

rosanilin gegen 205<sup>o</sup>, unter lebhafter Wasserdampfentwicklung, zu einer dunkelrothen Masse, welche aber in dünneren Schichten eine klare, rothe, durchsichtige Farbe zeigte. Wenn etwas längere Zeit oder zu hoch erhitzt wird, so deuten Spuren eines farblosen, krystallinischen Sublimates im kälteren Theil des Erhitzungsrohres auf beginnende Zersetzung hin. Die Natur dieses Sublimates ist noch nicht ermittelt worden.

Zwei quantitative Versuche gaben die folgenden Resultate:

0.2225 g Sbst.: 0.0132 g H<sub>2</sub>O. — 0.2394 g Sbst.: 0.0139 g H<sub>2</sub>O.

1 Mol. H<sub>2</sub>O. Ber. 5.9. Gef. 5.93, 5.8.

0.2093 g Sbst.: 0.6122 g CO<sub>2</sub>, 0.1136 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 79.34, H 5.96.

Gef. » 79.79, » 6.05.

#### Parafuchsin aus dem Anhydrokörper.

0.2255 g des Anhydrids wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde in Wasser wieder aufgenommen, auf dem Wasserbade zum zweiten Male abgedampft und im Luftbade bei 115<sup>o</sup> bis zu constantem Gewicht getrocknet; hierbei lieferte er 0.2553 g (0.4 pCt. mehr als für ein Molekül berechnet) eines Körpers, welcher alle Eigenschaften des Parafuchsin besass und ohne weitere Reinigung analysirt werden konnte.

0.1807 g Sbst.: 0.0846 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 10.95. Gef. Cl 11.58.

Worcester, Mass., U. S. A. Polytechnic Institute, den 9. November 1903.

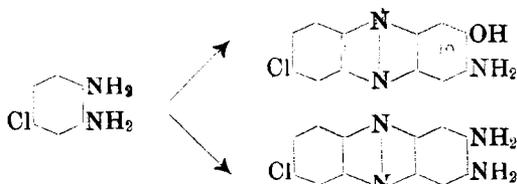
#### 681. F. Ullmann und F. Mauthner: Ueber die Oxydation von substituirten *o*-Phenylendiaminen.

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass bei der Oxydation von *o*-Phenylendiamin mit Ferrichlorid neben dem bekannten Diaminophenazin auch Aminooxyphenazin entsteht. Wir haben diese Reaction weiter verfolgt und auf substituirte *o*-Phenylendiamine ausgedehnt. Beim 4-Chlor- und 4-Brom-*o*-Phenylendiamin entsteht sowohl in neu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4302 [1902].

traler als auch in mineral-saurer Lösung immer ein Gemenge des entsprechenden Diamino- und Amino-oxy-Phenazinderivates:



Bei der Oxydation der 3,4-Phenylendiamin-1-carbonsäure konnte nur die Bildung der Aminooxyphenazincarbonsäure beobachtet werden. Die Constitution dieser Phenazinderivate wurde theilweise durch deren Ueberführung in Fluorindine bewiesen.

### Experimenteller Theil.

Von den verschiedenen, zur Herstellung von Chlor-*o*-phenylen-diamin verfügbaren Methoden erwies sich die aus *p*-Chloracetanilid als am geeignetsten.

20 g *p*-Chloracetanilid werden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und unter stetigem Rühren mit einem Gemisch von 11 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) und 50 g Schwefelsäure nitrit. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung vorsichtig mit Eiswasser etwas verdünnt und kurze Zeit aufgekocht, bis die Verseifung beendigt ist. Beim Eingiessen der rothen Lösung in Wasser, scheidet sich das 4-Chlor-2-nitroanilin in orangegelben Nadeln aus, die filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet werden. (17.9 g). Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin erhält man dieselben völlig rein. Sie schmelzen dann scharf bei 115°.

0.1127 g Subst.: 16.6 ccm N (16°, 725 mm).

$C_6H_5O_2N_2Cl$ . Ber. N 16.23. Gef. N 16.32.

Für die Ueberführung des Nitroderivates in das entsprechende 4-Chlor-1,2-phenylen-diamin werden 15.5 g nach und nach zu einer warmen Lösung von 77 g Stannochlorid in 155 ccm concentrirter Salzsäure hinzugefügt, die schwach gefärbte Reduktionsflüssigkeit langsam unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung in 30-procentige Natronlauge eingetragen und das ausgeschiedene Chlorphenylen-diamin mit Aether extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird in Benzol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus der stark eingeeengten Lösung wird durch Zusatz von Ligroin die Base in farblosen Blättchen abgeschieden, die bei 72° schmelzen (12 g).

0.1120 g Subst.: 20.2 ccm N (17°, 727 mm).

$C_6H_7N_2Cl$ . Ber. N 19.65. Gef. N 20.00.

Da diese Base noch wenig untersucht ist, so stellten wir zu ihrer Charakterisirung einige Derivate her.

Das 4-Chlor-*o*-phenylendiamin-Sulfat bildet farblose Blättchen, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind.

0.1644 g Subst.: 0.0672 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_9O_4N_2ClS$ . Ber.  $H_2SO_4$  40.74. Gef.  $H_2SO_4$  40.87.

Das 4-Chlor-1.2-diacetaminobenzol entsteht durch kurzes Kochen einer essigsäuren Lösung der Base mit Essigsäureanhydrid. Beim Verdünnen scheidet sich das Acetylderivat in farblosen Blättchen aus, die aus Toluol, worin sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. Sie schmelzen unscharf bei 201° unter Zersetzung (Benzimidazolbildung). Sie sind gut löslich in Alkohol und Aether.

0.1224 g Subst.: 13.6 ccm N (11°, 731 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ . Ber. N 12.36. Gef. N 12.50.

Das 4-Chlor-methylbenzimidazol entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Destillation. Es bildet farblose, bei 199° schmelzende Blättchen, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich sind.

0.1276 g Subst.: 19.4 ccm N (15°, 721 mm).

$C_8H_7N_2Cl$ . Ber. N 16.81. Gef. N 16.84.

Das 4-Chlor-aziminobenzol scheidet sich als graues Pulver aus, wenn man zu einer Lösung von 2 g Chlorphenylendiamin in 40 ccm 10-procentiger Schwefelsäure eine Lösung von 1.2 g Natriumnitrit in wenig Wasser hinzufügt. Durch Krystallisation aus Xylol erhält man es in farblosen Krystallen, die bei 156° schmelzen, gut in Alkohol und Aether, weniger leicht in Toluol und Xylol löslich sind. Verdünnte Natronlauge löst dieselben leicht auf.

0.1178 g Subst.: 29.2 ccm N (15°, 722 mm).

$C_8H_4N_3Cl$ . Ber. N 27.36. Gef. N 27.50.

Das Phenanthrochlorphenazin bildet sich durch kurzes Erwärmen einer essigsäuren Lösung äquimolekularer Mengen von Phenanthrenchinon und Chlorphenylendiamin. Aus der gelbgrün gefärbten Lösung wird das Azin mit Wasser ausgefällt und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol krystallisirt. Es bildet grüngelbe Blättchen, die bei 246° schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in Alkohol und Aether. Siedender Eisessig und Nitrobenzol lösen mit gelber Farbe; englische Schwefelsäure mit rother Farbe.

0.1116 g Sbst.: 9.2 ccm N (14°, 729 mm).

$C_{20}H_{11}N_2Cl$ . Ber. N 8.90. Gef. N 9.22.

Ueber die Oxydation des Chlorphenylendiamins findet sich nur eine kurze Notiz von Laubenheimer<sup>1)</sup> dahin gehend, dass beim Behandeln der Lösung des Diamins mit Ferrichlorid sich die Flüssigkeit roth färbt und ein amorpher, dunkelbraunrother Niederschlag sich bildet.

Wie wir gefunden haben, entsteht nun bei der Oxydation in salzsaurer Lösung hauptsächlich 7-Chlor-2.3-aminooxyphenazin, während in essigsaurer Lösung mehr 7-Chlor-2.3-diaminophenazin sich bildet.

5 g Chlorphenylendiamin werden in 15 ccm Eisessig und 125 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 38 ccm einer 30-procentigen Ferrichloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich carminroth, und alsbald beginnt sich ein rothbrauner Niederschlag auszuschcheiden, der nach einer Stunde filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in siedendem Wasser gelöst wird. Durch Zusatz von Natronlauge färbt sich die Lösung orangeroth, und zugleich scheidet sich das Chlordiaminophenazin (3.3 g) ab. Aus der filtrirten Lösung wird durch Zusatz von Eisessig das Chloraminooxyphenazin gewonnen (1.7 g).

Das 7-Chlor-2.3-diaminophenazin wird zu seiner Reinigung aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Es bildet gelbbraune Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen, sehr schwer in Alkohol mit gelber, leicht in Eisessig mit rother Farbe löslich sind. Aether löst dieselben nicht auf.

0.3096 g Sbst.: 0.1796 g AgCl. — 0.1186 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{12}H_9N_4Cl$ . Ber. N 22.90, Cl 14.51.

Gef. » 22.68, » 14.34.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus der Lösung der Base in verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Salzsäure in braunen Nadeln aus. Es ist löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grün.

0.2022 g Sbst.: 0.2065 g AgCl.

$C_{12}H_{10}N_4Cl_2$ . Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 25.22.

Das Nitrat, auf dieselbe Weise wie das Chlorhydrat dargestellt, gleicht diesem in seinen Eigenschaften. Es ist nur in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich,

0.0990 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_5Cl$ . Ber. N 22.76. Gef. N 22.60.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 773 [1876].

Das 7-Chlor-2.3-aminooxyphenazin, dessen Darstellung bereits erwähnt ist, wird zu seiner Reinigung aus siedendem Alkohol, worin es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet gelbe Kryställchen, die in Ammoniak und Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird. In Benzol und Aether ist das Phenazin selbst in der Siedehitze unlöslich.

0.2400 g Sbst.: 0.1388 g AgCl. — 0.1180 g Sbst.: 18.8 ccm N (21° 728 mm).

$C_{12}H_8ON_3Cl$ . Ber. N 17.10, Cl 14.46.

Gef. » 17.29, » 14.35.

Das Chlorhydrat bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol braune Nadelchen, die sich mit rothbrauner Farbe in siedendem Wasser lösen.

0.2261 g Sbst.: 0.2305 g AgCl.

$C_{12}H_9ON_3Cl_2$ . Ber. Cl 25.17. Gef. Cl 25.21.

Das Nitrat krystallisirt gleichfalls in braunen Kryställchen die gut in Wasser, schwieriger in Eisessig sich lösen.

0.1046 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{12}H_9O_4N_4Cl$ . Ber. N 18.15. Gef. N 17.92.

Das 2-Chlorhomofluorindin entsteht sowohl aus dem 7-Chlordiaminophenazin, als auch aus dem 7-Chloraminooxyphenazin durch Erhitzen mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin. 1 g Chlordiaminophenazin und 1.6 g salzsaure *o*-Phenylendiamin werden während 10—15 Min. mit 15 g Benzoësäure auf 250° erhitzt, wobei sich die Schmelze intensiv blau färbt. Nach dem Auskochen mit Alkohol hinterbleibt das salzsaure Salz des Chlorhomofluorindins als blaues Pulver, das mit alkoholischem Ammoniak in die Base übergeführt wird (1.35 g). Durch Krystallisation aus siedendem Nitrobenzol erhält man das Chlorhomofluorindin in Gestalt grünblauer Nadeln. Dieselben lösen sich wie ihre Muttersubstanz sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung ist violett und fluorescirt sehr schön roth. Englische Schwefelsäure und Eisessig lösen mit schön blauer Farbe.

0.1087 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 739 mm). — 0.3278 g Sbst.: 0.1494 g AgCl.

$C_{18}H_{11}N_4Cl$ . Ber. N 17.58, Cl 11.14.

Gef. » 17.73, » 11.25.

Die Umsetzung von 1 g Chloraminooxyphenazin mit 1.6 g salzsaurem *o*-Phenylendiamin lieferte nur 1.1 g Chlorhomofluorindin, das in allen seinen Eigenschaften mit dem aus dem Chlordiaminophenazin dargestellten Product übereinstimmte.

0.1090 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{18}H_{11}N_4Cl$ . Ber. N 17.58. Gef. N 17.43.

Das salzsaure Salz scheidet sich aus der Lösung des Chlorhomofluorindins in Essigsäure, auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in blauen, glänzenden Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser nur spurenweise löslich. Siedender Alkohol löst dasselbe sehr schwer mit blauer Farbe und schwach braunrother Fluorescenz auf.

0.2252 g Sbst.: 0.1806 g AgCl.

$C_{18}H_{12}N_4Cl_2$ . Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.8.

Beim Erhitzen von 1 g Chloraminooxyphenazin mit 1.6 g salzsaurem Chlorphenylendiamin und 15 g Benzoësäure auf 250° färbt sich die Schmelze zuerst roth, dann braun, hierauf blaugrün und schliesslich schön dunkelblau. Wenn keine weitere Farbenänderung mehr eintritt, so kocht man die erkaltete Schmelze mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt das ungelöst bleibende 2.10-Dichlorhomofluorindin (1.5 g) aus siedendem Nitrobenzol um. Es bildet dunkle, braunrothe Kryställchen, die in siedendem Alkohol sehr schwer mit violetter Farbe und rother Fluorescenz sich lösen. Eisessig und englische Schwefelsäure lösen mit blauer Farbe.

Vergleicht man diese Lösungsfarben mit den mittels Homofluorindin erhaltenen, so bemerkt man, dass erstere grünstichiger sind.

0.1200 g Sbst.: 18 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{18}H_{10}N_4Cl_2$ . Ber. N 15.86. Gef. N 16.20.

Die Oxydation des 4-Brom-1.2-phenylendiamins verläuft genau wie die des entsprechenden Chlorderivates.

Das hierfür nöthige Ausgangsmaterial wurde nach der, beim Chlorphenylendiamin beschriebenen Methode gewonnen.

50 g Acetanilid gaben 75 g *p*-Bromacetanilid, das bei der Nitri- rung und darauf folgenden Verseifung mit Alkohol und Salzsäure 65 g Bromnitroanilin lieferte. Dieses gab bei der Reduction und nachfolgenden Krystallisation des Bromphenylendiamins aus siedendem Wasser 50 g reines, bei 63° schmelzendes Product.

Die Lösung von 5 g Bromphenylendiamin in 140 ccm 10-procentiger Essigsäure färbt sich auf Zusatz von 30 ccm 30-procentiger Ferrichloridlösung roth, und alsbald beginnt die Ausscheidung der salzsauren Salze (4 g) von Bromaminooxyphenazin und Bromdiaminophenazin, die mit Natronlauge zersetzt und zu gleicher Zeit getrennt werden (1.8 g Diamino- und 1.8 g Aminooxy-Bromphenazin).

Oxydirt man dagegen das Bromphenylendiamin in salzsaurer Lösung, so entstehen nur 0.4 g Bromdiamino-, dagegen 2.5 g Bromaminooxy-Phenazin.

Das 7-Brom-2.3-diaminophenazin wird zu seiner völligen Reinigung aus siedendem Anilin krystallisirt. Es bildet gelbbraune, bei 360° noch nicht schmelzende Nadeln, welche die gleichen Reactionen wie das entsprechende Chlorderivat zeigen.

0.1110 g Subst.: 18.8 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{12}H_9N_4Br$ . Ber. N 19.37. Gef. N 19.00.

Auch das 7-Brom-2.3-aminooxyphenazin bildet wie das bereits beschriebene Chlorderivat nach dem Krystallisiren aus viel siedendem Alkohol gelbbraune Krystalle, die in Alkohol sehr schwer, leicht in Alkalien mit gelber Farbe sich lösen. Siedendes Anilin und Nitrobenzol lösen die Substanz leicht auf.

0.1270 g Subst.: 15.6 ccm N (13°, 733 mm).

$C_{12}H_8ON_3Br$ . Ber. N 14.48. Gef. N 14.62.

Für die Herstellung der 3.4-Diaminobenzolcarbonsäure fanden wir folgende Methode am geeignetsten.

15 g 3-Nitroacet-*p*-toluid werden in 1.5 L Wasser gelöst und bei 90—95° unter kräftigem Rühren 34.5 g Calciumpermanganat allmählich hinzugefügt. Nach ca. 3 Stunden ist die Oxydation beendet, und man fällt aus der filtrirten, stark concentrirten, gelben Lösung die 3-Nitro-4-acetaminobenzol-1-carbonsäure mit verdünnter Salzsäure aus. Durch kurzes Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird die Säure verseift und werden 12 g der bei 284° schmelzenden 3-Nitro-4-amino-benzol-1-carbonsäure gewonnen.

Zur Reduction wurden 8 g Säure in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und zur heissen Flüssigkeit 4.6 g sehr fein vertheiltes Aluminium in kleinen Antheilen hinzugefügt. Wenn die rothgelbe Färbung verschwunden ist, so ist auch die Reduction beendet. Die schwach braun gefärbte, filtrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und stark eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der 3.4-Phenylendiamin-1-carbonsäure in schwach braun gefärbten Blättchen aus (6.8 g). Die daraus dargestellte Phenylendiamincarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 210—211°, genau nach den Angaben von Griess<sup>1)</sup>, jedoch ist diese Reductionsmethode der von Griess angegebenen (Zinn und Salzsäure) vorzuziehen.

Behufs Ueberführung in die 2.3-Aminoxyphenazincarbonsäure werden 5 g salzsaure *o*-Phenylendiamincarbonsäure in 70 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm 30-proc. Ferrichloridlösung versetzt. Die Lösung färbte sich rothbraun, und es begannen sich alsbald braune Krystalle auszuscheiden. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, so werden dieselben filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 435 [1869].

zur Entfernung geringer Mengen von Eisen in verdünnter Lauge gelöst und aus der gelben, filtrirten Lösung die Aminoxyphenazincarbonsäure durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden (2 g). Die so erhaltene Säure schmilzt wie alle dargestellten Aminoxyphenazinderivate noch nicht bei 360°. Sie ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Eisessig löst mit braunrother Farbe, Alkalien nehmen die Säure leicht in der Kälte mit gelbbrauner Farbe auf, die einen Stich in's röthliche hat.

0.1093 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.92.

Versuche, aus vorstehender Verbindung die Carboxylgruppe durch Erhitzen abzuspalten, misslangen. In Folge dieser Beständigkeit lässt sich die Säure auch leicht durch Erhitzen mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin bei Gegenwart von Benzoësäure in die Homofluorindin-2-carbonsäure verwandeln. Beim Auskochen der Schmelze mit Alkohol hinterbleibt das Fluorindinderivat in Form eines blauen Pulvers. Dasselbe wird in Alkohol unter Zusatz von wenig Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Eisessig die Homofluorindincarbonsäure in blauen Krystallen ausgefällt, die filtrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Verdünntes, wässriges Ammoniak und Natronlauge lösen die Homofluorindincarbonsäure mit roth-violetter Farbe auf; auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in rothvioletten Schuppen aus. Die gebräuchlichen Lösungsmittel lösen die Substanz nur sehr schwierig auf. Die alkoholische Lösung ist violett und fluorescirt prachtvoll roth; setzt man eine Spur Alkali hinzu, so wird die Lösung rothstichiger. Eisessig löst mit kornblumenblauer, englische Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

0.1504 g Sbst.: 0.3815 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O.

$C_{19}H_{12}O_2N_4$ . Ber. C 69.51, H 3.65.

Gef. » 69.18, » 3.41.

Dieselbe Homofluorindincarbonsäure entsteht auch beim Erhitzen von 1 g 2,3-Diaminophenazin mit 1.6 g salzsaurem 3,4-Diaminobenzol-1-carbonsäure und 15 g Benzoësäure auf 240—250°. Die anfangs rothe Schmelze wird erst missfarbig und dann schön blau. Dieselbe wird zuerst mit Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, ausgekocht und der Rückstand durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt. Wir erhielten 0.7 g 2-Homofluorindincarbonsäure, die sich als identisch erwies mit der auf andere Weise dargestellten Säure.

0.1310 g Sbst.: 0.3329 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O.

$C_{19}H_{12}O_2N_4$ . Ber. C 69.51, H 3.65.

Gef. » 69.29, » 3.86.

Die Oxydation der 3.4-Phenylendiamin-1-sulfosäure zu dem entsprechenden Azinderivat gelang uns ebensowenig wie früheren Forschern<sup>1)</sup>. Jedoch condensirt sich diese Sulfosäure sehr leicht zu einer Homofluorindin-2-sulfosäure, wenn man 0.5 g salzsaures 2.3-Diaminophenazin mit 0.7 g des Chlorhydrates der Phenylendiamin-sulfosäure und 5 ccm Wasser im Rohr auf 150—160° während 3 Stdn. erhitzt. Der Röhreninhalt besteht dann aus blauen, bronceglänzenden Krystallen, die nach dem Filtriren und Waschen mit Alkohol durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt werden (0.5 g).

Die Homofluorindin-2-sulfosäure bildet blaue Krystalle, die sehr wenig in Alkohol mit blauer Farbe sich lösen; setzt man Alkali hinzu, so wird die Lösung rothviolett. In wässrigem Ammoniak löst sich die Säure mit rother Farbe, die in dünner Schicht violett erscheint. Die Lösungsfarbe in englischer Schwefelsäure ist blau.

0.1900 g Sbst.: 0.1244 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. S 8.63. Gef. S 9.00.

Genf, November 1903. Universitätslaboratorium.

## 682. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz: Ueber die *o*-Fluorenoylbenzoëssäure und deren isomere Methylester.

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Bekanntlich hat Wegscheider zuerst gezeigt, dass sich aus *o*-Aldehydosäuren zwei Reihen isomerer Ester gewinnen lassen. Er hat dies vor vielen Jahren an der Opiansäure nachgewiesen, später haben sich noch andere analoge Fälle ergeben. In einer vor wenigen Tagen erschienenen Abhandlung<sup>2)</sup>, in welcher der genannte Forscher die einschlägige Literatur zusammengestellt hat, macht er darauf aufmerksam, dass bei den analogen *o*-Ketonsäuren bisher kein Fall einer ähnlichen Isomerie mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3220 [1888].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chemie, Novemberheft 1903, 790.

<sup>3)</sup> Vor zwei Jahren hat Hans Meyer im hiesigen Universitätslaboratorium Beobachtungen gemacht (Monatsh. f. Chem. 22, 485 [1901]), welche es wahrscheinlich machen, dass er den zweiten Ester der Benzoylbenzoëssäure, wenn auch nicht im reinen Zustande, in Händen hatte. Hr. Dr. Meyer ersucht uns, mitzuthellen, dass er diesbezügliche Versuche wieder aufgenommen hat und demnächst darüber berichten wird.