

Die Abweichungen der angegebenen Temperaturen von den absoluten betragen $\pm 5^{\circ}$. Die in Klammern gesetzten Temperaturen geben die Grenztemperaturen an, welche wir bei rascherem Sieden erhalten haben. Der Siedepunkt des Lithiums war nicht zu bestimmen, da, entgegen den bisherigen Angaben, selbst die Hitze eines Gasofens mit Gas- und Luft-Vorwärmung nicht ausreichte, dessen Verdampfung herbeizuführen. Bei etwa 1400° war etwa die Hälfte des angewandten Metalls in der Retorte unverändert geblieben, der Rest dagegen in Hydrür oder Nitrid verwandelt worden. Wir steigerten die Temperatur schliesslich so weit, dass die schmiedeeiserne Retorte schmolz, ohne dadurch ein Verdampfen des Lithiums erreichen zu können; es dürfte daher dessen Siedetemperatur jedenfalls erst oberhalb 1400° zu suchen sein.

Trägt man in ein Coordinatensystem die Atomgewichte der Alkalimetalle als Abscissen, ihre Siedepunkte als Ordinaten ein, so erhält man eine Curve, welche von Cäsium über Rubidium langsam zum Kalium ansteigt, dann etwas steiler zum Natrium und von hier sehr steil zum Lithium. Die Curve ist ihrem allgemeinen Verlauf nach der Schmelzpunktcurve dieser Metalle ganz ähnlich, erlaubt aber nicht, die Siedetemperaturen durch eine einfache mathematische Formel als Function des Atomgewichtes darzustellen.

617. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. October 1905: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

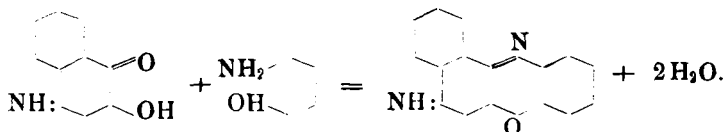
In der zweiten Mittheilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass die von A. Fries²⁾ gefundene Bildungsweise des dem Meldola-Blau entsprechenden Phenanthrenfarbstoffs der Azoxoniumreihe als besonderer Fall einer Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit betrachtet werden kann, welche in der Azoniumreihe ihr Analogon in der von O. N. Witt³⁾ entdeckten allgemeinen Bildungsweise von Azoniumkörpern aus *o*-Diketonen und Monoalkyl-*o*-diaminen findet. Diese Betrachtungsweise eröffnet der synthetischen Forschung auf dem Gebiet des vierwerthigen basischen Sauerstoffs neue Ausblicke.

Insbesondere erscheint eine vor längerer Zeit aufgefundene Synthese von Oxazinfarbstoffen⁴⁾, welche auf der Condensation von Oxochinonen mit *o*-Aminophenolen beruht, in ganz neuem Lichte.

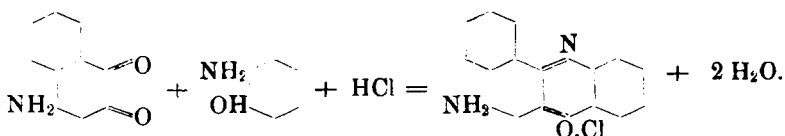
¹⁾ Diese Berichte 38, 2952 [1905]. ²⁾ D. R.-P. 130743.

³⁾ Diese Berichte 20, 1183 [1887]. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 2375 [1893].

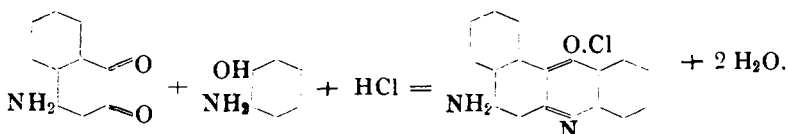
So ist beispielsweise die Condensation von dem damals¹⁾ als Oxynaphtochinonimid aufgefassten Körper mit *o*-Aminophenol früher durch die nachstehende Gleichung interpretirt worden.



Da indessen Oxynaphtochinonimid zu den tautomeren Substanzen gehört und in vielen Beziehungen sich wie 4-Amino-1.2-naphtochinon verhält, so kann man die Gleichung unter Hinzunahme eines Säuremoleküls auch so schreiben:

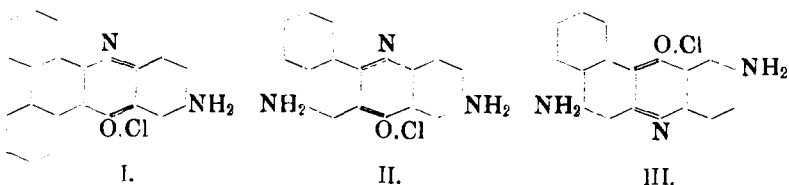


So aufgefasst, fällt diese Condensation unter die erwähnte allgemeine Bildungsweise, und man kann dann weiter schliessen, dass auch Acetamino- β -naphtochinon, welches keine tautomere Natur hat, sich mit *o*-Amino-phenolen zu Azoxoniumkörpern vereinigen wird. Die neue Betrachtungsweise lässt indessen noch einen anderen Verlauf der Condensation voraussehen, welcher in der folgenden Gleichung seinen Ausdruck findet.



Gemeinsam mit Hrn. Otto Nydegger habe ich zunächst eine Versuchsreihe mit dem Oxy-*p*-phenylendiamin ($\text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{OH} = 1 : 4 : 2$) durchzuführen begonnen und dieses *o*-Aminophenol-Derivat mit einigen *o*-Chinonen condensirt.

Mit Phenanthrenchinon entsteht dabei in allerdings wenig glatter Reaction ein violetter Farbstoff, welchem nur die Formel I zukommen

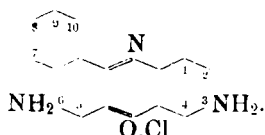


¹⁾ Diese Berichte 28, 355 [1895].

kann. Mit 4-Amino-1.2-naphtochinon bildet sich bedeutend glatter ein blauvioletter Farbstoff (F. II), welcher als der Stammkörper des Nilblaus¹⁾, des Neumethylenblaus G. G.²⁾, der Cyanamine³⁾ und wohl auch noch weiterer, blauer, im Handel erschienener Oxazinfarbstoffe von bisher nicht allgemein bekannter Constitution aufzufassen ist. Neben demselben entsteht eine schwarze, unlösliche Substanz, welche wahrscheinlich in Folge secundärer Zersetzung aus dem primär gleichzeitig gebildeten Isomeren (F. III) hervorgeht. Mit 4-Anilino- β -naphtochinon entsteht ein grünblaues Phenylderivat des Vorigen.

Experimenteller Theil.

Chlorid des 3.6-Diamino-
naphto-phenazoniums,



11.4 g Diaminophenoldichlorhydrat (Darstellung⁴⁾) und 10 g 4-Amino-1.2-naphtochinon⁵⁾, beide fein gepulvert, wurden mit 200 ccm Alkohol während 9 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich alsbald dunkelblau und fluorescirt roth. Nach dem Erkalten wird mit dem gleichen Volum stark verdünnter Salzsäure vermischt, nach 12 Stunden abgesaugt, mit sehr verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag, welcher die Hauptmenge des Farbstoffs als in kaltem Wasser wenig lösliches Chlorid enthält, wird wiederholt mit siedendem Wasser unter Zusatz je eines Tropfens Salzsäure ausgezogen und die vereinigten Extracte mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wird noch 2—3 Mal in gleicher Weise behandelt, wobei anfangs in beträchtlicher Menge eine schwarze, unlösliche Substanz auf dem Filter zurückbleibt, und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der prächtig roth fluorescirenden, filtrirten und dann eingeeengten alkoholischen Lösung krystallisirt schliesslich reines Chlorid in feinen, metallgrünen Nadelchen, welche Krystallwasser enthalten und dasselbe bei 130° vollkommen abgeben.

Die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes ergab:

$C_{16}H_{12}N_2OCl$. Ber. C 64.54, H 4.03, N 14.12.

Gef. » 64.01, » 4.14, » 13.74.

In kaltem Wasser löst sich das Chlorid ziemlich wenig, weit leichter in heissem mit violetter Farbe und dunkelrother Fluorescenz.

¹⁾ D. R.-P. 45268. Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik.

²⁾ L. Cassella & Co. D. R.-P. 54658 (M. Hoffmann u. A. Weinberg).

³⁾ R. Nietzki, Organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 197.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 2098 [1897].

⁵⁾ Diese Berichte 27, 3340 [1894], Anmerkung.

Die alkoholische Lösung ist blau mit sehr starker rother Fluorescenz. Die rothbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser zunächst gelb, welche Farbe erst nach sehr starkem Verdünnen und theilweisem Neutralisiren der Säure in violett umschlägt. Die rothbraune Farbe entspricht dem dreisäurigen Salz, die gelbe demjenigen zweisäurigen, in welchem neben dem Oxonium-Sauerstoff noch die im Benzolkern befindliche Aminogruppe abgesättigt ist, und endlich die violette dem einsäurigen Oxoniumsalz mit freien Aminogruppen. Die Thatsachen, auf welche sich diese Anschauung gründet, werden bei anderer Gelegenheit discutirt werden.

Tannirte Baumwolle wird durch die wässrige Lösung dieses einfachsten Nilblaus schön blauviolett gefärbt. Die Färbung ist gut seifenecht und mässig lichteht. Der Ton ist deutlich röther als derjenige des Tanninlacks von Lauth'schem Violett.

Die aus Phenanthrenchinon und Anilino- β -naphthochinon erhaltenen Farbstoffe werden später beschrieben werden.

Genf. 12. October 1905. Universitätslaboratorium.

618. Emil Fischer und Karl Raske:

Verwandlung der β -Vinyl-acrylsäure in Diamino-valeriansäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

Aehnlich der Sorbinsäure¹⁾ nimmt ihr niederes Homologe, die β -Vinylacrylsäure, bei höherer Temperatur 2 Mol. Ammoniak auf, und es entsteht eine stark alkalische Aminosäure, die nach Bildung, Eigenschaften und Analyse des Pikrats eine Diaminovaleriansäure ist. Von dem gleich zusammengesetzten inactiven Ornithin scheint die Verbindung verschieden zu sein, denn wir haben die für jenes charakteristische Dibenzoylverbindung nicht erhalten können. Andererseits müssen wir bemerken, dass die Einheitlichkeit des von uns erhaltenen neuen Körpers nicht gewährleistet ist, und dass ein etwaiger Gehalt an Ornithin sich der Beobachtung hätte entziehen können.

Bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck liefert die Diaminosäure gerade so wie das Homologe aus der Sorbinsäure unter Abspaltung von Ammoniak ein krystallinisches Product von der Formel C_5H_7NO , das wir als das Anhydrid einer Aminopentensäure betrachten. Leider war die Ausbeute so schlecht, dass wir nicht

¹⁾ Diese Berichte 37, 2357 [1904].