analyse nicht hinreichte, wurde es in ein weiteres Derivat verwandelt durch 4-stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100°: dabei schieden sich aus der anfangs klaren Lösung beim Stehen allmählich Krystallkörner ab, welche sich sublimiren liessen, alsdann bei 209—210° schmolzen und bei der Destillation mit Zinkstaub ein unverkennbar nach Isochinolin riechendes basisches Oel ergaben.

Hiernach ist also Isocarboxyryl (Schmp. 208—209°) entstanden, welches nach E. Bamberger und W. Frew¹⁾ aus Isocumarin und alkoholischem Ammoniak bei 120—130° hervorgeht.

Es ist mithin nachgewiesen, dass die Reduction des Nitromethylenphtalids analog derjenigen des Nitrobenzalphtalids verläuft.

Ein »Nitromethylenphtalyl« genannter Körper, welchem gleichfalls die obige Formel zugeschrieben wird, ist bereits vor längerer Zeit von Th. Zincke²⁾ beschrieben worden, der ihn beim Abbau des Nitro-β-naphtochinons erhalten hat und den Schmelzpunkt zu 194° angiebt, während das von mir dargestellte Product etwa 12—13° höher schmilzt.

Hr. Prof. Zincke hatte die Liebenswürdigkeit, mir auf meine Bitte eine Probe seines Präparates zu senden: dasselbe begann schon von etwa 175° ab an den Wandungen des Capillarrohres unter Bräu-

¹⁾ Diese Berichte 27, 208 [1894]. ²⁾ Ann. d. Chem. 268, 290 [1892].

nung und schwachem Schäumen zu sintern und war völlig erst bei 194—195° unter Blasenwerfen zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Es ist demnach von dem aus Phtalsäure erhaltenen Körper verschieden. Für die Verschiedenheit beider Substanzen sprechen ausserdem folgende Beobachtungen:

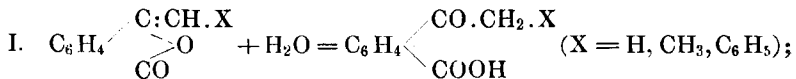
1. Die Lösung des Zincke'schen Körpers in warmer Schwefelsäure behält ihre Gelbfärbung und färbt sich nicht amethystfarben (s. oben); dagegen zeigt sie mit Phenol versetzt die nämlichen Farbänderungen, die oben beim Isomeren beschrieben worden sind.

2. Durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor, welche den aus Phtalsäure erhaltenen Körper in Isocumarin (s. oben) verwandeln, konnte aus dem Zincke'schen Körper (0.3 g) kein Isocumarin erhalten werden.

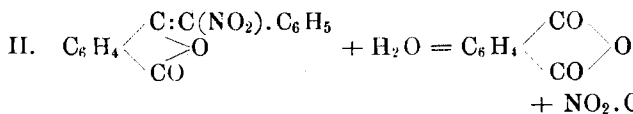
3. Aus dem Zincke'schen Nitromethylenphtalyl hat sein Entdecker eine stickstofffreie Säure $C_{10}H_{10}O_4$ vom Schmp. 147° bereitet, indem er es in Holzgeist aufgeschlämmt bei 0° mit methylalkoholischem Kali behandelte und die entstandene Lösung mit Säure versetzte etc. Wenn man dagegen das aus Phtalsäure erhältliche Nitromethylenphtalid der analogen Behandlung unterzieht, so verläuft die Reaction unter anderen Erscheinungen und unter Bildung einer stickstoffhaltigen Säure (s. weiter unten sub III).

II. Nitromethylenphtalid und Alkali.

Wenn man Methylenphtalid (resp. sein Methyl- oder Phenyl-Derivat, d. h. Aethyliden resp. Benzal-Phtalid) mit Alkali löst und die Lösung alsdann ansäuert, fällt bekanntlich die um 1 Mol. Wasser reichere Ketonsäure (Acetophenon-, Propiophenon- resp. Desoxybenzoïn-*o*-Carbonsäure) aus:



dagegen wird Nitrobenzalphtalid bei gleicher Behandlung gespalten wie folgt:

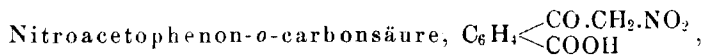


Je nachdem nun Nitromethylenphtalid (Schmp. 206—208°) der Reaction I oder II folgte, war aus ihm entweder Nitroacetophenon-*o*-carbonsäure oder Phtalsäureanhydrid und Nitromethan — seine Generatoren — zu erwarten.

Zur Entscheidung der Frage wurden 1.5 g Nitrokörper in 5 ccm Eiswasser aufgeschlämmt, mit 4.5 ccm 33-procentiger gekühlter Kali-

lauge übergossen und dann bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Im Verlauf einer halben Stunde war eine gelbe Lösung entstanden, in welche nach Abkühlung auf 0° langsam Salzsäure eingetröpfelt wurde: dabei verschwand schliesslich die Gelbfärbung, ohne dass bleibende Fällung eintrat; fuhr man mit dem Säurezusatz fort, so gestand das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei (ca. 1.5 g). Man wusch ihn mit Eiswasser und krystallisirte den zur Analyse bestimmten Antheil aus 80° warmem Wasser um.

Den Analysen zufolge liegt



vor, die also gemäss Gleichung I durch Wasseraufnahme aus dem Nitrokörper entstanden ist:

0.1808 g Stbst. (bei 50° getrocknet): 0.3403 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

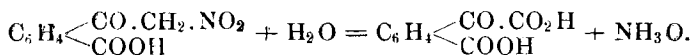
C₉H₇NO₅. Ber. C 51.68, H 3.35.

Gef. » 51.34, » 3.47.

Die neue Säure bildet farblose Blätter vom Schmp. 121.5° und löst sich momentan in Ammoniak und Alkali mit gelber Farbe; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt beim Erwärmen und mit Phenol dieselben Farbenercheinungen wie das Nitromethylenphthalid (s. oben). Die Nitrosäure geht in Letzteres zurück, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid kocht.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie anscheinend zersetzt.

Beim 1½-stündigen Erhitzen mit 10 Theilen rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° giebt sie eine gelbe Lösung, welche, auf dem Wasserbade verdunstet, einen gelben, von Kryställchen durchsetzten Syrup hinterlässt; das Product löst sich bis auf Spuren eines gelben Pulvers in wenig kaltem Wasser; diese Lösung enthält (ausser Salmiak) anscheinend Hydroxylamin, denn sie reducirt Fehling'sche Lösung, und ferner Phtalonsäure, denn sie giebt beim Erwärmen mit Phenylhydrazinchlorhydrat gelbe Nadeln vom Schmp. 212—214° unter Schäumen¹⁾, sodass also der Nitrokörper wenigstens partiell analog dem Nitromethan, das in Ameisensäure und Hydroxylamin zerfällt, gemäss folgender Gleichung zerlegt worden ist:



Eine Lösung der Nitroacetophenoncarbonsäure in stark überschüssigem Ammoniak wurde im Luftstrom eingeengt, wobei sich aus der gelben Flüssigkeit ein farbloses, aus flachen Prismen bestehendes

¹⁾ Nach R. Henriques (diese Berichte 21, 1610 [1888]) schmilzt das Hydrazon der Phtalonsäure bei 215°.

Pulver abschied. Auf Thon abgesogen, gab es mit Wasser eine hellgelbe Lösung, aus der durch Chlorbaryum ein weisses Pulver, durch Kupfersulfat eine nicht sehr schwer lösliche, hellgrüne Fällung und durch Silbernitrat ein hellgelbes, beim Reiben krystallinisch werdendes Silbersalz ausfiel. Letzteres verpufft beim Erhitzen, ist nach dem Trocknen fast weiss und hat die Formel $C_9H_5NO_5Ag_2$.

0.3088 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2074 g AgCl.

$C_9H_5NO_5Ag_2$. Ber. Ag 51.07. Gef. Ag 50.55.

Die Bibasicität der Nitrosäure darf nicht überraschen; von den primären und secundären aliphatischen Nitroverbindungen ist ja längst bekannt, dass sie Salze bilden und speciell von dem *o*-Nitroacetophenon, der Stammsubstanz der vorliegenden Carbonsäure, hat A. Lucas¹⁾ das Natriumsalz $C_6H_5.CO.CH:NOONa$ bereitet, sodass obiges Silbersalz $AgCO_2.C_6H_5.CO.CH:NOOAg = C_9H_5NO_5Ag_2$ zu formuliren ist.

III. Nitromethylenphtalid und methylalkoholisches Kali.

Zum Vergleich mit dem Zincke'schen Isomeren (s. oben) übergoss ich 1 g Nitromethylenphtalid vom Schmp. 206—208° mit 5 ccm 0° warmem Holzgeist und fügte unter Kühlung und Umrühren einige ccm gekühltes methylalkoholisches Kali hinzu. Es entstand momentan eine Lösung, die aber sehr schnell zu einem Brei zarter, farbloser Nadeln eines Kaliumsalzes gestand. Abgesogen, mit eiskaltem Holzgeist gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 50° getrocknet, bildet es einen schneeweissen Filz, der sich in Wasser ohne alkalische Reaction löst und der Kaliumbestimmung zufolge die Formel $C_9H_5NO_4 + CH_3OK = C_{10}H_8NO_5K$ besitzt.

0.5176 g Sbst.: 0.1378 g KCl.

$C_{10}H_8NO_5K$. Ber. K 15.01. Gef. K 14.31.

Um die dem Salz zu Grunde liegende Substanz zu gewinnen, braucht man den Brei nicht vom Holzgeist abzufiltriren, sondern kann ihn direct in Wasser lösen und die verdünnte Lösung mit Salzsäure fällen; dabei entsteht eine Emulsion, die sich schnell zu Schüppchen verdichtet. Der für die Analyse bestimmte Antheil wurde aus siedendem Wasser in flachen, oft gitterförmig verwachsenen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 110—111° erhalten.

Die Analysen führten zu erwarteten Formel $C_{10}H_9NO_5$.

0.1915 g Sbst.: 0.3777 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 0.3239 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 7.8 ccm N (17.5°, 767 mm).

$C_{10}H_9NO_5$. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.28.

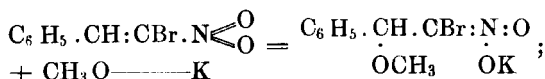
Gef. » 53.79, 53.80, » 3.99, 4.06, » 6.20.

1) Diese Berichte 32, 601 [1899].

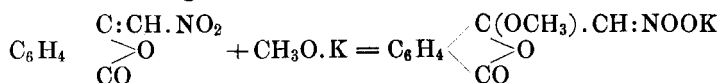
Die Substanz löst sich beim Uebergießen mit verdünntem Ammoniak erst allmählich, nicht sofort, auf, enthält also offenbar nicht die Carboxylgruppe. Ihre warme citronengelbe Lösung in Vitriolöl wird mit Phenol grünblau und alsdann mit Wasser granatroth.

Ueber die Constitution des Methylkörpers und seines Kaliumsalzes ist Folgendes zu bemerken:

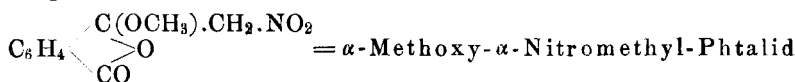
Wie J. Thiele und S. Haeckel¹⁾ gezeigt haben, handelt es sich bei der Anlagerung von Kaliummethylat an Nitroäthylene um eine Addition in 1.4-Stellung, z. B.:



dementsprechend ist das oben beschriebene Kaliumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_5\text{K}$ nach der Gleichung:



entstanden, und die daraus durch Säure abgeschiedene Methylverbindung als

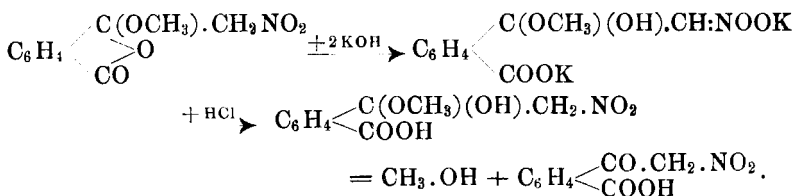


zu bezeichnen.

Mit dieser Auffassung harmonirt auch das folgende Verhalten der Substanz.

Als 0.4 g Methylverbindung mit 1 ccm 33-procentiger Kalilauge und 4 ccm Wasser auf 60° erwärmt wurde, trat bald Lösung ein; nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen wurde die gelbe Flüssigkeit angesäuert, wobei sie sich zunächst entfärbte und dann ω -Nitroacetophenon-*o*-carbonsäure vom Schmp. 121° abschied.

Die Reaction ist offenbar wie folgt verlaufen:



IV. Nitroacetophenoncarbonsäure und Zinnchlorür.

0.5 g der Nitrosäure werden fein gepulvert in eine durch Leitungswasser gekühlte Lösung von 1.4 g krystallisiertem Zinnchlorür in 2 ccm

¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 5 [1902].

rauchender Salzsäure allmählich eingetragen, in der sie sich unter merklicher Erwärmung lösen. Dann stellt man das Ganze 2 Minuten lang auf's Wasserbad. Die klare Lösung geseht dabei freiwillig oder beim Reiben zu einem Krystallbrei, den man nach völligem Erkalten auf Thon absaugt (0.6 g) und dann in (ziemlich viel) kochender starker Salzsäure löst: beim Abkühlen scheiden sich glasglänzende, farblose, rechteckige Krystallblätter ab, welche ein Chlorhydrat darstellen, aber während des Trocknens bei 100° die Salzsäure fast völlig verlieren, trübe werden und schwache Rosafarbe annehmen (ca. 0.25 g); sie werden nach dem Trocknen in etwa 180 ccm siedendem Wasser gelöst und fallen daraus in zarten, hellrosa gefärbten Nadelchen aus. Letztere lösen sich in Ammoniak und Alkalien leicht mit gelber Farbe. Erhitzt man sie im Capillarrohr, so überziehen sich die Wandungen desselben von etwa 160 mit einem rosafarbenen, beim weiteren Erhitzen zinnberrothen Beschlag; eine Schmelzung ist in der immer dunkler gewordenen Masse bis gegen 250° nicht zu beobachten.

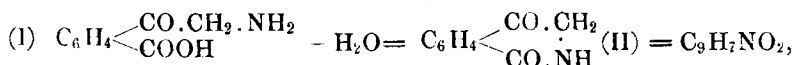
Die Analyse ergab:

0.1585 g Sbst.: 0.3547 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.3790 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

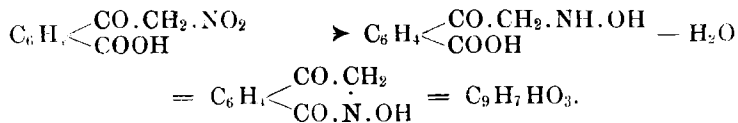
C₉H₇NO₃. Ber. C 61.01, H 3.96.

Gef. » 61.02, 60.80, » 4.03, 4.02.

Gegen Erwartung ist somit die Nitrosäure nicht zur entsprechenden Amidosäure (I) oder zu deren Anhydrid (II) = Oxyisocarbostyryl¹⁾:



sondern zu einem Körper reducirt worden, der um 1 Atom Sauerstoff reicher ist als Oxyisocarbostyryl. Vielleicht ist er nach folgendem Schema entstanden, in welchem die intermediäre Bildung des entsprechenden Hydroxylaminderivates aus dem Nitrokörper angenommen wird:



Danach wäre der Körper als 2.4-Dioxyisocarbostyryl zu bezeichnen und würde also ähnlich der von A. Reissert²⁾ beschriebenen Oxyindolcarbonsäure, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{N}(\text{OH}) \end{matrix}> \text{C} \cdot \text{COOH}$, das Hydroxyl an einem ringförmig gebundenen Stickstoffatom enthalten.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 33, 996 [1900]; 35, 242 [1902].

²⁾ Diese Berichte 29, 646 [1896].

Die Berechtigung dieser Auffassung müsste durch eine eingehendere Untersuchung des Körpers geprüft werden, allein dazu reichte die Menge des schwer zugänglichen Productes leider nicht aus. Für die Anwesenheit des Hydroxylaminrestes lässt sich die Beobachtung anführen, dass die alkalische Lösung der Substanz beim Erwärmen aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidet.

Ferner kommt die nahe Beziehung, in der die Substanz obiger Formel gemäss zum Oxyisocarbostyryl steht, dadurch zum Ausdruck, dass sie 1. durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 170° zu Isocarbostyryl reducirt wird, und dass 2. ihre Lösung in Ammoniak beim Eindampfen auf dem Wasserbade in ein rothes Pulver übergeht, welches sich beim Umkrystallisiren aus Nitrobenzol als Carbindigo, $(C_9H_5NO_2)_2$, d. h. das Oxydationsproduct des Oxyisocarbostyryls, erweist.

Hrn. Dr. R. Hazard habe ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen bestens zu danken.

104. E. Heintschel: Berichtigung bezüglich der Formel des Triphenylmethyls.

(Eingegangen am 10. Februar 1903.)

In meiner Notiz über die Formel des Triphenylmethyls (diese Berichte 36, 321 [1903]) haben die chinoïden Formeln, auf welche es hauptsächlich ankommt, bei der Drucklegung eine Wiedergabe gefunden, welche zu Missverständnissen führen kann. Ich sehe mich daher veranlasst, die Formeln des desmotropen Triphenylchlormethans (I) und des Triphenylmethyls (II) in deutlicherer Schreibweise hier zu wiederholen:

