

Im letzten Jahre haben nun Paul Ehrlich und C. A. Herter¹⁾ gefunden, dass die Neigung des naphtochinonsulfonsauren Natriums, sich unter Abgabe des Schwefelsäurerestes zu condensiren, noch eine viel grössere ist, als man bisher annahm; sie fanden bei Versuchen, welche zu biologischen Zwecken angestellt wurden, eine grosse Reihe neuer Farbenreactionen dieser Säure, welche sich mit derselben Leichtigkeit vollzogen, wie die Condensation mit primären Aminen. Die Zahl der reactionsfähigen Substanzen wurde vor kurzem durch ausführliche Untersuchungen C. A. Herter's noch erheblich vermehrt²⁾.

Von den zahlreichen Substanzen, die nach diesen Arbeiten charakteristische Farbreactionen mit naphtochinonsulfonsaurem Natrium geben, seien hier zunächst diejenigen genannt, deren Reactionsfähigkeit sich auf eine »saure« Methylen- oder Methyl-Gruppe zurückführen lässt. So treten in Sodalösung folgende Färbungen auf: Nitromethan tiefviolett, Trinitrotoluol braunroth, Brenztraubensäureester blaugrün, Acetylaceton braunroth, Acetessigester orangeroth, Cyanacetamid tiefrothviolett, Phenylpyrazolon grünblau, Methylphenylpyrazolon blaugrün, Rhodaninsäure tiefblauviolett u. s. w. Von anderen Substanzen seien hier nur die folgenden erwähnt: Resorcin violett, Phloroglucin braunviolett, Pyrrol purpurnviolett, Piperidin scharlachroth, Piperazin roth etc. Im übrigen sei auf die interessanten Untersuchungen Herter's hingewiesen. Ausser diesen Körpern geben noch eine ganze Reihe physiologisch wichtiger Verbindungen intensive Reactionen, so dass diese von Ehrlich und Herter aufgefundene Reaction berufen sein dürfte, in der Biologie eine grosse Rolle zu spielen, da sie bei der Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, gestattet, unter bestimmten Bedingungen im Thierkörper als Reagens zu dienen.

Im Einverständniss mit den HHrn. Ehrlich und Herter haben wir begonnen, die chemische Natur einiger nach dieser Reaction entstandener Substanzen genauer zu untersuchen und geben im Nachstehenden unsere bisherigen Resultate wieder, denen weitere Mittheilungen folgen sollen.

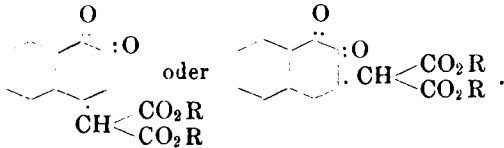
Wir haben zunächst die Reaction zwischen der Naphtochinonsulfonsäure und »sauren« Methylenverbindungen studirt. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction unter Eliminirung des Sulfonsäurerestes und Eintritt des organischen Restes an dessen Stelle in den Naphtalinkern, sich vollziehen würde. Diese Vermuthung, die schon von Ehrlich und Herter ausgesprochen wurde, hat sich denn auch bestätigt. Bei Anwendung eines Mol.-Gew. naphtochinonsulfonsauren Natriums, 1 Mol.-Gew. der Methylenverbindung

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 41, 379 [1904].

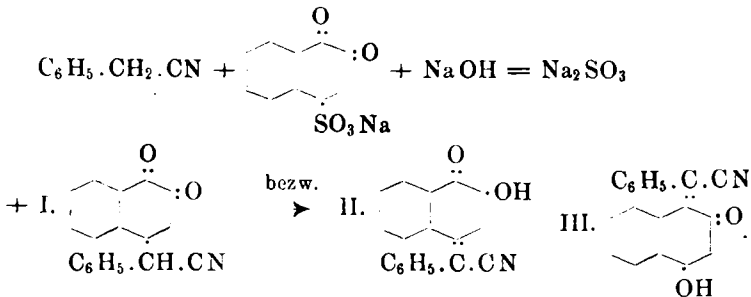
²⁾ Journ. of experim. Medicine 7, No. I (Febr. 1905).

und 1 Mol.-Gew. Alkali erhält man glatt 1 Mol.-Gew. Natriumsulfit und 1 Mol.-Gew. des Condensationsproductes.

Die Bildung intensiv gefärbter Substanzen aus Methylenverbindungen und Naphtochinonderivaten hat bereits C. Liebermann¹⁾ vor einigen Jahren festgestellt. Er erhielt z. B. aus Natriummalonsäureester und Halogenderivaten der Naphtochinone sehr lebhaft gefärbte Substanzen, deren alkalische Lösung aber recht empfindlich ist. Auch aus Naphtochinon selbst und Malonsäureester erhielt er in alkalisch-alkoholischer Lösung insbesondere bei Luftzufuhr ein Condensationsproduct, dem er folgende Formel zuschreibt:



Ganz analog zusammengesetzte Verbindungen erhalten auch wir, nur vollzieht sich bei unseren Versuchen die Umsetzung glatter, da das Natriumsalz der Säure in Wasser leicht löslich ist. Bei der Formulierung des Reactionsproductes werden wir die parachinoide Formel anwenden, da uns diese den Eigenschaften der Substanzen mehr zu entsprechen scheint. (Die zweite der beiden obigen Formeln halten wir für sehr unwahrscheinlich.) Demnach lässt sich z. B. die Reaction zwischen naphtochinonsulfonsaurem Natrium und Benzylcyanid durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die chemischen Eigenschaften entsprechen vollkommen dieser Formel; die Substanz bildet mit Alkalien Salze, giebt ein Monophenylhydrazon, einen Monoalkyläther, sie lässt sich zu einem Hydrochinon reduciren u. s. w.

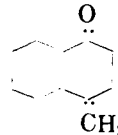
¹⁾ Diese Berichte 31, 2906 [1898]; 32, 260, 916 etc. [1899].

Gegen die Formel I scheint uns die Thatsache zu sprechen, dass unsere Substanzen Beizen¹⁾ anzufärben vermögen. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen, die Möhlau und Steimmig²⁾ vor kurzem veröffentlicht haben, wonach nur eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Chromophor vorhanden zu sein braucht, um Beizfärbung hervorzurufen, während Orthochinone der Formel I als Beizfarbstoffe wohl nicht bekannt sind.

Gegen die an und für sich nicht ausgeschlossene Formel III, bei der der Sulfonsäurerest durch Hydroxyl und eins der Ketonsauerstoffatome durch den Methylenrest ersetzt worden ist, spricht die Bildung von Azinen bei der Condensation mit *o*-Phenylendiaminen (cf. den experimentellen Theil), welche sich bei einer solchen Formulierung nicht erklären lassen würde.

Von anderen Methylenverbindungen haben wir bisher *p*-Nitrobenzylecyanid, Malonsäureester, Cyanessigsäureester und Malonitril zur Reaction gebracht. Ueber weitere Condensationen hoffen wir demnächst berichten zu können.

Die Nomenclatur der erhaltenen Verbindungen ist derart ge-

wählt, dass als Grundsubstanz die hypothetische Form  genommen wurde und dieser der Name »1,4-Naphtochinon-4-methid« gegeben wurde.

Die Leichtigkeit, mit der sich die Ehrlich-Herter'sche Reaction bei »sauren Methylenverbindungen« vollzieht, erlaubt es, Verbindungen dieser Körperklasse bequem und schnell in charakteristische, schwer lösliche Substanzen überzuführen. Man kann durch sie Vertreter dieser Gruppe mindestens ebenso glatt in wohldefinirbare Producte überführen, wie mittels der Diazoniumverbindungen, sodass wir zum Nachweis derartiger Verbindungen jetzt folgende Condensationsreactionen besitzen:

1. Einwirkung von salpetriger Säure und Bildung von Oximen der entsprechenden Ketone: $R.C(:N.OH).R'$.
2. Einwirkung von Diazoniumverbindungen und Bildung von Azokörpern $R.CH(N:N.C_6H_5).R'$ resp. Hydrazonen $R.C(:N.NH.C_6H_5).R'$.
3. Einwirkung von Aldehyden und Bildung von z. B. Benzylidenverbindungen.

¹⁾ Insbesondere Cer-, Thorium-, Zirkon-, Yttrium-, Wismuth-Beizen. Näheres wird an anderer Stelle mitgetheilt werden.

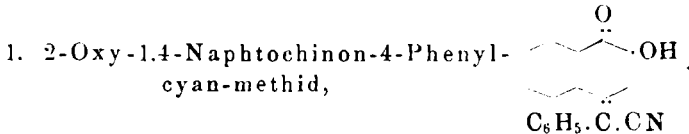
²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 3, 358 [1904].

4. Einwirkung aromatischer Nitroverbindungen unter Bildung von Azomethinen (Ehrlich-Sachs): $R.C[:N.C_6H_4.N(CH_3)_2].R'$.

5. Condensationen mit Naphtochinonsulfonsäure unter Bildung von Naphtochinon-methiden.

Experimenteller Theil.

A. 1.2-Naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium und Benzylcyanid.



2.6 g 1.2-naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.2 g Benzylcyanid in 50 ccm Alkohol in der Hitze vermischt. Der letzteren Lösung hat man kurz zuvor 1 Mol.-Gewicht Natronlauge zugesetzt. Beim Umschütteln entsteht rasch eine dunkelviolette Färbung. Man lässt abkühlen und versetzt mit 1 Mol.-Gewicht verdünnter Schwefelsäure, wodurch sofort ein hellgelber Niederschlag entsteht, während sich ein Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar macht.

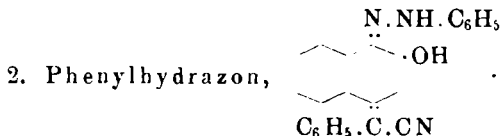
Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 201° schmelzen und sich auch in Aether, Essigester und Benzol in der Wärme leicht lösen, in Aceton und Chloroform aber schon in der Kälte leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt 2.4 g.

Giebt in Alkohol mit Natronlauge eine schön rothe Färbung, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelviolett.

0.1004 g Sbst.: 0.2986 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.2022 g Sbst.: 8.8 ccm N (19° , 749 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$. Ber. C 79.09, H 4.05, N 5.14.

Gef. » 78.94, » 4.16, » 5.02.

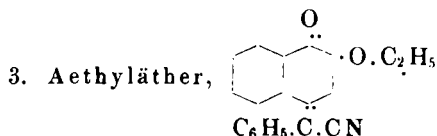


Aequimolekulare Mengen des eben beschriebenen Condensationsproductes und Phenylhydrazin werden in Eisessiglösung $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich kirschrothe Schüppchen ab, die sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren lassen. Sie sind in Alkohol und Aether schwer löslich, lösen sich

aber in der Hitze in Eisessig, Benzol und Aceton ziemlich leicht, in Essigester und Petroläther dagegen sehr schwer, während sie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 250°. Ausbeute quantitativ. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelkirschroth, in Alkali orangegelb.

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber. C 79.29, H 4.70, N 11.59.

Gef. » 79.05, » 4.71, » 11.50.



2.7 g des Methids werden in alkoholischer Lösung mit 1.2 g Natronlauge und etwas mehr als der berechneten Menge Aethyljodid am Rückflusskühler 8—10 Stunden gekocht; dabei wird die anfangs dunkelkirschrothe Lösung allmählich hellroth. Beim Stehen über Nacht scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Abfiltriren aus Alkohol umkrystallisirt werden und dann gelbe Stäbchen vom Schmp. 163—165° bilden. Sie sind in der Kälte leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Petroläther.

0.1162 g Sbst.: 0.3305 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.71, H 5.02, N 4.66.

Gef. » 79.68, » 5.04, » 4.91.

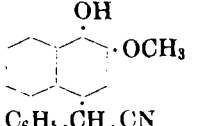
4. Methyläther, $C_{10}H_9O(OCH_3):C(CN).C_6H_5$.

1 g des Methids wird fein gepulvert und in 5 ccm Dimethylsulfat aufgelöst. Man versetzt alsdann in der Kälte unter dem Abzug mit 1 ccm 10-fach normaler Natronlauge und schüttelt kräftig durch, bis die nach Zugabe der Natronlauge aufgetretene Rothfärbung wieder in gelb zurückgegangen ist. Dann verdünnt man mit etwas Wasser und setzt wiederholt Natronlauge hinzu, bis beim Hinzufügen des Alkalis keine Rothfärbung mehr auftritt. Die sich nach dem Vertreiben des Dimethylsulfats abscheidende gelbe Masse wird aus Eisessig, Aceton oder Essigester umkrystallisirt. Man erhält so kleine, gelbe Nadelchen, die bei 190° schmelzen und ausser in den drei genannten Mitteln auch in Alkohol und Benzol in der Wärme gut löslich sind. während sie sich in Aether und Ligroin schwer lösen, aber von Chloroform schon in der Kälte leicht aufgenommen werden.

0.1218 g Sbst.: 0.3533 g CO_2 , 0.0525 g H_2O .

$C_{19}H_{13}O_2N$. Ber. C 79.41, H 4.56.

Gef. » 79.11, » 4.82.

4a. Reduction des Methyläthers,  .
 2-Methoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtol-(1), $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$

1.4 g Methyläther werden in Eisessiglösung mit Zinkstaub am Rückflusskühler solange gekocht, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man erhält dann durch Abkühlen und Umkrystallisiren aus Eisessig 0.8 g weisser, sternförmiger Nadeln oder kleine Prismen, die bei 195° schmelzen. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, in der Wärme auch in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether, schwer löslich in Petroläther. Löslich in Natronlauge. Diese Lösung färbt sich beim Erwärmen orange, unter Abscheidung eines gelben Körpers. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe Farbeureaction.

0.1454 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 7.8 cem N (19°, 744 mm).

C₁₉H₁₅O₂N. Ber. C 78.86, H 5.22, N 4.85.
 Gef. » 78.78, » 5.41, » 4.95.

4b. 2-Methoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtol-(1)-acetat,
 $C_{10}H_5(O \cdot COCH_3)(OCH_3)CH(CN) \cdot C_6H_5$.

1 g des auf S. 3690 beschriebenen Methyläthers wird in Eisessig gelöst, 10 g Essigsäureanhydrid, 2 g Natriumacetat hinzugegeben und dann mit etwas Zinkstaub ½ Std. am Rückflusskühler erhitzt; hierbei verschwindet die anfangs gelbe Farbe der Lösung. Man filtrirt alsdann in die vierfache Menge Wasser, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt, welcher aus Alkohol in Form kleiner, bei 167—168° schmelzender Prismen erhalten werden kann. Auf Grund der Analyse ist Reduction und gleichzeitige Acetylirung eingetreten.

Leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Aether, unlöslich in Petroläther.

0.1944 g Sbst.: 0.5408 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

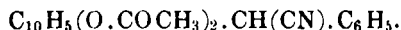
C₂₁H₁₇O₃N. Ber. C 76.11, H 5.17.
 Gef. » 75.87, » 5.39.

Reduction des Oxy-naphtochinon-phenylcyanmethids.

Die directe Reduction des genannten Körpers bot besonders bei der Isolirung des Reductionsproductes wegen seiner leichten Oxydirbarkeit Schwierigkeiten. In Folge dessen reducirten wir zunächst in Gegenwart von acetylirenden Substanzen, um das Diacetylderivat zu

erhalten und dann dieses durch geeignete Verseifung zum Hydrochinonderivat zu verarbeiten.

5. 1.2-Bisacetoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtalin,



1 g des Naphtochinonderivates wird in 30 ccm Eisessig unter Zugabe von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat gelöst und am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Std. unter portionsweisem Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Dann wird durch ein Filter warm in das vierfache Volumen Wasser gegossen. Beim Schütteln bildet sich dann eine schwammartige Masse, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Farblose, kleine Prismen vom Schmp. 153—155°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, in der Kälte in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Ausbeute 0.8 g.

0.1774 g Sbst.: 0.4768 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.2338 g Sbst.: 7.8 ccm N (21°, 752 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 73.51, H 4.77, N 3.91.

Gef. » 73.30, » 4.95, » 3.90.

6. 4-Cyanobenzyl-Naphtohydrochinon-(1.2),



Unter den gewöhnlichen Bedingungen gelang die Verseifung des eben beschriebenen Productes nicht, da bei Berührung mit Natronlauge gleichzeitig mit der Verseifung Oxydation statt hatte. Deshalb wurde wie folgt unter Luftabschluss verfahren.

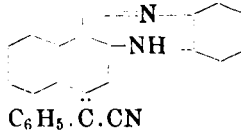
1 Mol.-Gew. der Diacetylverbindung wird in Alkohol gelöst und in einem Erlenmeyer-Kolben im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt. Nach der Verdrängung der Luft lässt man allmählich 2 Mol. Natronlauge zufließen und erhitzt noch eine halbe Stunde. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rötlich und lässt beim Erkalten das Hydrochinon ausfallen. Schmale Täfelchen aus Alkohol, bei rascher Abkühlung rhomboëdrische Würfel. Schmp. 235°. Färbt sich nach einigen Wochen braun. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, in kaltem Aceton und Essigester, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Ausbeute aus 3.4 g Diacetylverbindung 2.2 g.

0.1755 g Sbst.: 0.5040 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.2068 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 78.52, H 4.76, N 5.10.

Gef. » 78.32, » 5.04, » 4.95.

7. Condensation des Oxynaphtochinon-phenylcyan-
methids mit *o*-Phenylendiamin,



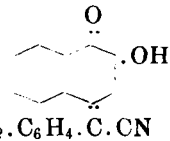
Aequimolekulare Mengen des Naphtochinonderivates und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden in Alkohol unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Die anfänglich dunkelrothe Flüssigkeit lässt Chlornatrium ausfallen, das abfiltrirt wird, und giebt beim Versetzen mit Wasser einen ziemlich hell gefärbten Niederschlag, der am besten aus Eisessig umkrystallisirt wird. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 228°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelbordeaux, in alkoholischem Alkali grün.

0.1484 g Sbst.: 0.4530 g CO_2 , 0.0620 g H_2O . — 0.1714 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 757.8 mm).

$C_{24}H_{15}N_3$. Ber. C 83.43, H 4.38, N 12.19.
Gef. » 83.25, » 4.67, » 12.42.

B. 1.2-Naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium
und 4-Nitrobenzyleyanid.

1. 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-*p*-Nitrophenyl-
cyan-methid,



Aus 1.3 g der Sulfonsäure in 25 ccm heissem Wasser, 0.8 g *p*-Nitrobenzyleyanid in 30 ccm Alkohol und $\frac{1}{2}$ ccm 10-fach *n*-Natronlauge in der Hitze. Es entsteht eine dunkelviolette, ausserordentlich intensive Färbung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt sofort ein gelbgrüner Niederschlag aus, der aus Eisessig sich umkrystallisiren lässt und dann ein gelbes Pulver von elektrischen Eigenschaften bildet. Schmp. 220°, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Petroläther, leicht in kaltem Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol. Ansbeute 1.6 g. Lösung in concentrirter Schwefelsäure tief orangeroth, in Alkali permanganatfarben.

0.5854 g Sbst.: 0.4608 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1664 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 67.91, H 3.16, N 8.82.
Gef. » 67.78, » 3.30, » 8.51.

2. Methyläther, $C_{19}H_{11}O(OCH_3)_2 : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die Methylierung wurde bei der eben beschriebenen Substanz in acetonischer Lösung durch Dimethylsulfat und Natronlauge vorge-

nommen und zwar wurden abwechselnd zu der mässig warmen Lösung unter Turbiniren Dimethylsulfat und Lauge gegeben, bis ein weiterer Zusatz von Alkali keine violette Farbe mehr hervorrief. Nach der Zerstörung des Alkylierungsmittels durch Wasser wurden gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig Stäbchen oder Nadeln bildeten. Schmp. 243°. Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, in kaltem Essigester Aceton und Chloroform.

0.1228 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 747 mm).

C₁₉H₁₂N₄O₂. Ber. C 68.65, H 3.64, N 8.45.

Gef. » 68.40, » 3.80, » 8.50.

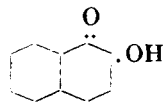
Bei der Condensation dieser Substanz mit *o*-Phenylendiamin entsteht eine der auf Seite 3693 beschriebenen entsprechende Verbindung vom Schmp. 212—214°. Grüngelbe Stäbchen aus Eisessig. Löslich in alkoholischem Alkali mit blauer Farbe.

0.1476 g Sbst.: 0.3988 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.2287 g Sbst.: 28.6 ccm N (23°, 743 mm).

C₂₁H₁₄O₂N₄. Ber. C 73.81, H 3.51, N 14.39.

Gef. » 73.69, » 3.71, » 14.14.

C. Naphtochinon-4-sulfonsäure und Malonsäureester: 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Dicarboxäthylmethid,



H₅C₂O₂C.C.C.O₂C₂H₅

Aus 2.6 g Sulfonsäure in 50 ccm Wasser, 1.6 g Malonsäureester in 30 ccm Alkohol und 1 ccm Natronlauge in der Wärme. Es entsteht eine kirschrothe Färbung und beim Ansäuern fallen gelbe Krystalle aus. Dicke, gelbe Stäbchen aus Essigsäure. Schmp. 110—112° (Liebermann, diese Berichte 32, 264 [1899]: 107—108°). Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangeroth.

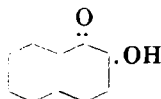
0.1234 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.54, H 5.10.

Gef. » 64.29, » 5.27.

D) Naphtochinon-4-sulfonsäure und Cyan-essigsäure-äthylester.

1) 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Cyan-carboxäthyl-methid,



CN.C.C.O₂C₂H₅.

Darstellung wie bei den vorangehenden Substanzen. Die Flüssigkeit nimmt bei der Condensation eine tief violette Farbe an. Aus

Alkohol gelbe Stäbchen vom Schmp. 130°, die sich auch in Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigester lösen, in Aether schwer löslich sind und von Petroläther nicht aufgenommen werden. Lösung in concentrirter Schwefelsäure rothgelb.

0.0894 g Sbst.: 0.2194 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.2630 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.89, H 4.11, N 5.21.

Gef. » 66.93, » 4.34, » 5.43.

2. Oxim, C₁₀H₅(:N.OH)(OH):C(CN).CO₂C₂H₅.

Aus dem vorangehenden Körper durch einstündiges Kochen mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in Alkohol. Die anfangs tiefviolette Farbe geht dabei in roth über. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte fällt ein gelbrother Niederschlag aus. Aus Essigsäure braungelbe, verzweigte Stäbchen, die bei 236° schmelzen, sich in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, in kaltem Aceton, Essigester lösen, in Chloroform und Benzol schwer löslich sind und von Petroläther nicht aufgenommen werden. Sehr schwer mit gelber Farbe löslich in heissem Wasser, wird durch Eisenchlorid braun. Leicht löslich in Alkali, braungelb. Aus 1.4 g wurden 1.2 g Oxim erhalten. Ist ein Beizenfarbstoff.

0.1676 g Sbst.: 0.3881 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 741 mm).

C₁₅H₁₂O₄N₂. Ber. C 63.36, H 4.25, N 9.88.

Gef. » 63.15, » 4.19, » 9.69.

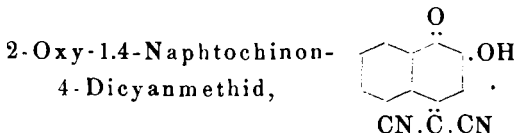
Bei der Condensation der unter D1 beschriebenen Verbindung mit *o*-Phenylendiamin wurde eine bei 156—159° schmelzende Substanz, die in der Constitution der auf S. 3693 beschriebenen entspricht, erhalten; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester löslich und krystallisirt aus Essigsäure in kleinen, gelben Büscheln.

0.1464 g Sbst.: 0.3962 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 744 mm).

C₂₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 73.86, H 4.43, N 12.34.

Gef. » 73.81, » 4.67, » 12.52.

E. Naphtochinon-4-sulfosäure und Malonitril.



Bei der Condensation von 2.6 g Sulfosäure in 50 ccm Wasser mit 0.66 g Malonitril in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von Alkali nimmt

die Lösung eine intensiv violette Farbe an. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag. Aus Alkohol rein gelbe Nadelchen vom Schmp. 213°. Leicht löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther, sonst ziemlich löslich. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkel rothgelb. Ausbeute 1 g.

0.1042 g Sbst.: 0.2750 g CO₂. 0.0267 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 15 ccn N (19°, 753 mm).

C₁₃H₆O₂N₂. Ber. C 70.22, H 2.72, N 12.64.

Gef. » 70.34, » 2.86, » 12.90.

834. R. F. Weinland und Karl Schmid: Bemerkung zu unserer Mittheilung über eine Darstellungsweise von Halogenalkylen¹⁾.

(Eingegangen am 19. October 1905.)

Im Heft 10 dieser Berichte hatten wir mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Dimethyl- oder Diäthyl-Sulfat auf Alkalihalogenide in wässriger Lösung die Halogenalkyle sich leicht darstellen lassen, und fernerhin, dass beim Erhitzen der trocknen Alkalihalogenide mit den Schwefelsäureestern zwar Alkylechloride und Alkylbromide, nicht aber Alkyljodide entstehen. Wie wir nachträglich fanden, hat schon Dumas²⁾ diese letztere Bildungsweise des Chlormethyls, nämlich beim Erhitzen von trockenem Chlornatrium mit Dimethylsulfat, beobachtet. Diese Angabe von Dumas ist nicht im Handbuch von Beilstein enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2327 [1905].

²⁾ Ann. chim. phys. [2] 58, 36 [1835].