

darauf hin, dass eine wenn auch nur geringe Einwirkung stattfand, doch konnte das entstandene dunkelfarbige Product wegen seiner geringen Menge und seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden.

Kapitel V. Acridin.

Es war von vornherein zu erwarten, dass das Acridin mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht reagiren würde, da, wie es den Anschein hat, die zwischen Benzoylchlorid, Natronlauge und tertiären cyclischen Basen verlaufende Reaction stets mit einer Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes verbunden ist (verg. Chinolin und Benzthiazol) und eine solche Aufspaltung beim Acridin, dessen Stickstoff ebenso wie das mittlere Kohlenstoffatom beiderseits an Benzolkerne gebunden ist, jedenfalls nur sehr schwer eintritt. Dementsprechend lieferte die Behandlung des Acridins mit Benzoylchlorid und Natronlauge neben den Zersetzungsproducten des Chlorids nur unverändertes Acridin zurück.

Da die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankaliumlösung beim Chinolin in recht glatter Reaction zu einem Körper führt, welcher ein Additionsproduct von Chinolin mit der Benzoyl- und der Cyan-Gruppe darstellt, so durfte man hoffen, dass eine ähnliche Verbindung auch aus dem Acridin entstehen würde, da dessen mittleres Kohlenstoffatom ähnliche nahe Beziehungen zum Stickstoffatom aufweist, wie das α -Kohlenstoffatom des Chinolinringes, und da ferner eine Ringspaltung bei dieser Reaction nicht erforderlich ist. Der Versuch zeigte indessen auch hier die Unfähigkeit des Benzoylchlorids, mit der Base zu reagiren.

Auch bei dieser Arbeit hatte ich mich wieder der werthvollen Hülfe von Hrn. Dr. Unverzagt zu erfreuen.

591. Otto Fischer und Eduard Hepp:

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aposafnanone.

(Eingegangen am 7. October 1905.)

Vor kurzem¹⁾ haben die HH. Kehrman und de Gottrau durch Synthese den Nachweis geführt, dass das von uns durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtophenoxazon²⁾ gewonnene Oxim die isomere Formel eines Amino-naphtophenoxazons besitzt. Sie nehmen an, dass das Hydroxylamin »amidirend« wirke und nicht oximirend.

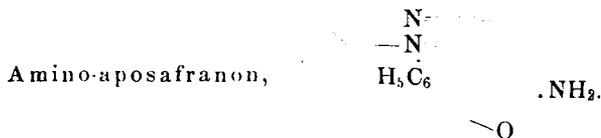
¹⁾ Diese Berichte 38, 2574 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1807 [1903].

Da wir bezüglich der von uns früher beschriebenen, aus Aposafrafranon, Isorosindon und *ms*-Aethylisorosindon mit Hydroxylamin dargestellten Oxime auf anderem Wege zu derselben Ansicht gelangt sind, nämlich dass diese Producte keine Oxime, sondern die isomeren Amino-aposafrafrane sind, so wollen wir hier einen Theil unserer Versuche kurz mittheilen.

Ob aber die Ansicht richtig ist, dass das Hydroxylamin in diesen Fällen lediglich amidirend wirkt, lassen wir dahingestellt; jedenfalls wirkt Hydroxylamin hier unter Bedingungen, unter denen Ammoniak nicht oder nur viel schwieriger in Reaction tritt. Besonders auffällig ist dies z. B. bei der Einwirkung der beiden Basen auf Aposafrafranon.

Je 2 g Aposafrafranon wurden in 30 ccm Alkohol durch Erhitzen auf 70° zur Lösung gebracht, darauf beide Portionen mit 8 g Kalihydrat in concentrirter, wässriger Lösung versetzt und nun zu der einen Lösung 8 g Hydroxylaminsalz, zu der anderen dieselbe Menge Salmiak zugefügt — beide Salze in concentrirter Lösung in Wasser. Während der mit Hydroxylamin versetzte Theil sofort reagirt, wie der Farbumschlag nach gelb beweist, blieb die andere Lösung auch beim stundenlangen Erhitzen auf 70°, ja auch dann meist noch unverändert, als gleichzeitig durch die heisse Lösung Ammoniakgas durchgeleitet wurde. Dies spricht für eine spezifische Wirkung des Hydroxylamins.

Erst wenn man die Aposafrafrane mit Ammoniak in concentrirter Lösung unter Druck bei höherer Temperatur erhitzt, gelangt man zu einigermaßen glatten Resultaten.



Dieses früher¹⁾ als Aposafrafranonoxim bezeichnete Product wurde in folgender Weise gewonnen. 2 g Aposafrafranon, 2 g Chlorammonium, 15 ccm concentrirtes, alkoholisches Ammoniak wurden 5 Stunden unter Druck auf 140° erhitzt. Die anfangs fuchsinfarbene Lösung war nun orangegelb geworden und gab mit Wasser eine rothe Fällung. Aus Alkohol krystallisirte der Körper in schönen, dunkelrothen, grünlich schimmernden Spiessen, die sich in concentrirter Schwefelsäure dichroitisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden schmutzigroth) lösten, ebenso in concentrirter Salzsäure. Auch zeigte ein Vergleich mit dem früheren Präparat (aus Hydroxylamin und Aposafrafranon) vollständige Uebereinstimmung.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1489 [1900]; Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie 1902, I, 2.

0.113 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.4.

Dass hier thatsächlich Aminoaposafranon vorliegt, ergab sich auch daraus, dass sowohl die mit Ammoniak, wie die mit Hydroxylamin gewonnenen Substanzen beim zweistündigen Erhitzen mit 75-procentiger Schwefelsäure dasselbe Spaltungsproduct, nämlich Oxyaposafranon, bildeten. Die schwefelsaure, grüne Lösung war nach dieser Zeit schmutziggroth geworden, und beim Verdünnen mit Wasser blieb der grösste Theil der Reactionsproducte mit orangerother Farbe gelöst. Die Isolirung des Oxykörpers geschah durch Auskochen mit schwach alkalischem Wasser und Fällen des Filtrats mit Essigsäure, wobei rothgelbe Flocken ausfielen; diese wurden nach und nach krystallinisch. Aus Benzolalkohol gewann man schöne, orangerothe Nadeln, welche sich auch mit dieser Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösten. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Einwirkungsproduct von Kalilauge auf Aposafranon, sowie mit dem Spaltungsproduct des Anilinoaposafranons mit starker Schwefelsäure¹⁾; ihr Methyläther schmolz bei 247°. Durch diese Ueberführung ist aber bewiesen, dass das Aminoaposafranon die Aminogruppe in *o*-Stellung zum Sauerstoff enthält.

Auf dieselbe Weise wurde der Nachweis erbracht, dass das sogen. Isorosindonoxim mit einem Aminoisosindon identisch ist; es ist nur hier zweckmässig, an Stelle von alkoholischem, wässriges Ammoniak anzuwenden. Der Körper soll gelegentlich beschrieben werden.

Anmerkung. Auf die Bemerkungen von Hrn. Kehrman haben wir Folgendes zu erwidern. Im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 2577) hat Hr. Kehrman den Nachweis gebracht, dass die *o*-Chinontheorie der Safranine die blaue Farbe der Diarylsafranine voraussetzen lässt. Daran hatte wohl niemand gezweifelt, nachdem auch wir -- entgegen der Behauptung von Hrn. Kehrman -- die Zusammengehörigkeit von Safraninen und Indazinen oft genug betont hatten. In garkeinem Zusammenhang damit steht aber die von uns (l. c.) besprochene Frage, ob nicht aus der Bildungsweise der parachinoïden blauen Fluorindine der Schluss gezogen werden kann, dass die unter ähnlichen Bedingungen entstehenden, ebenfalls blauen Induline (oder Arylidosafranine, denn nur diese Definition der Induline können wir noch gelten lassen -- vergl. z. B. diese Berichte 28, 2289 [1895]) ebenfalls parachinoïd sein müssen. Auf diese Frage ist Hr. Kehrman die Antwort schuldig geblieben. Wenn er nun

S. 2960 behauptet, Körper mit der Gruppe: $N \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow R' \\ \text{Cl} \end{matrix}$ würden nur in der Phantasie der Chemiker existiren, so genügt es wohl, auf das im

¹⁾ Diese Berichte 28, 2287 [1895]; 29, 365 [1896].

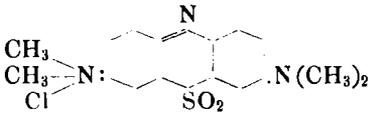
Gegensatz zum Diphenylamin verhältnissmässig stark basische Azophenin hinzuweisen, in dessen salzsaurem Salz zweifellos die Gruppe

:N $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$ anzunehmen ist. Auf den Parallelismus der Eigenschaften

von Safraninen, Thioninen und Oxazinen ist schon wiederholt — auch von Hrn. Kehrman — aufmerksam gemacht worden. Die Unterschiede dürfen aber nicht vergessen werden, und will man mit Hrn. Kehrman im Methylenblau 4-werthigen Schwefel annehmen, so muss der Schwefel im Methylenazur 8-werthig sein.

Methylenazur

nach Bernthsen
(Ann. d. Chem. 230, 179):



nach Kehrman:



Hier versagt demnach die Azthioniumtheorie.

592. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Spaltung der Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase in ihre optischen Antipoden.

[XX. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingeg. am 1. Oktober 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Versuche, auch andere asymmetrische Ammoniumbasen als das α -Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumhydroxyd²⁾ zu activiren, und dadurch den Zusammenhang zwischen molekularer Asymmetrie und optischem Drehungsvermögen in der Reihe des fünfwerthigen Stickstoffs sicherzustellen, sind neuerdings von Erfolg begleitet gewesen.

¹⁾ Frühere Mittheilungen. s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 356 1 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; 37, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; 38, 436 ff., 1838 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] u. Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

²⁾ Vergl. W. J. Pope u. Peachey, Journ. chem. Soc. 77, 1127 [1899]; Pope und Harwey, ibid. 79, 828 [1901] und E. Wedekind, Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 [1903].