

Salze gewinnen lassen, und ich hoffe, demnächst Weiteres darüber berichten zu können.

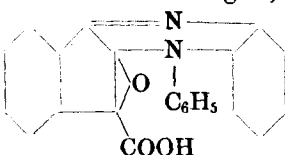
Es ist mir ein Bedürfniss, Hrn. Prof. Dr. G. Vortmann für das rege, meinen Versuchen zugewandte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

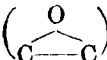
606. Otto Fischer: Ueber die Oxydation des Rosindons und Naphtphenazins mit Chromsäure.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

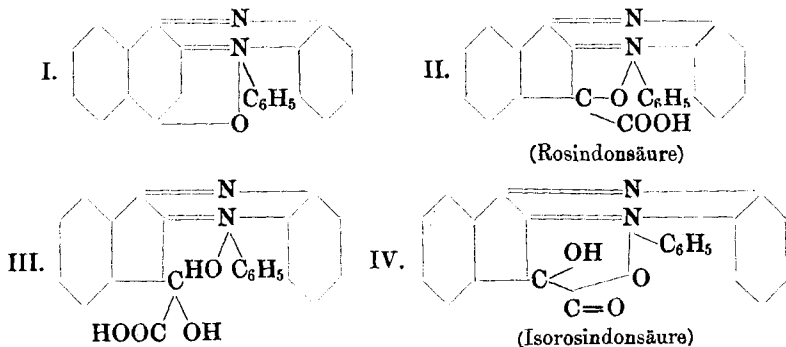
(Eingegangen am 26. October 1903.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, dass Rosindon bei der Oxydation mit Chromsäure durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff in eine Säure — Rosindonsäure — übergeht, für welche

damals die provisorische Formel  aufgestellt

wurde. Der Oxydationsverlauf wurde also analog der Bildung von Diphenylglykolsäure aus Phenanthren resp. Phenanthrenchinon aufgefasst, wobei allerdings die in obiger Formel angenommene Sauerstoffbindung () unsicher erscheinen musste. Geht man aber bei

der Construction einer Formel für die Rosindonsäure von der Orthochinonformel des Rosindons (I), aus, so wird es entschieden plausibler, dass diese Substanz eher dem Bilde (II) entspricht, wonach sie



¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 246 [1891].

als ein Anhydrid einer Ammoniumverbindung (III) erscheint. Es ist nun klar, dass ein derartiges Hydrat noch ein zweites, betainartiges Anhydrid voraussehen lässt, bei welchem die Anhydridbindung zwischen Carboxyl und Ammoniumstickstoff, also in derselben Weise wie beim Rosindon, eingetreten ist. Es war ferner zu erwarten, dass ein derartiges Anhydrid (IV) leicht in das Andere übergehen würde. In der That zeigte sich nun bei neueren Oxydationsversuchen des Rosindons, dass die früher beschriebene Rosindonsäure nicht das primäre Product dieser Einwirkung ist, sondern erst durch Umlagerung einer anderen Substanz, welche Isorosindonsäure genannt sei, entsteht. Diese Umlagerung in die isomere Substanz findet statt unter dem Einfluss von Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure etc., auch dann, wenn bei der Oxydation in Eisessiglösung zu hoch erhitzt wird, wie dies offenbar bei den früheren Versuchen der Fall war. Verfährt man in folgender Weise, so erhält man Isorosindonsäure als Hauptproduct neben wenig Rosindonsäure. Je 10 g Rosindon wurden in 200—250 g Eisessig durch Erwärmen auf etwa 60° gelöst, dann nach und nach mit Chromsäure (in verdünnter Essigsäure gelöst) versetzt, sodass die Reactionstemperatur nicht über 70—80° stieg. Nachdem keine weitere Entfärbung mehr eintrat, wurde die grünlich-gelbe Lösung noch heiss bis zur Trübung mit Wasser versetzt und dann langsam abkühlen gelassen. Es schied sich in reichlicher Menge ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Dann wurde nochmals in Eisessig gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch heisses Wasser schöne, nun fast farblose Nadeln zur Abscheidung gebracht, die sich in concentrirter Schwefelsäure violetroth lösen, während sich Rosindonsäure darin, wie früher angegeben, tiefgelb löst. Aus 10 g Rosindon wurden etwa 6 g reiner Isorosindonsäure gewonnen, während die essigsäure Mutterlauge hauptsächlich die leichter lösliche Rosindonsäure enthält, welche daraus durch mehrmaliges Ausäthern gewonnen wurde.

Die Isorosindonsäure wird besonders schön durch Umkrystallisiren aus wenig Methylal und Zusatz von Petroleumäther in weissen Prismen gewonnen; beim Erhitzen wird die Substanz gegen 180° weich und schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei ca. 206°; sie löst sich leicht in verdünnter Kali- und Natron-Lauge zu Salzen, welche durch überschüssiges Alkali ausgefällt werden; in kaltem Ammoniak, sowie in kohlensauren Alkalien löst sie sich nur langsam, im Gegensatz zur Rosindonsäure, welche stärker sauer ist.

0.1180 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1261 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 9.1 ccm N (27°, 739 mm).

$C_{22}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 74.50, H 3.90, N 7.90.
Gef. » 74.49, 75.00, » 4.20, 4.40, » 8.14.

Die Umlagerung in die isomere, früher beschriebene Rosindonsäure geht durch Auflösen der Isosäure in 10—15 Theilen concentrirter Schwefelsäure in etwa 10—15 Minuten vor sich, beim gelinden Erwärmen in einigen Secunden. Nachdem die Lösung rein dunkelgelb geworden, giesst man in Wasser und krystallisirt den Niederschlag um. Auch durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure kann man die Umwandlung leicht bewerkstelligen, allerdings dauert die Operation länger als bei Anwendung von Schwefelsäure. Die Rosindonsäure ist in Aether, Benzol, Methylal leicht löslich, auch in heissem Wasser nicht unlöslich, wie früher angegeben, sondern schwer löslich und daraus in tafelförmigen Krystallen sich beim Erkalten abscheidend. Besonders schön, und zwar in derben, spitzen Platten, welche bei 227—228° schmelzen (etwas höher wie früher angegeben), wurde sie neuerdings aus Acetessigester erhalten. Sie wurde nach dem Trocknen bei 138° nochmals analysirt und gab fast dieselben Werthe wie früher.

0.1236 g Sbst.: 0.3370 g CO_2 , 0.0456 g H_2O . — 0.1851 g Sbst.: 13.7 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{22}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 74.50, H 3.90, N 7.90.
Gef. » 74.36, » 4.00, » 8.17.

Die Rosindonsäure giebt mit concentrirter Salzsäure ein gelbes, in Warzen krystallisirendes, salzsaures Salz.

Oxydation des Naphthophenazins. Da das Rosindon ein Abkömmling dieses Azins ist, lag es nahe, auch dieses der Oxydation zu unterwerfen.

5 g α, β -Naphthophenazin wurden in 120 ccm frisch destillirtem Eisessig zum Sieden erhitzt und nach und nach im Verlaufe von etwa 1 Stunde 14 g Chromsäure (in Eisessig gelöst) in die fortwährend kochende Lösung eingetragen. Man engt nunmehr die Reactionsflüssigkeit auf etwa 60 ccm ein und lässt erkalten. Es schieden sich dabei etwa 2 g goldgelber Nadeln ab, die mit Alkohol und Benzol gewaschen wurden.

Aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt, schmolzen die Nadeln bei 265° unter Zersetzung.

0.1513 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{16}H_8N_2O_2$. Ber. N 10.8. Gef. N 11.1.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Eisessiglösung der Substanz entstand ein in gelblich-grünen Nadeln krystallisirendes, bei 219° schmelzendes Oxim.

Die Substanz ist also identisch mit α, β -Diketonaphthophenazin, welches zuerst Zincke und Wiegand ¹⁾ aus Diketonaphthylendioxyd und *o*-Phenylendiamin durch Oxydation des zuerst entstehenden, blau-violetten α, β -Dioxynaphthophenazins gewonnen haben. Diese letztere Hydroverbindung des Diketons entsteht daraus durch alle möglichen Reductionsmittel, ja sogar, was bemerkenswerth ist, durch Phenylhydrazin, z. B. in Chloroformlösung. Obschon Phenylhydrazin ein so gutes Ketonreagens ist, wirkt es in diesem Falle hauptsächlich reducirend.

Das Dioxynaphthophenazin (Oxynaphteurhodol) erhielten wir in schönen violetblauen Nadelchen aus Acetessigester oder Nitrobenzol; es sinterte bei 240° zusammen und zersetzte sich gegen 270°.

Es besass alle die von Z. und W. angegebenen Eigenschaften.

0.1695 g Sbst.: 0.4548 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1310 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₆H₁₀N₂O₂. Ber. C 73.20, H 3.80, N 10.70.

Gef. » 73.18, » 4.05, » 10.34.

Beim Behandeln mit Natronlauge zeigte das Diketonaphthophenazin ähnliche complicirte Reaction wie das Phenanthrenchinon ²⁾. Letzteres giebt dabei, neben anderen Substanzen, die Diphenylglykolsäure. Eine diesem entsprechende Säure wurde auch aus dem Diketonaphthophenazin gewonnen.

Man verfuhr dabei genau so, wie Baeyer und Friedländer das Phenanthrenchinon behandelten.

Uebergiesst man das Diketonaphthophenazin mit concentrirter Natronlauge, so färbt es sich bald schmutzig grün. Nach längerem Kochen ging nach und nach ein beträchtlicher Theil mit brauner Farbe in Lösung; man verdünnte nun mit Wasser, filtrirte von dunklem Harz ab und fällte mit Salzsäure. Die abgeschiedenen gelblichen Flocken, welche nach und nach theilweise krystallinisch wurden, löste man in verdünntem Ammoniak, kochte mit Thierkohle und fällte das Säurengemenge mit Salzsäure. Die abgeschiedene Substanz gab an heisses Wasser eine nicht unbeträchtliche Menge einer Säure ab, welche beim Abkühlen in lebhaft flimmernden, flachen Nadeln vom Schmp. 223—224° sich abschied. Eine zweite, in Wasser äusserst schwer lösliche, gegen 275° schmelzende Säure blieb bei dieser Operation in kleinen Mengen zurück.

Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure vom Schmp. 223—224° löst sich leicht in verdünntem Alkohol, schwer in

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 79 [1895]; diese Berichte 34, 1050 [1901] (Lindenbaum).

²⁾ Diese Berichte 10, 125, 534 [1877].

Aether; von concentrirter Schwefel- oder Salz-Säure wird sie mit intensiv gelber Farbe, wie die Rosindonsäure, aufgenommen.

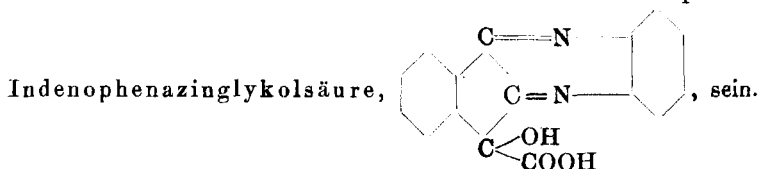
Sie gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen:

0.1256 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₆H₁₀N₂O₃. Ber. C 69.00, H 3.60, N 10.10.

Gef. » 68.34, 68.50, » 4.10, 4.00, » 10.40.

Die Substanz dürfte demnach die der Rosindonsäure entsprechende

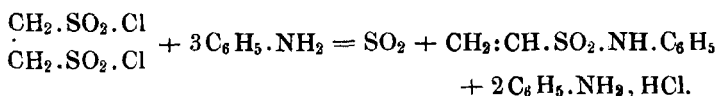


607. W. Autenrieth und Julius Koburger: Ueber die Einwirkung aromatischer Amine auf Aethylendisulfochlorid und über Vinylsulfonderivate.

[Mittheilung a. d. med. Abtheilung d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. October 1903.)

Vor einiger Zeit haben W. Autenrieth und P. Rudolph gezeigt, dass Anilin und Aethylendisulfochlorid im Sinne der folgenden Gleichung auf einander einwirken:



Bemerkenswerth an dieser Reaction dürfte sein, dass unter dem Einflusse des Anilins schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei Eiskühlung und starker Verdünnung des Reactionsgemisches durch Benzol, aus dem Aethylendisulfochlorid 1 Mol. Schwefeldioxyd abgespalten wird. Da hinsichtlich der Schwefligsäureabspaltung Anilin auf Propylendisulfochlorid gerade so einwirkt, wie auf das niedere Homologe, während andererseits Trimethylenendisulfochlorid unter den gleichen Versuchsbedingungen Trimethylenendisulfoanilid, (CH₂)₃(SO₂.NH.C₆H₅)₂, liefert, so halten sich die genannten Chemiker zu dem Schlusse berechtigt, dass nur αβ-Disulfochloride, also solche, welche die beiden SO₂Cl-Gruppen an zwei benachbarten Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3467 [1901].