

bei niedriger Temperatur arbeitet. 20 g Cyankalium werden in 300 ccm Wasser gelöst und innerhalb 3—4 Stunden bei einer 5° nicht überschreitenden Temperatur mit einer Lösung von 33 g Kaliumpermanganat in 1 L Wasser oxydirt. Die filtrirte Lösung wurde mit 35 g Ammoniumsulfat versetzt und bei gelinder Temperatur zur Trockne verdampft.

Aus dem Rückstand konnten durch Auskochen mit Alkohol direct 12 g Harnstoff vom Schmp. 134° gewonnen werden, neben 6.9 g, die zwischen 125—128° schmolzen. Die letztere Fraction lieferte 12 g Harnstoffnitrat, das 5.8 g Harnstoff entspricht. Die Gesamtausbeute betrug also 17.8 g (96 pCt. der Theorie).

Genf, Mai 1903. Universitätslaboratorium.

322. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber einige Naphtophenoxazinderivate.

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Die von uns vor etwa 6 Jahren mitgetheilte Darstellungsmethode von Isorosindonen¹⁾ durch Einwirkung von Nitrosophenol auf secundäre β -Naphtylaminbasen ist, wie zu erwarten, auch zur Synthese von Oxazonen brauchbar, wenn man an Stelle der Naphtylaminbasen β -Naphtol verwendet.

Während also *p*-Nitrosophenol auf Phenole meist unter Bildung von Liebermann'schen Farbstoffen (Indophenolen) reagirt, tritt beim β -Naphtol die Reactionsfähigkeit des α -Wasserstoffes zu Tage, und es entstehen Naphtoxazone, die den einfachen Meldola'schen Farbstoffen entsprechen. Immerhin verläuft die Einwirkung des Nitrosophenols auf β -Naphtol nicht so glatt wie die Isorosindonreaction, da auch in diesem Falle nicht unbeträchtliche Mengen alkalilöslicher Farbstoffe vom Charakter der Indophenole entstehen.

p-Nitrosophenol und β -Naphtol bei Gegenwart von Chlorzink.

37 g *p*-Nitrosophenol und 29 g β -Naphtol wurden mit 300 ccm Eisessig übergossen und nach und nach 70—80 g wasserfreies Chlorzink zugegeben. Die Reaction beginnt alsbald unter Braunfärbung

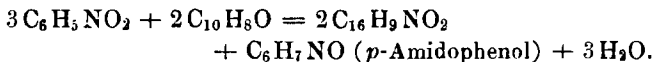
¹⁾ Diese Berichte 29, 2757 [1896]; 31, 300, 2477 [1898]; 33, 1485 [1900]; 34, 940 [1901].

und schwacher Erwärmung. Nachdem man etwa 1 Stunde unter häufigem Schütteln die Masse digerirt hatte, war sie roth geworden. Dann wurde noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60° erhitzt, wobei zuweilen schon in der Hitze die tiefviolette Lösung das schwer lösliche Zinkdoppelsalz des Naphthophenoxazons krystallinisch abschied. Man liess nun einige Stunden stehen, filtrirte das Salz ab und wusch mit Eisessig nach. Der braunschwarze, metallglänzende Niederschlag wird auf dem Filter mit heissem Wasser behandelt, wobei das Salz unter Dissociation die hellbraune Base abscheidet, während Chlorzink in Lösung geht. Die Base wurde aus heissem Benzol krystallisirt, nachdem die Lösung zur Entfernung geringer Mengen alkalilöslicher Substanzen mit etwas Natronlauge wiederholt durchgeschüttelt und über Aetzkali getrocknet war. Man erhielt so etwa 12 g reines Naphthophenoxazon. Aus dem tiefrothen Filtrat des Chlorzinksalzes schied Wasser einen amorphen, dunkelbraunschwarzen Niederschlag ab, dessen braune Benzollösung nach Durchschütteln mit Natronlauge und Trocknen über Aetzkali bei der Concentration noch einige Gramm Phenoxazon lieferte. Letzteres löst sich schwer mit braungelber Farbe in Aether, leichter in heissem Benzol, schwer mit etwas röthlicher Farbe in Alkohol, leicht in Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz tiefblaugrün, beim Verdünnen durch Violet in Braun übergehend und Flocken abscheidend. Aus Benzol krystallisirt sie in schönen, braunen, flachen Nadeln, die gegen 200° erweichen und bei 211° vollständig schmelzen. Die alkoholische Lösung ändert die Farbe mit Eisessig wenig, sie wird aber durch Mineralsäuren rothviolett.

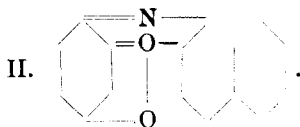
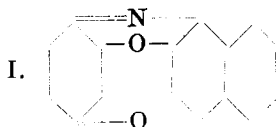
0.154 g Sbst.: 0.4392 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.241 g Sbst.: 12.6 ccm N (20° , 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 77.6, H 3.6, N 5.6.
Gef. » 77.7, » 4.1, » 5.8.

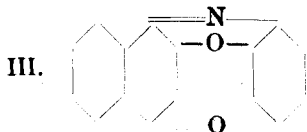
Der Bildungsvorgang ist demnach folgender:



Die Constitution ergibt sich aus folgender Formel I, oder, wenn man mit Kehrman in den Oxazonen 4-werthigen Sauerstoff annimmt, aus Formel II.



Wir nennen unseren Körper Naphtophenoxazon in Uebereinstimmung mit den Nomenclaturvorschlägen von Nietzki und von Möhlau ¹⁾; dem von Kehrman ²⁾ beschriebenen isomeren Product (III) kommt dann der Name Phenonaphtoxazon zu, den auch dieser Autor zuletzt adoptirt hat ³⁾.



Bei der Reduction, z. B. in Eisessiglösung mit Zinkstaub, erhält man eine Küpe; das dabei entstehende Dihydroproduct konnte bisher nur in Form der Diacetylverbindung rein gewonnen werden. Zur Darstellung derselben wurde das Naphtophenoxazon in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Zinkstaub zugesetzt, bis eine Probe, auf Fliesspapier gegossen, sich nur noch wenig färbte. Dann wurde noch heisses Wasser zugesetzt und der schwach röthlich gefärbte, krystallinische Niederschlag aus Benzol-Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln vom Schmp. 206° gewonnen.

0.1108 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.2438 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 739 mm).

C₂₀H₁₅NO₄. Ber. C 72.03, H 4.5, N 4.2.

Gef. » 71.70, » 4.4, » 4.6.

Anilino-naphtophenoxazon. Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man das Oxazon in alkoholischer Lösung mit 4 Theilen Anilin und 2 Theilen salzsaurem Anilin einige Stunden kocht; hierbei wird die Farbe der Lösung tief dunkelroth. Die abgeschiedenen, schwer löslichen, grün glänzenden Krystalle bestehen nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol fast ganz aus der Anilidobase (neben etwas salzsaurem Salz). Die Base ist schwer löslich mit rother Farbe und grünem Ablauf in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Holzgeist, leichter in Aceton und Chloroform, und ganz leicht in heissem Pyridin. Aus der Lösung in Pyridin schied sich die Base auf Zusatz von heissem Wasser in grün glänzenden Prismen ab, die bei 130° getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt über 360°. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen mit Wasser violett werdend. Die alkoholische oder eisessigsäure Lösung der Salze ist blauviolett. Charakteristisch ist, dass die braunrothe Lösung in Aether oder Benzol, auf Fliesspapier gegossen, beim Trockenwerden blau erscheint.

0.1184 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 3.5 ccm N (19°, 743 mm).

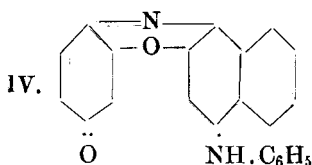
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 110 [1896].

²⁾ Diese Berichte 28, 354 [1895].

³⁾ Diese Berichte 30, 2130 [1897].

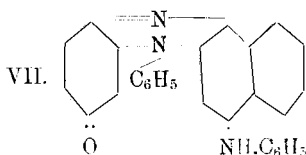
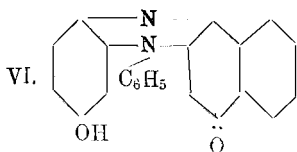
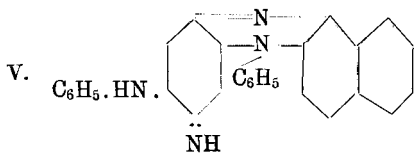
$C_{22}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 78.0, H 4.2, N 8.3.
Gef. » 77.8, » 4.5, » 8.7.

Da bei der Einwirkung von primären und secundären Aminen auf Meldola'sche Farbstoffe der Aminrest lediglich in den Naphtalinkern, und zwar in Parastellung zum Brücken-Stickstoffatom eintritt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass beim Naphtophenoxazon die Reaction in ähnlicher Weise stattfindet; es käme der Substanz dann die Constitution IV zu, wenn man die obige Formel I zu Grunde legt¹⁾.



Oxyphenonaphtoxazon. Dieser Oxykörper, welcher in seinen Reactionen dem Oxyrosindon (Naphtosafran) entspricht, bildet sich sehr leicht aus Naphtophenoxazon; in beträchtlicher Menge entsteht er z. B. beim Kochen desselben mit Mineralsäuren (Chlor-, Brom-, Jod-Wasserstoff) in alkoholischer Lösung, in kleiner Menge auch, neben dem entsprechenden Methyläther, beim Behandeln des Oxazons mit Jodmethyl. 2 g Naphtophenoxazon wurden in 400 g Alkohol gelöst, dann 8—10 g concentrirte Salz- oder Jodwasserstoff-Säure zugesetzt und so lange gekocht, bis die Farbe der rasch gelb werdenden Lösung durch Braungelb in Orange übergegangen war. Die Lösung nimmt dabei grünliche Fluorescenz an. Der nach Zusatz von Wasser abgeschiedene flockige, braune Niederschlag wurde durch Aufnahme in stark verdünntem, fixem Alkali von etwa unverändertem Oxazon getrennt und darauf die Oxyverbindung durch Zusatz von Essigsäure aus der prächtig fluorescirenden, violetten, alkalischen Lösung abgeschie-

¹⁾ Eine gewisse Analogie besteht auch zwischen dem Anilino-naphtophenoxazon und dem Anilino-isorosindon, das wir s. Z. durch Spaltung vom Anilinoisorosindulin erhalten haben (diese Berichte 29, 2758 [1896]). Letzterem Körper hatten wir die Formel V zugesprochen, die nun zweifelhaft erscheint; denn als letztes alkalilösliches Spaltungsproduct haben wir immer nur — wenn auch in äusserst mässiger Ausbeute — Naphtosafran (VI) gewonnen. Das Anilino-isorosindon hätte demnach die Formel VII.



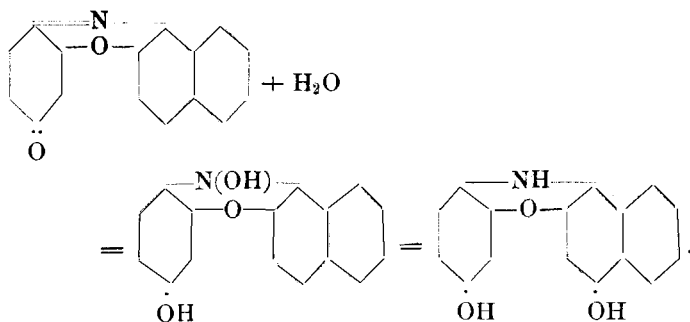
den. Der braungelbe Niederschlag, welcher durch Kochen dichter wird, wurde mit heisser 60-procentiger Essigsäure aufgenommen und schied sich daraus in schönen, braunrothen, gekreuzten Nadeln ab. Auch durch Auflösen der Rohsubstanz in wenig heissem Pyridin und Zusatz von heisser, verdünnter Essigsäure (3—4 Vol.) gewinnt man beim Erkalten schöne, braunrothe Prismen. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure kornblumenblau. Charakteristisch ist auch die intensiv rothe Fluorescenz der alkalischen Lösung, die durch Zusatz von Alkohol besonders prächtig hervortritt.

0.1312 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1241 g Sbst.: 6 ccm N (14°, 722 mm).

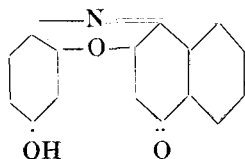
C₁₆H₉NO₃. Ber. C 72.9, H 3.4, N 5.3.

Gef. » 72.6, » 3.7, » 5.4.

Bei Annahme der obigen Oxazonformel I dürfte sich die Bildung der Oxysubstanz so erklären lassen, dass unter dem Einfluss der Säure sich Wasser addirt und das so entstehende Hydroxylaminderivat sich sofort umlagert:



Letzteres wird dann noch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt zu



symm. Oxyphenonaphtoxazon.

Einwirkung von Jodmethyl auf Naphtphenoxazon. Kocht man das Oxazon in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl unter Anwendung von etwas Ueberdruck, so wird die rothe Lösung nach und nach braungelb und zuletzt rothgelb mit grünlicher Fluorescenz. Man destillirte nun das Lösungsmittel zum grössten Theil ab, worauf sich beim Erkalten ein jodhaltiger,

brauner, meist amorpher Niederschlag abschied, welcher schon beim Behandeln mit Alkohol nach und nach alles Jod abgab. Das Jodmethylat konnte daher nicht rein erhalten werden. Der Niederschlag wurde direct mit verdünntem Alkali behandelt, wobei ein Oxyderivat in Lösung ging, welches sich durch die Analyse, sowie durch die charakteristischen Eigenschaften als identisch mit dem obigen *symm.* Oxyphenonaphtoxazon erwies. Dasselbe dürfte seine Entstehung dem allmählichen Zerfall des Jodmethyls in Jodwasserstoffsäure durch nicht ganz wasserfreien Methylalkohol verdanken (s. o.)

Die 3—4 Mal grössere Menge des Reactionsproductes mit Jodmethyl ist jedoch in Alkali unlöslich und besteht aus dem Methyläther (Methoxyphenonaphtoxazon). Diese Verbindung krystallisirt aus heissem Pyridin in schönen, röthlichbraunen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 270—271°; sie ist sehr schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol oder Benzol mit gelber Farbe, ziemlich leicht in Chloroform; die orangerothe Lösung in Eisessig fluorescirt grünlich und wird durch Zusatz von Salzsäure schön roth.

0.1309 g Sbst.: 0.3513 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1377 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₇H₁₁NO₃. Ber. C 73.6, H 4.0, N 5.1.

Gef. » 73.2, » 3.6, » 5.3.

Charakteristisch für den Aether ist die schön blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser zunächst violet, dann roth, endlich gelbroth wird und gelbe Flocken abscheidet. Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass die Substanz unzersetzt destillirt und sublimirt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtophenoxazon. 3 g des Oxazons wurden in 180 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 3 g salzsaurem Hydroxylamin gekocht. Die rothe Farbe des Oxazons wird nach und nach braungelb, nach etwa 1/2 Stunde orange-farben mit grünlicher Fluorescenz. Alsbald beginnt eine reichliche Abscheidung von sehr schwer löslichen, stahlblauen Prismen des salzsauren Oxims. Dasselbe wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.172 g Sbst.: 0.080 g AgCl. — 0.2164 g Sbst.: 17.8 ccm N (14°, 732 mm).

C₁₆H₁₁N₂O₂Cl. Ber. Cl 11.8, N 9.4.

Gef. » 11.5, » 9.4.

Die schönen, stahlblauen Nadeln dissociiren durch Wasser, wobei sich die grünmetallisch glänzende Base abscheidet. Letztere wurde zur Reinigung nochmals in 40-procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und dann die prächtig blutroth fluorescirende, rothviolette Lösung heiss mit essigsauerm Natrium versetzt, wobei sich

die Base in voluminösen, grünlänzenden, unter dem Mikroskop das Licht bläulich durchlassenden, dunkeln Nadeln abschied. Sie wurde mit heissem Wasser gewaschen, dann zuerst im Vacuum, später bei 130° getrocknet. In den meisten Solventien ist die Base sehr schwer löslich, auch in fixen, wässrigen Alkalien ist sie in der Kälte unlöslich, geht aber auf Zusatz von etwas Alkohol mit violetter Farbe und rother Fluorescenz in Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz rothviolett.

0.1306 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.0586 g Sbst.: 5.7 cem N (16°, 730 mm).

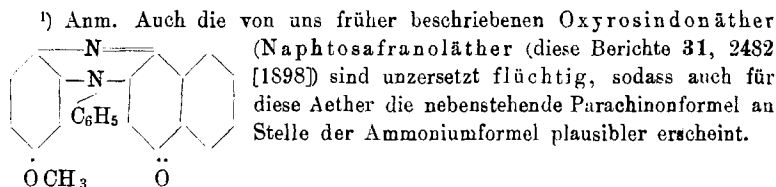
C₁₆H₁₀N₂O₂. Ber. C 73.2, H 3.0, N 10.7.
Gef. » 72.7, » 4.7, » 10.9.

Die Base bildet auch ein schönes, aus heissem, etwas verdünntem Alkohol in grünmetallglänzenden, kurzen Prismen sich abscheidendes Platinchlorwasserstoffsaltz.

In der Mutterlauge des auskrystallisirten, salzsauren Oxims ist auch stets, allerdings in geringer Menge, eine Oxyverbindung enthalten, welche sich vom Oxim durch wässriges Alkali leicht trennen lässt. Sie zeichnet sich durch schöne Färbungen ihrer Lösung aus, z. B. durch die blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Aus Aceton wird diese Verbindung in schönen, bronceglänzenden Wäzchen erhalten. Die Menge war zur Analyse nicht ausreichend.

Fragt man sich nun, ob die bisherige Untersuchung des Naphtophenoxazons eine Entscheidung zwischen den unter I und II angegebenen Formeln erlaubt, so muss man zu der Ansicht gelangen, dass Formel I bei weitem annehmbarer erscheint als II. Für die Parachinonformel I spricht:

1. Die Bildung eines normalen Oxims;
2. die Destillirbarkeit des Methoxyphenaphtoxazons¹⁾;
3. das Verhalten bei der Reduction (Küpenbildung); man würde auf grosse Schwierigkeiten stossen, wenn man die letztere Eigenschaft mittels der Oxoniumformel II erklären wollte, da sie voraussetzt, dass 4-werthiger Sauerstoff durch Wasserstoffzufuhr in 2-werthigen und Letzterer wieder durch Oxydation an der Luft in 4-werthigen übergeht.



Wir halten daher die Parachinonformel für einen entschieden besseren Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse.

Condensation von *p*-Nitrosophenol mit β -Naphthol bei Gegenwart von Salzsäure.

Wenn man die Condensation statt bei Gegenwart von Chlorzink mit concentrirter Salzsäure vornimmt, entsteht, neben wenig Naphthophenoxazon und beträchtlichen Mengen nicht näher untersuchter, alkalilöslicher Farbstoffe, der Hauptsache nach ein sehr schwer lösliches, prächtig krystallisirendes Oxazon, welches durch weitere Einwirkung von β -Naphthol auf das Naphthophenoxazon entsteht und als Naphtolo-naphthophenoxazon bezeichnet werden kann.

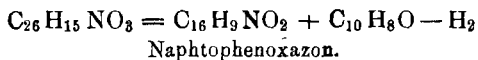
18.6 g *p*-Nitrosophenol, 14.4 g β -Naphthol, 300 ccm Eisessig wurden mit 12 ccm concentrirter Salzsäure gemischt. Die Masse erwärmt sich schwach, wird nach und nach roth und später violet. Man schüttelte etwa eine Stunde und erhitze dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, bis die Lösung tief blaviolet war. Dann wurde in heisses Wasser gegossen, der abgeschiedene schwarzrothe Niederschlag filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Derselbe wurde getrocknet und direct mit heissem Pyridin unter Zusatz von etwas Alkohol aufgenommen. Man erhielt so nach dem Erkalten prächtige, bronceglänzende Prismen, welche über 360° schmolzen. Die Substanz ist in kaltem Alkali unlöslich, wird aber beim Erwärmen damit unter Zersetzung mit grünlichbrauner Farbe gelöst. In concentrirter Schwefelsäure ist sie blaugrün löslich; die Lösung wird beim Verdünnen erst violet, dann roth und scheidet braune Flocken ab. Die Substanz ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol mit rother, ebenso in Benzol und Aether mit braunrother Farbe.

Die oben angeführten Mengen des Ausgangsmaterials lieferten 8 g der reinen Verbindung:

0.1011 g Sbst.: 0.297 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.1146 g Sbst.: 3.4 ccm N (18° , 741 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Ber. C 80.17, H 3.9, N 3.6.
Gef. » 80.10, » 4.3, » 3.5.

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung:



Dass thatsächlich der Naphtholrest in das Molekül des Naphthophenoxazons eingetreten ist, ergibt sich auch daraus, dass bei der Spaltung mit Eisessig und concentrirter Salzsäure unter Druck bei 150 — 160° neben anderen Körpern β -Naphthol gewonnen wurde. Es

kann aus der sauren Lösung durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Ausäthern isolirt werden und wurde an seinen charakteristischen Reactionen erkannt.

Bei Ausarbeitung der beschriebenen Versuche wurden wir von Hrn. Dr. Walther Hess auf das trefflichste unterstützt.

323. Fritz Ephraim: Ueber Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Mai 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Landsberger.)

Die Doppelhalogenide des Antimons.

Vor Kurzem¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze abhängig ist von dem Atomgewicht der darin enthaltenen Elemente; die daraus entspringenden Gesetzmässigkeiten lassen sich in folgende Sätze fassen:

Die Anzahl der positiven Metallhalogenmoleküle, welche an das negative Halogenmetall heranzutreten vermag, ist um so grösser

1. je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist.
Beispiel: $V_2F_{16} \cdot 6 NH_4F$; $V_2F_{16} \cdot 5 NaF$; $V_2F_{16} \cdot 4 KF$.

2. je grösser das Atomgewicht des negativen Metalls ist.
Beispiel: Vergleich der Doppelfluoride des Vanadins mit denen des Niobs.

3. je kleiner das Atomgewicht des Halogens ist. Beispiel: Chloride und Bromide vom Typus $M^{II}Cl_2 \cdot 4 M^I Cl$ und $M^{II}Br_2 \cdot 4 M^I Br$ sind bekannt, Jodide vom Typus $M^{II}J_2 \cdot 4 M^I J$ sind unbekannt.

Daneben ergab sich die Regel, dass die Menge des direct an Metall gebundenen Wassers um so grösser ist, je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist.

Der Grund für diese Gesetzmässigkeiten wurde in den sterischen Verhältnissen vermuthet.

Es ist bereits in der ersten Abhandlung hervorgehoben worden, dass diese Regelmässigkeiten um so deutlicher hervortreten müssen, je höherwerthig das negative Metall ist. Denn mit der Menge der Halogenatome, welche direct an das negative Metall gebunden sind, wächst in vielen Fällen auch die Anzahl der Moleküle des positiven Halogenmetalls, welche in das Doppelsalz eintreten können, und je

¹⁾ Diese Berichte 36, 1177 [1903].