

hältnisses Indiumbromid zu Silberbromid gewonnenen Resultate wahrscheinlich genauer sein, als die bei den entsprechenden Chlorverbindungen erhaltenen; die Durchschnittswerte der beiden Reihen, 114.88 und 114.86, stimmen jedoch nahezu vollkommen überein. Auf Grund dieser Resultate glaube ich berechtigt zu sein, die Annahme der Zahl

114.9

als Atomgewicht des Indiums zu empfehlen.

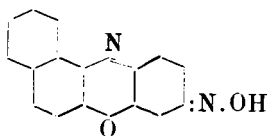
Auch bei dieser Gelegenheit möchte ich Hrn. Prof. L. M. Dennis, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sowie den HHrn. A. W. Browne und W. C. Geer, die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen wertvollen Beistand leisteten, meinen verbindlichsten Dank sagen.

Cornell University, Januar 1907.

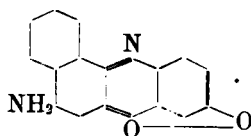
171. F. Kehrman und H. Prager: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Vor längerer Zeit¹⁾ haben Kehrman und de Gottrau nachgewiesen, daß das Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins auf Naphthophenazon, welches von Fischer und Hepp²⁾ für ein Oxim gehalten worden war (Formel I), in Wirklichkeit ein Amino-naphthophenazon (Formel II) ist:



I.



II.

Die genannten Chemiker haben gleichzeitig eine Untersuchung der von Fischer und Hepp beschriebenen vermeintlichen Oxime des Aposafraons und Isorosindons³⁾ begonnen⁴⁾. Nach dem Fortgang von Hrn. de Gottrau habe ich diese Untersuchung gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Prager fortgesetzt.

Inzwischen haben Fischer und Hepp⁵⁾ die Richtigkeit unserer Beobachtungen bestätigt und gefunden, daß der für ein Oxim des

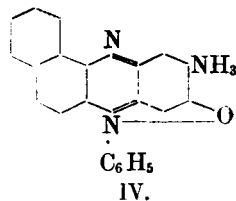
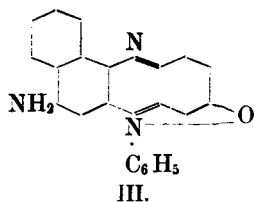
¹⁾ Diese Berichte **38**, 2574 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 1807 [1903].

³⁾ Diese Berichte **33**, 1490 [1900].

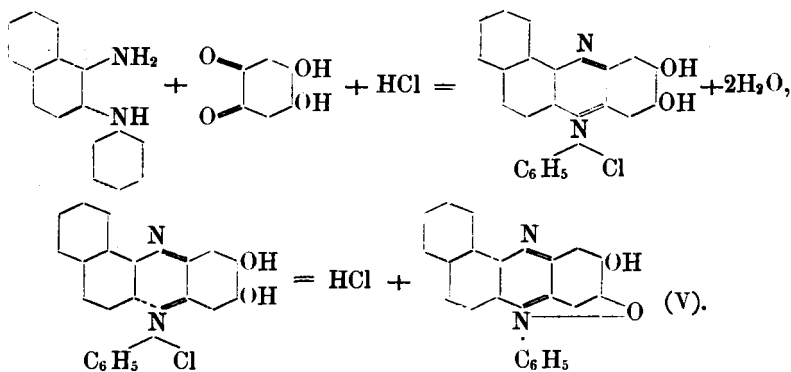
⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2574, Anm. 2 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 3435 [1905].

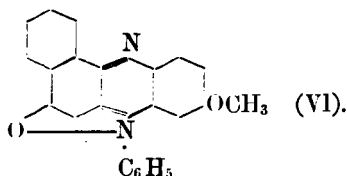
Aposafranons gehaltene Körper ein Amino-aposafranon ist. Ganz kürzlich haben O. Fischer und K. Arntz¹⁾ nun mitgeteilt, daß auch das vermeintliche Oxim des Isorosindons ein Aminoderivat ist, für welches sie die Formel III bewiesen zu haben glauben.



Demgegenüber sind wir zu dem bestimmten Resultat gelangt, daß dieses Amino-isorosindon der Formel IV entspricht, da das daraus erhaltene Oxy-isorosindon identisch ist mit dem Kondensationsprodukt aus symmetrischem Dioxychinon und Phenyl-*o*-naphthylendiamin (Formel V):



Unser Resultat steht im Widerspruch zu der Beobachtung von Fischer und Arntz, daß aus diesem Oxy-isorosindon durch Behandlung mit Aetzkali und Jodäthyl resp. Jodmethyl die Äther des Naphtosafranols (Formel VI) erhalten werden.

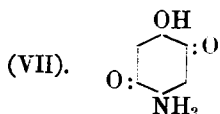


Diese Beobachtung ist sehr auffallend, und ihre Aufklärung bedarf neuer Versuche.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3807 [1906].

Immerhin kann aus den Tatsachen, soweit dieselben sicher festgestellt sind, ein Argument gegen die Anhydridformel der Indone nicht mehr abgeleitet werden¹⁾.

Wir haben ferner das bisher nicht bekannte Amino-oxy-chinon (Formel VII) dargestellt. Über dessen Kondensations-Produkt mit *o*-Diaminen und *o*-Aminophenolen werden wir jedoch später berichten.



Experimenteller Teil.

I. Kondensation von Dioxy-chinon mit Phenyl-naphthylen-diamin-chlorhydrat.

1 g Chinon²⁾, 1.9 g Diaminchlorhydrat³⁾ und 20 ccm Alkohol wurden zusammen kurze Zeit rückfließend zum Sieden erhitzt. Beide Komponenten gehen rasch in Lösung, welche sich orangerot färbt und schon in der Hitze metallgrüne Kryställchen auszuschcheiden beginnt, deren Menge sich auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure während des Abkühlens noch bedeutend vergrößert. Das so in guter Ausbeute erhaltene Chlorhydrat zeigte sich völlig identisch mit einem Produkt, welches wir nach den Angaben von Fischer und Arntz⁴⁾ erhalten haben. Wir haben bei dieser Gelegenheit beobachtet, daß das von genannten Forschern beschriebene Amino-isorosindon gern mit nicht umgewandeltem Isorosindon Mischkrystalle bildet, daß man Letzteres aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol völlig entfernen kann. So gereinigtes Amino-isorosindon bildete prachtvoll metallgrün glänzende, zentimeterlange, spießige Krystalle, welche die von den Entdeckern angegebenen Reaktionen zeigten. Um ganz sicher zu gehen, haben wir den Körper nochmals analysiert und die von Fischer und Hepp⁵⁾ gefundene Zusammensetzung bestätigt gefunden. Fein gepulverte, bei 110° getrocknete Substanz gab die folgenden Zahlen:

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.34, H 4.45, N 12.46.
Gef. » 78.13, » 4.30, » 12.40.

Wir haben dann das Produkt nach den Angaben von Fischer und Arntz in Oxy-isorosindon verwandelt und dieses in Form seines Chlorhydrats wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Der direkte

¹⁾ Vergl. Fischer und Arntz, diese Berichte **39**, 2810 [1906].

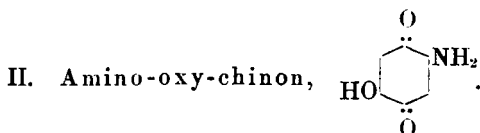
²⁾ Nietzki und Schmidt, diese Berichte **21**, 2374 [1888].

³⁾ Th. Zincke und A. Th. Lawson, diese Berichte **20**, 1170 [1887].

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ l. c.

Vergleich desselben mit dem Chlorhydrat des oben beschriebenen Kondensationsproduktes aus Dioxychinon und Phenyl-naphthylendiamin ergab völlige Identität. Beide lösten sich in englischer Schwefelsäure mit derselben violettroten Farbe; diese ging in beiden Fällen auf Eis-zusatz über rot in goldgelb über, indem sehr schnell ein Sulfat in ziegelroten Kryställchen ausfiel, wobei sich dessen Mutterlauge fast völlig entfärbte. Ferner waren die Lösungsfarben der Base und des Chlorhydrats in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Eisessig usw., in beiden Fällen völlig gleich.



Dieser Körper entsteht ganz glatt, wenn man das von Typke beschriebene Amino-oxy-chinonimid mit der eben ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis es sich gelöst hat, und hierauf mit verdünnter Essigsäure ansäuert. Das sofort ausfallende, chokoladenbraune Krystallpulver wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Geringe Mengen Dioxychinon, welche sich auch bei vorsichtigem Arbeiten bilden, bleiben hierbei in der Mutterlauge zurück. Amino-oxy-chinon zersetzt sich bei ca. 260°. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_6H_5NO_3$. Ber. C 51.80, H 3.60, N 10.07.
Gef. » 51.60, » 3.58, » 9.81.

Englische Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser in rosa übergeht. Erwärmt man diese, das Sulfat enthaltende Lösung, so wird sie unter Übergang in Dioxy-chinon stroh-gelb. In kaltem Wasser ist der Körper so gut wie unlöslich, siedendes löst mit roter Farbe. Verdünnte Alkalien, selbst Ammoncarbonat, lösen ebenfalls mit roter Farbe. Alkohol und Eisessig lösen auch in der Hitze nicht viel mit gelblich-roter Farbe. Durch seine Löslichkeit in kalten, verdünnten Laugen unterscheidet sich der Körper scharf von dem Typkeschen Imid. Mit alkylierten *o*-Diaminen und mit *o*-Amino-phenolen gibt er zum Teil schön krystallisierte Kondensationsprodukte, welche bei anderer Gelegenheit näher beschrieben werden sollen.

Genf, 10. März 1907, Universitätslaboratorium.