

dem Trocknen mit einem harten Gegenstand berührt wurde, und auf deren eingehendere Untersuchung aus diesem Grunde verzichtet werden musste. Blieb das Präparat stehen, oder wurde es bei etwas höherer Temperatur dargestellt, so trat an seine Stelle das bei 79° flüssig werdende *o*-Nitro-acetanilid. — Phenacetin, das in Kohlenstoff-tetrachlorid mit Benzoylnitrat behandelt wurde, ergab die berechnete Menge *o*-Nitro-phenacetin vom Schmp. 101°.

Bristol, University College.

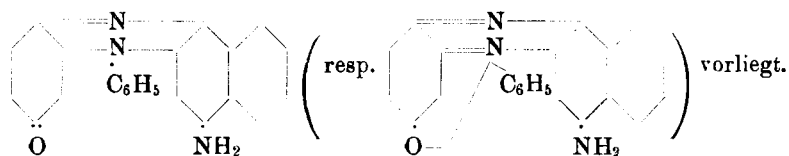
609. O. Fischer und K. Arntz:

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon und Thiorosindon, sowie Bildung von Naphtosafranol aus Isorosindon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Vor einiger Zeit¹⁾ theilten O. Fischer und E. Hepp mit, dass das bisher als Aposafraanonoxim aufgefasste Einwirkungsproduct von Aposafraanon auf Hydroxylamin nunmehr als das gleich zusammengesetzte Aminoaposafranon gedeutet werden muss. Ebenso wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch das Isorosindonoxim kein Oxim, sondern Aminoisosindon sei, da es durch Einwirkung von Ammoniak auf Isorosindon zu erhalten sei. Die Fortsetzung dieser Versuche ergab nun, dass bei diesem letzteren Process das Aminoproduct niemals irgendwie glatt entsteht, einerlei, ob man mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak arbeitet. Wir haben daher auf anderem Wege einwandfrei nachgewiesen, dass thatsächlich symmetrisches Aminoisosindon



Darstellung. Besser, als früher angegeben, verfährt man so:

5 g Isorosindon werden in 100—120 ccm absolutem Alkohol auf 40—50° erhitzt und nach Zugabe von 40 ccm Natronlauge (1:3) mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 25—30 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt, wobei vor dem letzten Zusatz noch etwas Natronlauge zugegeben wird, da der Process nur in stark alkalischer Lösung vollständig verläuft. Die Masse

¹⁾ Diese Berichte 38, 2574 [1905].

wird nach und nach braun, später braungelb und scheidet nach mehrstündigem Stehen das Aminoproduct in grünmetallglänzenden Spiessen ab, die zunächst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen werden, bis letzterer nicht mehr roth, sondern gelb abläuft. Zum Umkrystallisiren eignet sich ausser Pyridin auch ein Gemisch von Benzol-Alkohol. Die Eigenschaften des Körpers sind bereits früher beschrieben ¹⁾.

Die Salze krystallisiren aus alkoholischen Lösungen meist in prachtvollen, metallglänzenden Prismen oder Blättchen. Das salzsaurer Salz bildet grünmetallisch glänzende, im durchfallenden Licht rothe, schmale Blättchen, die in Alkohol ziemlich schwer mit gelbrother Farbe löslich sind. Diese Lösung wird durch Zusatz von viel concentrirter Salzsäure grün.

0.2108 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0816 g AgCl. — 0.1682 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{22}H_{16}N_3OCl$. Ber. Cl 9.5, N 11.2.

Gef. » 9.6, » 11.1.

Acetylamino-isorosindon. 1 Theil Base wurde mit 10 Theilen Acetanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die braune Farbe schlägt bald in roth um. Nach dem Erkalten waren stahlblaue, glänzende Blättchen abgeschieden, die man nochmals aus Eisessig krystallisirte. Die Substanz löst sich in Alkohol schwer mit ziegelrother Farbe, die durch Salzsäure in gelb umschlägt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich blauviolett.

0.1830 g Sbst.: 0.510 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 76.0, H 4.5, N 11.1.

Gef. » 76.0, » 4.6, » 11.3.

Benzylidenverbindungen des Aminoisosindons. Erhitzt man Benzaldehyd und Aminoisosindon in molekularen Verhältnissen auf dem Wasserbade, so geht Wasser fort, und es bildet sich ein ziegelrothes, krystallinisches Product, das mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung lässt sich aus Chloroform oder Pyridin umkrystallisiren, doch ist dies kaum nöthig. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure violett und wird beim Kochen mit verdünnter Säure in ihre Componenten gespalten.

0.2444 g Sbst.: 0.7321 g CO₂, 0.0981 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 729 mm).

$C_{29}H_{19}N_3O$. Ber. C 81.8, H 4.4, N 9.90.

Gef. » 81.7, » 4.5, » 10.00.

p-Nitrobenzylidenamino-isorosindon. Die Componenten wurden in molekularem Verhältniss in Xylollösung längere Zeit gekocht, dann absoluter Alkohol zugesetzt und noch einige Zeit gekocht. Es schieden sich rothe,

¹⁾ Diese Berichte 33, 1490 [1900].

krystallinische, haarfeine, zu Kugeln vereinigte Nadelchen ab, die (ausser in Pyridin) sich in den bekannteren Lösungsmitteln sehr schwer lösen.

0.1964 g Sbst.: 0.5323 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₂₉H₁₃N₄O₃. Ber. C 73.9, H 3.8.

Gef. » 73.8, » 3.9.

Auch Salicylaldehyd giebt eine schöne, ziegelrothe, krystallinische Verbindung.

Ueberführung des Amino-isorosindons in Isorosindon durch Diazotirung. 1 g Base wurde in 30 ccm 50-procentiger Schwefelsäure gelöst, nach guter Kühlung mit 0.4 g Natriumnitrit versetzt und längere Zeit geschüttelt. Die anfangs dichroitische Lösung (roth mit grünem Ablauf) wird durch das Nirit hellroth, wobei der Dichroismus verschwindet. Die Lösung wurde dann in 70 ccm siedendem Alkohol eingetragen, gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte, dann Wasser zugesetzt und der Alkohol verjagt. Durch Neutralisiren mit Ammoniak wurde die Lösung fuchsinfarben und schied einen dunklen Niederschlag ab, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als Isorosindon erwies (Ausbeute 0.5 g).

0.2312 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 745 mm).

C₂₂H₁₄N₂O. Ber. N 8.7. Gef. N 8.9.

Ueberführung des Amino-isorosindons in Oxy-isorosindon. 2 g Aminoprodukt wurden mit je 10 ccm Eisessig und concentrirter Salzsäure unter Druck 6—8 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der nun gelb gewordene Rohrinhalt war durchsetzt von derben, grün-glänzenden Krystallen des salzsauren Salzes des Oxykörpers, das durch Krystallisation aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, in schönen, metallglänzenden, dunkelrothen Nadeln rein gewonnen wurde. Die Lösung des Salzes in Alkohol ist gelb und wird durch überschüssige Salzsäure intensiv gelbroth. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser stark verdünnt und ganz schwach alkalisch gemacht. Hierdurch geht nur sehr wenig des Oxyisosindons in Lösung; dasselbe muss vielmehr durch wiederholtes Auskochen mit schwach alkalischem Wasser bei Gegenwart von etwas Alkohol behandelt werden, um in Lösung zu gehen; durch überschüssiges Alkali wird es äusserst leicht ausgesalzen. Die braungelbe, alkalische Lösung fluorescirt nicht, wodurch sich dieses Oxyisosindon scharf vom isomeren Oxyrosindon (Naphtosafranol) unterscheidet, dessen rosenrothe, alkalische Lösung bekanntlich prächtig feuerroth fluorescirt. Die durch Essigsäure abgeschiedene Base wurde so in rothen Flocken gewonnen, die, aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt, schöne, bronceglänzende, schmale Blättchen bilden, welche sich in Alkohol oder Benzol mit bräunlichrother Farbe und geringer röthlicher Fluorescenz lösen. Von concentrirter

Schwefelsäure wird die Substanz mit rothvioletter Farbe aufgenommen, die durch Verdünnen mit Wasser durch Roth in Gelb übergeht. Das Oxyisosindon sintert beim Erhitzen gegen 230° zusammen und zerfällt sich gegen 260° unter Ausstossung eines rothen Sublimats.

0.1568 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4470 g CO_2 , 0.061 g H_2O . — 0.2121 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.6072 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.1755 g Sbst.: 12.8 ccm N (18° , 739 mm).

$\text{C}_{22}\text{N}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 78.1, H 4.1, N 8.2.
Gef. » 77.7, 78.0, » 4.3, 4.35, » 8.3.

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des salzsauren Oxyisosindons gegen Säuren. Da sich dieses Salz von dem salzsauren Salze des Naphtosafranols nach der Kehrman'schen Formulirung nur durch die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung im Azinring unterscheidet, sollte man ein leichteres Uebergehen von der einen in die andere isomere Form erwarten. Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck blieb aber das Salz selbst nach 20-stündigem Erhitzen auf 200 — 220° unverändert. Leichter lagert sich das Oxyisosindon in alkalischer Lösung in das isomere Product um, konnte man doch nach 20-stündigem Kochen mit concentrirtem, alkoholischem Kali neben dem Oxyisosindon auch etwas Naphtosafranol nachweisen. Sehr leicht gelingt die Umwandlung durch die Aetherbildung. Behandelt man das Oxyisosindon in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge und Jodmethyl oder Jodäthyl, so entstehen beim längeren Kochen nicht Methyl- resp. Aethyl-Oxyisosindon, sondern die bekannten Aether des Naphtosafranols¹⁾. Der Methyläther wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren in schönen, hochrothen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei ca. 300° lag, während nach O. Fischer und E. Hepp der Naphtosafranolmethyläther bei 308° schmilzt. Ein Vergleich beider Präparate ergab Identität.

0.2102 g Sbst.: 0.6031 g CO_2 , 0.0881 g H_2O . — 0.1783 g Sbst.: 12.6 ccm N (18° , 739 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 78.4, H 4.5, N 7.9.
Gef. » 78.2, » 4.6, » 8.1.

Der entsprechend gewonnene Aethyläther krystallisirte aus Pyridin in grünlich glänzenden, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 269° und erwies sich mit dem Naphtosafranoläther als identisch.

0.1516 g Sbst.: 10.4 ccm N (19° , 743 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.8.

Wir haben es hier also mit einem ähnlichen Uebergang aus der Isorosindonreihe in die Rosindonreihe zu thun, wie früher (l. c.) angegeben.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2484 [1898].

Nachdem nunmehr das früher als Isorosindonoxim beschriebene Product als *symm.* Aminoisosindon erkannt ist, ist es klar, dass auch das *ms-o*-Tolyl-isorosindonoxim¹⁾ thatsächlich als *ms-o*-Tolylaminorosindon zu betrachten ist, da es ja auf vollkommen gleichem Wege wie das Isorosindonoxim (Aminoisosindon) erhalten wurde.

Dann wurde auch nochmals die Einwirkung des Hydroxylamins auf Thiorosindon²⁾ untersucht. Hierbei wurde ein schwefelfreies Product von der Zusammensetzung $C_{22}H_{15}N_3O$ (vgl. l. c.) erhalten, das offenbar identisch ist mit einer ebenso zusammengesetzten Substanz, die früher³⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylnaphtophenazonium-6-sulfosäure dargestellt war. Dasselbe wurde entweder als Rosindon-oxim oder als 6-Oxaminophenylnaphtophenazoniumanhydrid (Kehrmann und Locher) betrachtet. Entscheidende Gründe für die eine oder andere Auffassung sind bisher nicht beigebracht. Es wäre nun möglich gewesen, dass auch dieses Product als Amino-rosindon aufgefasst werden müsste. Dies ist aber nicht der Fall, denn es konnte die fragliche Substanz durch Erhitzen mit Eisessig und concentrirter Salzsäure unter Druck bei 200° quantitativ in Rosindon gespalten werden, während man, falls Aminorosindon vorläge, Oxy-rosindon hätte erhalten müssen. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Thiorosindon verläuft also typisch anders als die auf Isorosindon.

Naphtosafranol (Oxy-rosindon) aus Isorosindon durch Säuren. Wie O. Fischer und E. Hepp⁴⁾ fanden, geht das aus Nitrosophenol und β -Naphtol entstehende Naphtophenoxazon durch Mineralsäuren sehr leicht in Oxynaphtophenoxazon über. Auch das Isorosindon ist dieser Reaction fähig, die daher wohl häufiger bei Chinonfarbstoffen realisirbar sein dürfte⁵⁾. Nur liegt beim Isorosindon die Umwandlungstemperatur viel höher.

1 Theil Isorosindon wurde mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm concentrirter Salzsäure 10–15 Stunden auf 200° erhitzt. Das gelbe Reactionsproduct wurde mit Wasser gekocht, dann schwach alkalisch gemacht und filtrirt; den Rückstand behandelte man nochmals mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 1491 [1900].

²⁾ W. Dilthey, Dissert., Erlangen 1900; diese Berichte 33, 1492 und 3358 [1900].

³⁾ Kehrmann und Locher, diese Berichte 31, 2433 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1810 [1903].

⁵⁾ Auch Aposafraon lässt sich durch 6–7-stündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 170–180° theilweise in Oxy-aposafraon (diese Berichte 28, 2287 [1895]) verwandeln.

heisser, verdünnter Natronlauge und fällte den Oxykörper aus der rosenrothen, prächtig fluorescirenden Lösung mit Essigsäure. Die ausgefallenen rothen Flocken gaben nach dem Umkrystallisiren aus Pyridin schöne, metallglänzende Prismen des Oxyrosindons (Naphtosafuranols).

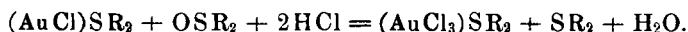
610. F Herrmann: Ueber spaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs.

[Mitth. a. d. Techn.-chem. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 31. October 1906; vorgetr. in der Sitzung am 22. October vom Verf.)

Bei der Herstellung complexer Goldverbindungen aus Aurichlorid und organischen Sulfoxiden war erkannt worden, dass beim Uebergang der höheren Verbindungsstufe des Goldes in die niedrigere, wobei Chlor sich abspaltet, das im Ueberschuss zugesetzte organische Sulfoxid unter Mitwirkung des vorhandenen Wassers in das Sulfoxid verwandelt wird:



Es zeigte sich, dass diese Reaction umkehrbar ist, wenn man die complexe Auroverbindung in einem indifferenten Lösungsmittel bei Gegenwart von Sulfoxid mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt:



Das Sulfoxid verhält sich also dem Chlorwasserstoff gegenüber wie ein Superoxyd¹⁾.

Wie das zunächst benützte Dibenzylsulfoxid verhielt sich auch das auf ganz verschiedenem Wege (durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid) hergestellte Diphenylsulfoxid, $\text{OS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ein quantitativ angestellter Versuch ergab Folgendes: Aus der Chloroformlösung von 5.50 g der Verbindung $(\text{AuCl})\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ und 1.20 g Diphenylsulfoxid wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoff 4.30 g der schwer löslichen intermediären Auriverbindung $(\text{AuCl}_2)\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (berechnet 5.37 g) erhalten. In dem Filtrat war Diphenylsulfoxid nicht mehr nachzuweisen; dieses war in Phenylsulfid verwandelt worden, welches aus Aether als gelbes Oel erhalten wurde²⁾.

Es lag nahe, dieses Verhalten der Sulfoxide gegen die Auroverbindung auch gegen andere leicht oxydirbare Substanzen zu prüfen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2823 [1905]. ²⁾ Daselbst S. 2824.