

Die Oxydation der 3.4-Phenylendiamin-1-sulfosäure zu dem entsprechenden Azinderivat gelang uns ebensowenig wie früheren Forschern¹⁾. 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 BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₃N₄S. 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 Abhandlung²⁾, 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 konnte³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3220 [1888].

²⁾ Monatsh. f. Chemie, Novemberheft 1903, 790.

³⁾ 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.

Es ist uns nun gelungen, einen solchen Fall mit der im Titel genannten Säure zu realisiren, und wir wollen hierüber kurz berichten, obwohl die Untersuchung der Fluorenylbenzoëssäure noch nicht abgeschlossen ist, uns vorbehaltend, unsere Resultate später an anderem Orte ausführlich zu veröffentlichen.

o-Fluorenylbenzoëssäure.

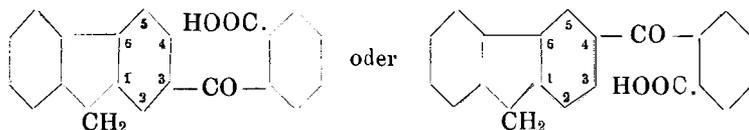
In einem geräumigen Rundkolben werden 30 g Fluoren und 20 g sehr fein pulverisirtes Phtalsäureanhydrid mit ca. $\frac{1}{2}$ L (zwischen 60° und 70° siedendem) Petroläther übergossen und am Rückflusskühler erhitzt. In die siedende Flüssigkeit werden nach und nach 40 g fein verriebenes Aluminiumchlorid unter Umschütteln eingetragen. Nach etwa zweistündigem Erhitzen werden ungefähr $\frac{3}{4}$ des Petroläthers abdestillirt, und der Rest, welcher das überschüssige Fluoren gelöst enthält, von dem schwarzen, am Boden des Kolbens festgebackenen Condensationsproduct abgegossen. Der erkaltete Rückstand wurde unter Eiskühlung mit kaltem Wasser zersetzt, wobei sich der schwarze Kuchen gelblichweiss färbte. Hierauf wird Salzsäure zugefügt, welche das gebildete Aluminiumhydroxyd grösstentheils in Lösung bringt, der Rückstand sodann abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen, worauf ihm die durch Condensation gebildete neue Säure, sowie die aus unangegriffenem Phtalsäureanhydrid entstandene Phtalsäure durch mehrmalige Extraction mit verdünnter Sodalösung in der Wärme entzogen wird. Es ist vortheilhaft, bei der ersten Behandlung wenig Sodalösung anzuwenden, weil zunächst die Phtalsäure gelöst wird. Verfährt man so, dann enthalten die weiteren Extracte beinahe nur die neue Säure, welche nach Filtration von harzigen Stoffen und Fluoren unter Umrühren durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt wird. Der Niederschlag wird an der Pumpe filtrirt und mit kaltem Wasser gut gewaschen. Von geringen Mengen dem Reactionsproducte anhaftender Phtalsäure kann es leicht durch Auflösen in Alkohol, der schon in der Kälte grössere Mengen davon aufnimmt, und Fällen mit Wasser befreit werden. Schliesslich kann die Substanz aus verdünntem Weingeist oder Eisessig umkrystallisirt werden. Sie wird in Gestalt weisser, mikroskopischer Nadelchen erhalten, welche beim Erhitzen im Schultzschen Apparate über 220° zu sintern beginnen und von 227—230° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt schon eine minimale Spur der Substanz eine prachtvolle, intensive, rothviolette Färbung.

0.1776 g Sbst.: 0.5237 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

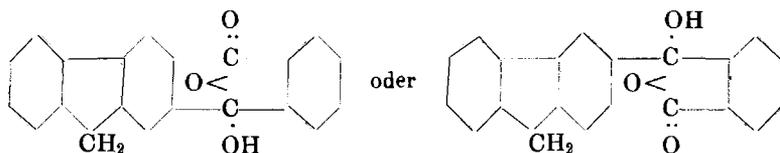
C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 80.28, H 4.46.

Gef. » 80.42, » 4.65.

Mit einem grossen Grade von Wahrscheinlichkeit konnte man erwarten, dass die Phtalsäure in *p*-Stellung entweder zur Diphenylbindung oder zur CH_2 -Gruppe des Fluorens an dieses gebunden sein werde, woraus sich die nachstehenden Structurformeln und die Bezeichnung Fluorenylmethanon (3- oder 4)-phenylmethylsäure-(2') ergeben würden,



ferner die mit diesen tautomeren Formeln



Demnach wäre die Substanz eine Monocarbonsäure des von Perrier¹⁾ und vor kurzem von M. Fortner²⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellten Benzoylfluorens.

Ein Versuch, dieses durch Destillation der Säure mit überschüssigem Kalk zu erhalten, führte nicht zu dem genannten Keton. Die Zersetzung erfolgt zwar nahezu ohne Schwärzung des Kalkes, das Destillat besteht aber im wesentlichen aus Fluoren, das nur mit geringen Mengen gelber Producte, die leicht durch Krystallisation mit Thierkohle entfernt werden können, verunreinigt ist. Das Fluoren wurde durch seinen Schmelzpunkt identificirt, welcher auch unverändert blieb, als eine Probe, die mit reinem Fluoren innig verrieben war, erhitzt wurde. Auch zeigte das Präparat eine für Fluoren charakteristische Reaction, welche bisher nicht beobachtet worden zu sein scheint. Fluoren löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure zunächst nicht auf, erst nach stundenlangem Stehen nimmt die Schwefelsäure eine stark violette Färbung an, erwärmt man aber die Probe, so erfolgt Lösung mit intensiver, schön blauer Farbe.

Bei der Destillation der Fluorenoylbenzoesäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhält man in guter Ausbeute ein sofort krystallinisch erstarrendes Destillat, welches im Anfange der Reaction nahezu farblos, später immer dunkler gelbroth gefärbt übergeht. Es besteht aus zwei Verbindungen, deren eine selbst in heissem Alkohol viel

¹⁾ Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris 1896.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 921 [1902].

schwerer löslich ist, als die andere, sodass sie leicht von einander getrennt werden können. Die schwerer lösliche Substanz stellt intensiv gelb gefärbte, bei ca. 240° schmelzende Nadelchen dar, welche, da die Operation nur mit 1 g Säure ausgeführt worden ist, noch nicht untersucht werden konnten. Die leichter lösliche zeigte nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol mit Thierkohle den Schmp. 99° . Sie konnte wegen der geringen verfügbaren Menge nicht weiter gereinigt werden, liess sich jedoch mit dem bei 106° schmelzenden Benzylfluoren identificiren, welches zuerst von Goldschmied¹⁾ durch Condensation von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub, dann von Fortner²⁾ bei der Reduction seines Benzoylfuorens durch glühenden Zinkstaub erhalten worden ist. Der Schmelzpunkt des reinen Benzylfuorens wurde nach Beimischung ungefähr der gleichen Menge unseres Reductionsproductes nur wenig herabgedrückt; er wurde bei $103-104^{\circ}$ beobachtet. Die von Fortner angegebene Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zeigte auch unser Präparat.

Veresterung der Säure.

I. 3 g Säure wurden in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure ungefähr eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nachdem die Lösung noch einige Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen, wobei der gebildete Ester im flüssigen Zustande zur Ausscheidung kam. Das dicke Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, durch ein trocknes Filter gegossen und abdunsten gelassen. Der noch immer ölige Rückstand erstarrte beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstäbchen vollständig. Er wurde nun mit wenig Methylalkohol gewaschen und aus diesem Lösungsmittel mehrmals, das erste Mal unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des reinen Esters liegt dann bei $126-128^{\circ}$. Unter dem Mikroskope erscheint er in Form derber Prismen.

0.4373 g Sbst. gaben bei der Methoxylbestimmung: 0.2924 g Jodsilber.

$C_{22}H_{16}O_3$. Ber. OCH_3 9.45. Gef. OCH_3 8.82.

II. Derselbe Ester wurde auch aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten. Löst man die Säure in der Siedehitze in Ammoniumcarbonatlösung, so scheidet sich nach dem Erkalten das Ammoniumsalz in feinen Nadelchen ab, die abgesaugt und mit sehr wenig Wasser gewaschen wurden. 2 g des Ammoniumsalzes wurden sodann wieder in Wasser gelöst, und durch Zusatz von etwas mehr als

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 443 [1881]. ²⁾ loc. cit.

der berechneten Menge Silbernitrat das weisse, gegen Licht nicht merklich empfindliche Silbersalz gefällt, welches durch mehrmaliges Auskochen mit wenig Wasser gewaschen wurde. Wie eine Silberbestimmung zeigte, war es nicht ganz rein.

0.3012 g Sbst.: 0.0748 g Silber.

$C_{21}H_{13}O_3Ag$. Ber. Ag 25.65. Gef. Ag 24.83.

1 g Silbersalz wurde mit 10 ccm Methylalkohol und $\frac{1}{2}$ ccm Methyljodid zwei Stunden am Wasserbade erhitzt, vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt, und der nach dem Verjagen des Alkohols und Jodmethyls hinterbleibende ölige Rückstand wie früher zur Krystallisation gebracht und gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 126—128°.

III. Bei dem Versuche, einen Ester auch aus dem Chlorid der Säure darzustellen, wurde neben dem eben beschriebenen auch ein isomerer Ester erhalten. 2 g Säure wurden nach dem von H. Meyer empfohlenen, ausgezeichneten Verfahren unter mässigem Erwärmen in Thionylchlorid gelöst, die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids im Vacuum entfernt, und der flüssige Rückstand mit Methylalkohol versetzt, wobei sich ein Körper in glänzenden Schüppchen abschied, der sich schon durch den Habitus von dem ersten Ester deutlich unterschied. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Methylalkohol, in welchem sie viel schwerer löslich sind als der früher beschriebene Ester, umkrystallisirt. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Product rein und stellt dann unter dem Mikroskope sehr dünne, rechtwinklige Blättchen dar. Es schmilzt bei 200—202°.

Aus dem Filtrate wird durch Wasser ein zähes Oel abgeschieden, das, wie früher, zur Krystallisation gebracht wurde und sich mit dem bei 126—128° schmelzenden Ester identisch erwies.

0.4157 g des bei 200—202° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0.2918 g Jodsilber.

$C_{22}H_{16}O_3$. Ber. OCH_3 9.45. Gef. OCH_3 9.26.

In ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheiden sich die beiden Ester von einander. Der bei 126—128° schmelzende löst sich darin zunächst mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich allmählich roth, aber auch nach langem Stehen fehlt ihr noch der blauviolette Stich, welcher der Lösung der freien Säure in concentrirter Schwefelsäure eigenthümlich ist, während der hoch schmelzende Ester sich sofort mit derselben Farbennuance löst wie diese. Beide Ester sind durch zehnpcentige, wässrige Kalilauge, selbst bei mehrere Minuten währendem Kochen, schwer verseifbar, doch haben wiederholte, mit den beiden Substanzen unter möglichst gleichen Verhältnissen ausgeführte qualitative Versuche übereinstimmend ergeben, dass der bei 126—128°

schmelzende schwerer verseifbar ist als der isomere Ester. Durch alkoholische Lauge werden beide leicht verseift und wurde aus beiden die Säure wiedergewonnen.

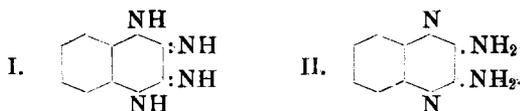
Auf Grund der Darstellungsweise muss der bei 200—202° schmelzende als ψ -Ester bezeichnet werden, während der bei 126—128° sich verflüssigende als der wahre Ester angesehen werden muss. Dies steht in Uebereinstimmung mit der bei *o*-Aldehydsäuren von Wegscheider beobachteten Regelmässigkeit, wonach die ψ -Ester in der Regel höher schmelzen als die wahren und leichter verseift werden als diese.

Prag, Laboratorium der k. k. deutschen Universität.

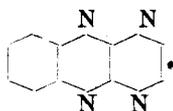
683. O. Hinsberg und E. Schwantes: Ueber Verbindungen mit zwei und drei Azinringen.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 25. November 1903.)

Dem im Jahre 1885 von Bladin¹⁾ durch Einwirkung von Cyanogas auf Orthophenylendiamin erhaltene Dicyanphenylendiamin wurde bekanntlich von seinem Entdecker die Constitutionsformel I zugeschrieben. Dieser Formulirung stellte der Eine von uns²⁾ eine zweite



gegenüber, derzufolge die Verbindung als das pseudomere α , β -Di-amidochinoxalin (II) aufzufassen ist. Ein Nachweis für die Richtigkeit der letzteren Anschauung ist, trotzdem dieselbe in einige Lehrbücher übergegangen ist, bisher nicht geliefert worden. Im Nachfolgenden wird nun gezeigt, dass der Bladin'sche Körper sich sowohl mit *o*-Diketonen wie mit Orthochinonen, α -Ketonsäuren und Oxalsäure zu Derivaten des Pyrazinophenazins:



vereinigen lässt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 666 [1885].

²⁾ Hinsberg, Ann. d. Chem. 237, 332