

geht, von dem gewöhnlichen in einigen Punkten sich unterscheidet. Es ist sehr viel dunkler gefärbt und ist sehr stark magnetisch, auch wenn sich in ihm kein Oxydul mehr nachweisen läßt.

Seine Zusammensetzung ist $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird es auf ca. 300° erhitzt, so geht es in eine Anhydridform über, die gleichfalls noch magnetisch ist. Diese Eigenschaft verliert sich aber bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Zur Darstellung des magnetischen Sesquioxhydrats behandelt man das Oxyduloxyd unmittelbar nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther. Es färbt sich dann sofort unter heftigster Wärmeentwicklung braun¹⁾. Das spezifische Gewicht des magnetischen Sesquioxhydrats ist 3.58, das des bei 300° getrockneten Sesquioxids 4.35, das des höher erhitzten, nicht mehr magnetischen Oxyds 5.15.

Das Oxyduloxyd, Fe_6O_7 , besitzt noch ein gewisses Interesse dadurch, daß es die Base des natürlich vorkommenden Minerals Lievrit ist. Diesem kommt eine ganz analoge Konstitution zu²⁾, wie dem von mir hergestellten Carbonat, nämlich $(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{OH}) \overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2 \text{Ca}$ ¹⁾ und $(\text{CO}_3)_3 \cdot \overset{\text{III}}{\text{Fe}} \text{O} \cdot \overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2 (\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Oxyduloxyd aus manganfreiem Lievrit von Elba erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem künstlich hergestellten.

Charlottenburg, Anorgan. Laborat. der Techn. Hochschule.

264. F. Kehrman: Über eine neue chinoiden Atomgruppierung, welche in Ontumkörpern vorkommen kann.

(Eingegangen am 12. April 1907.)

Auf der Tagesordnung des letzten Hefts Nr. 5 der Berichte³⁾ ist ein Referat über eine Arbeit von Willstätter und Parnas über 2.6-Naphthochinon angekündigt⁴⁾. Dieser Umstand veranlaßt mich, schon heute auf eine Frage einzugehen, die mich seit längerer Zeit beschäftigt, und welche, bereits durch ältere Beobachtungen angeregt, durch neue auf dem Gebiete der Azonium- und Azoxoniumfarbstoffe aktuell geworden ist.

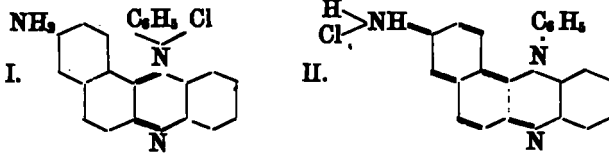
¹⁾ Der quantitative Übergang in die Oxydationsstufe Fe_2O_3 erfordert ziemlich lange Zeit, ca. 4 Wochen, so daß man annehmen kann, daß Oxydationsstufenstufen existieren, obgleich ich bisher solche nicht habe erhalten können.

²⁾ Groth, Tabellar. Übersicht 1898, 119.

³⁾ Ausgegeben am 23. März 1907.

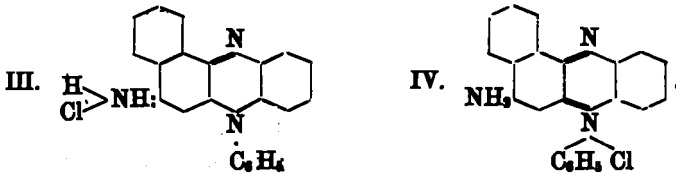
⁴⁾ Inzwischen auf S. 1406 ff. abgedruckt. Red.

In erster Linie ist es mir schon vor längerer Zeit aufgefallen, daß der Azoniumfarbstoff der folgenden Konstitution¹⁾ I, welcher

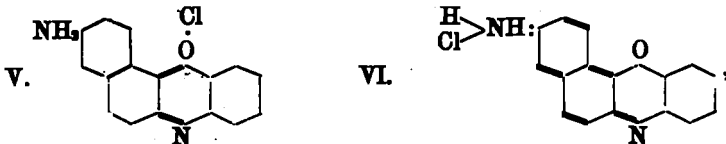


sich vom Iso-naphthophenazonium ableitet, sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von denjenigen seiner Isomeren unterscheidet, welche die Amidogruppe zu keinem der Azin-Stickstoffatome in *p*-Stellung enthalten, und sich vielmehr denjenigen nähert, für welche, vermöge *p*-Stellung der Amidogruppe zum Ringstickstoff, *p*-chinoide Formen denkbar sind. Wie nun ein Blick auf Formel I zeigt, befinden sich die beiden dreiwertigen Stickstoffatome in den Stellungen 2 und 6, und man kann sich die aus Formel II ersichtliche Atomgruppierung vorstellen, welche man bicyclo-*p*-chinoid nennen könnte.

Es tritt also hier diese neue Formel in ähnlicher Weise in Konkurrenz mit der Azoniumformel, wie bisher beispielsweise die von manchen Chemikern verteidigte *p*-Chinonformel des Rosindulins. (Formel III und IV).



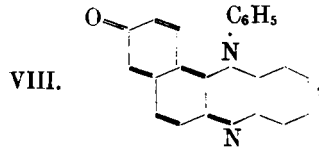
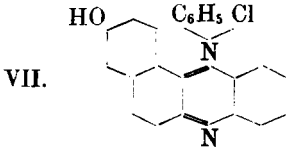
Ganz neuerdings habe ich nun gemeinsam mit Mitarbeitern einige Beobachtungen gemacht, wonach ähnliche Verhältnisse auch in der Gruppe der hydroxylierten Azoniumkörper und fern in der Gruppe der Azoxoniumkörper eine Rolle spielen. Mit Hrn. W. Gresly habe ich den Farbstoff der Formel V dargestellt. Derselbe zeigt Ähnlich-



keit mit Meldolablauf, was damit zusammenfällt, daß für ihn auch die bicyclo-*p*-chinoide Formel VI in Betracht kommt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 927 [1899].

Sodann habe ich mit Hrn. C. Sabo gefunden, daß dem gelb ge-
 ärbten Oxyazoniumfarbstoffe der Formel VII eine intensiv blaue,



ätherlösliche Base entspricht, welche wahrscheinlich bicyclochinoid ist.
 (Formel VIII).

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Über Salze des 7-Oxy-phenyl-iso-naphthophenazoniums.
 (Gemeinsam mit Hrn. C. Sabo.)

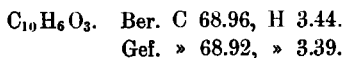


2 g fein gepulvertes, fast reines 2.6-Dioxy-naphthalin wurden
 in der eben ausreichenden Menge verdünnter, mit Eis vermischter
 Natronlauge gelöst, stark mit Eiswasser verdünnt, sofort mit Essig-
 säure angesäuert, 20 g kristallisiertes Natriumacetat hinzugefügt und
 die auf 1 l gebrachte Lösung mit $\frac{1}{5}$ der theoretischen Menge frisch
 diazotiertem Anilinchlorhydrat unter Umrühren vermischt. Nach
 2 Stunden wurde der dunkelrote, flockig-kristallinische Niederschlag
 des Azofarbstoffs abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Ein-
 tragen in die nötige Menge mit Alkohol vermischter salzsaurer Zinn-
 chlorürlösung reduziert. Nachdem Reduktion erfolgt ist, wird der
 Alkohol abdestilliert, der Rückstand abgekühlt, mit dem gleichen Vo-
 lumen rauchender Salzsäure versetzt und nach kurzem Stehen in Eis-
 wasser abgesaugt. Der Niederschlag wird in lauwarmem Wasser ge-
 löst, filtriert, nochmals mit rauchender Salzsäure gefällt, nach 1 Stunde
 abgesaugt und etwas mit 10-prozentiger Salzsäure gewaschen. Er
 besteht aus dem Chlorhydrat des 1-Amino-2.6-dioxy-naph-
 thalins.

Zur Verwandlung in das Chinon löst man das Salz in der eben
 ausreichenden Menge lauwarmem Wasser, filtriert, wenn nötig, und
 versetzt nach Eiskühlung mit schwach überschüssiger, ziemlich konzen-
 triertes, wäßriger Eisenchloridlösung. Die Flüssigkeit färbt sich so-
 gleich dunkelblutrot, wird dann heller, trübt sich und scheidet rasch
 einen ziegelroten, kristallinischen Niederschlag aus, welcher nach
 5 Minuten abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das so er-

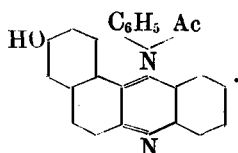
haltene Präparat des Chinons ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Man läßt es bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen. Erhalten wurden aus 2 g Dioxynaphthalin durchschnittlich 1 g davon, welche geringe Mengen eines Dinaphthylderivates enthalten.

Aus Aceton erhielt man ziegelrote Blättchen, welche sich bei ungefähr 165° zersetzen und zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.



Das Chinon löst sich etwas in kaltem Wasser mit goldgelber Farbe. Durch Erwärmen wird diese Lösung zersetzt, ebenso die Lösungen in Alkohol, Äther und Eisessig. Benzol löst nur Spuren. Es ist das zweite der bisher bekannt gewordenen Oxy- β -naphthochinone; das erste ist von Clausius¹⁾ dargestellt und von Nietzki und Knapp²⁾ in reinem Zustande erhalten worden. Letzteres enthält das Hydroxyl in Stelle 7 und ist im Gegensatz zum sehr unbeständigen gelblichroten neuen Isomeren ziemlich beständig und dunkelblutrot gefärbt.

Salze des 7-Oxy-phenyl-
isonaphthophenazoniums,



Zur Darstellung des Chlorids wurden 0.65 g *o*-Aminodiphenylamin-chlorhydrat in 20 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, mit Eis abgekühlt und 0.52 g gepulvertes Chinon unter Umschütteln portionsweise eingetragen. Das Chinon löst sich schnell auf, und die Lösung wird intensiv orangerot. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird mit dem 5-fachen Volum Wasser verdünnt, der flockige Niederschlag, welcher aus dem Kondensationsprodukt des vorhanden gewesenen Dinaphthochinon-Derivates mit dem *o*-Diamin besteht, abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das orangefarbene Filtrat gießt man in eine flache Porzellanschale, läßt den Alkohol abdunsten, filtriert nach 24 Stunden nochmals und sättigt schließlich mit gepulvertem Kochsalz. Der orangerote, feinkristallinische Niederschlag des Chlorids wird abgesaugt, in lauwarmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gelöst, filtriert und mit Salzsäure eben angesäuert. Die eine Hälfte der Lösung schied auf Zusatz einiger Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure das reine Chlorid in metallgrün glänzenden, rotbraunen Nadelchen aus, welche nach kurzem

¹⁾ Diese Berichte **23**, 522 [1890]. ²⁾ Diese Berichte **30**, 1123 [1897].

Stehen in der Kälte abgesaugt wurden. Aus der anderen Hälfte der Lösung fiel auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff das

Chloroplatinat als glänzend gelblichrotes Krystallpulver aus, welches beim Reiben hellgrünen Metallglanz zeigte. Zur Analyse wurde das Platinsalz bei 110° getrocknet.

(C₂₂H₁₅N₂OCl₂ + PtCl₄. Ber. C 50.09, H 2.84, Pt 18.50.

Gef. » 50.24, » 3.30, » 18.46, 18.37.

Das Chlorid löst sich in wenig destilliertem Wasser mit orangegelber Farbe unter geringer Dissoziation. Schüttelt man die kalte Lösung mit Äther, so färbt sich dieser hellblau, fügt man dann etwas Natriumacetat hinzu, so wird die wäßrige Lösung dunkelviolet und der Äther beim Schütteln damit reinblau. Chloroform färbt sich tief dunkelblau und die wäßrige Schicht entfärbt sich völlig. Die aus den gelben Salzen schon durch Natriumacetat völlig frei gemachte Base ist also dunkelblau und ätherlöslich, demnach sicher keine Ammoniumbase, ferner aber auch keine Pseudobase im Sinne von Hantzsch, sondern offenbar eine Anhydridform entsprechend den Rosindonen und Prasinonen. Wie in einer späteren Mitteilung ausgeführt ist, verhält sich die Base des 6-Oxy-phenyl-isonaphthophenazoniums, bei welcher eine *p*-chinoide Umlagerung nicht möglich ist, wie eine echte Ammoniumbase. Die weitere Untersuchung wird hoffentlich die Frage völlig klären.

Englische Schwefelsäure löst mit schön violetter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über rot in orangegelb übergeht.

Das Nitrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert auf Zusatz von Salpetersäure zur wäßrigen Lösung des Chlorids in metallgrün glänzenden, braunen Körnern.

Kapitel II.

Über die Kondensation von 6-Acetamido- β -naphthochinon mit *o*-Aminophenol.

(Gemeinsam mit Hrn. Werner-Gresly.)

Das nötige Chinon war nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren erhalten worden. Zur Darstellung des Kondensationsproduktes wurden 1.08 g *o*-Aminophenolchlorhydrat in 20 ccm Methylalkohol gelöst, 2 g fein zerriebenes Chinon hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Chinon verschwindet bald, und die Lösung färbt sich grün. Nach 5 Minuten unterbricht man das Erwärmen, fügt die der vorhandenen Salzsäure äquivalente Menge Natriumacetat hinzu, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit Methylalkohol. Der Niederschlag ist ein Nebenprodukt, dessen Natur einstweilen nicht aufgeklärt wurde.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2413 [1898].

Das Filtrat enthält die Pseudobase des Kondensationsproduktes; es wird mit viel Wasser versetzt und der Niederschlag nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt. Da die Entfernung der Acetylgruppe auf dem gewöhnlichen Wege durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren ohne tiefgreifende Veränderung der Substanz nicht ausführbar ist, wird das graugrüne pulverige Produkt in methylalkoholischer Suspension mit der nötigen Menge krystallisiertem Zinnchlorür versetzt und geschüttelt, bis fast alles in Lösung ist, dann nach Zusatz einiger Kubikzentimeter rauchender Salzsäure die Reduktion und Verseifung durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Sobald eine klare, olivengrüne Lösung entstanden ist, destilliert man den Methylalkohol soweit ab, bis die Flüssigkeit sich durch äußere Abkühlung des Kolbens an den Wänden trübt und läßt dann während 2 Stunden krystallisieren. Von der alsdann entstandenen unreinen Ausscheidung wird abgesaugt und das grünlichgelbe Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag ist ein Zinndoppelsalz der Leukoverbindung des Farbstoffs. Um letzteren daraus darzustellen, saugt man ihn ab, löst in 100 ccm Methylalkohol, versetzt heiß mit 2 g krystallisiertem Natriumacetat, wodurch das Zinn neben etwas Leukobase gefällt wird, filtriert in einen außen gekühlten Literkolben, welcher etwas verdünnte Salzsäure enthält und wäscht den auf dem Filter befindlichen Niederschlag mit soviel siedendem Methylalkohol, daß das Gesamtfiltrat 150 ccm ausmacht. Man vermischt nun mit 100 g Eis und oxydiert durch vorsichtigen Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Eisenchloridlösung, indem man einen großen Überschuß vermeidet. Die tiefblau gewordene Flüssigkeit wird sofort mit viel gepulvertem Kochsalz versetzt und unter fortwährendem Schütteln Eiswasser hinzugefügt, bis das Kochsalz eben gelöst ist. Der Farbstoff scheidet sich hierbei als fast schwarzer, pulveriger Niederschlag aus. Ist die Mutterlauge noch stark blau, so fehlt es an Wasser und Kochsalz, welches man in Form einer gesättigten Kochsalzlösung hinzufügt. Man saugt ab, wäscht zunächst mit Kochsalzlösung und dann vorsichtig mit Eiswasser, bis das Filtrat blau abläuft. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in viel mit einem Tropfen Salzsäure angesäuertem Eiswasser und filtriert durch ein großes Faltenfilter in einen festes reines Chlornatrium in genügender Quantität enthaltenden Kolben, wodurch der Farbstoff aus seiner violettblauen Lösung von neuem in bereits ziemlich reinem Zustande in Gestalt messingglänzender Flocken ausgeschieden wird. Um denselben in analysierbare Form überzuführen, haben wir, da jede andere Art von Reinigung ausgeschlossen erschien, die Unlöslichkeit des Chlorplatinats benutzt. Zu dessen Darstellung wurde das noch feuchte, schon ziemlich reine Chlorid wieder in ganz

schwach saurem Eiswasser gelöst und die nunmehr intensiv violettblaue Lösung durch ein Faltenfilter in verdünnte wäßrige Platinlösung hineinfiltrierte. Das

Chloroplatinat scheidet sich sofort in bronzeglänzenden Flocken aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{16}H_{11}N_2OCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 21.62. Gef. Pt 21.57, 21.22.

Das Chlorid zeigt die folgenden Reaktionen: Frisch dargestellt und noch feucht löst es sich in reinem Wasser von Zimmertemperatur mit intensiv violettblauer Farbe, während die stark mit Wasser verdünnte Lösung indigoblau erscheint. Tannierte Baumwolle wird indigoblau angefärbt; die Färbung ist ziemlich beständig, während sich die wäßrige Lösung langsam, d. h. innerhalb einiger Stunden, unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlags entfärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelviolet und geht auf Eiszusatz in schmutzighellblau und dann in violettblau über. Äther nimmt beim Schütteln mit der neutralen wäßrigen Lösung etwas Base mit roter Farbe auf, bedeutend mehr nach Zusatz von Natriumacetat. Immerhin bleibt die wäßrige Lösung zunächst blau und entfärbt sich nur langsam unter völliger Zersetzung des Farbstoffs. Die Basizität entspricht daher ziemlich genau derjenigen des bisher bekannten Isomeren¹⁾, welches ein Aminoderivat des Naphtho-phenazoniums ist.

Genf, 8. April 1907. Universitätslaboratorium.

265. D. Vorländer und A. Gahren: Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 13. April 1907.)

Wenn man Anisaldehyd mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium kondensiert²⁾ und die rohe Anisal-propionsäure aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man aus den ersten Auszügen mit wenig heißem Wasser eine krystallinisch-flüssige Säure, Schmp. 133—152°, welche wir anfangs für eine einheitliche Substanz hielten. Da die Ausbeuten sehr gering sind, so kondensierten wir Anisaldehyd mit Propionsäureäthylester und Natrium, verseiften den rohen Anisal-propionsäureester mit Alkalilauge und fanden wieder dieselbe krystalli-

¹⁾ Zwei weitere neue Isomere sind in einer folgenden Mitteilung beschrieben.

²⁾ Perkin, Jahresber. 1877, 792.