

Die Oxysäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, durch Eis wird die  $\beta$ -*n*-Butylzimtsäure,  $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot COOH$ , zunächst ölig gefällt, allmählich wird sie fest und schmilzt dann, aus wenig Petroläther umkristallisiert, bei 48—49° unscharf. Zur Analyse wurde sie in das weiße, schwer lösliche Silber-salz übergeführt:

0.2417 g Sbst.: 0.0842 g Ag.

$C_{13}H_{15}O_2Ag$ . Ber. Ag 34.84. Gef. Ag 34.73.

Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von  $\beta$ -Äthyl-,  $\beta$ -*n*-Propyl- und  $\beta$ -*n*-Butyl-phenylhydracrylsäure.

Je 750 mg dieser drei Säuren wurden in kleine Reagensrohre gleicher Dimensionen eingewogen, die durch Gasableitungsrohre mit Kölbchen in Verbindung standen, die mit Barytwasser gefüllt waren; die Reagensröhren wurden neben einander im Schwefelsäurebade angeheizt. Gasbläschen waren, nachdem die Schmelzpunkte der drei Säuren überschritten waren, bei allen zu bemerken, jedoch war die Gasbildung bei der Propylsäure bei weitem am stärksten, und hier entwickelten sich von 135° ab regelmäßige Blasen von Kohlensäure; nach weiteren 15 Minuten, innerhalb deren das Thermometer auf 145° gestiegen war, begann die Kohlensäure-Entwicklung bei der Butylsäure und nach laugsamer Temperatursteigerung auf ca. 150° auch bei der Äthylsäure; die Temperatur wurde nun ca. 30 Minuten konstant gehalten und der Versuch dann unterbrochen, das in den Kölbchen ausgeschiedene Bariumcarbonat abgesogen, gewaschen, getrocknet, gewogen; die sich ergebenden Gewichte waren die folgenden:

Äthylsäure	Propylsäure	Butylsäure
64 mg $CO_3Ba$	162 mg $CO_3Ba$	91 mg $CO_3Ba$ ,

d. i. rund 2 : 5 : 3.

### 3. F. Kehrman und K. L. Stern: Konstitution der Rosindone und Iso-rosindone.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Universität Genf. Abt. Prof. A. Pictet.]

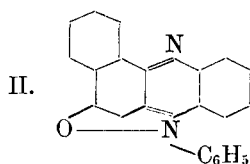
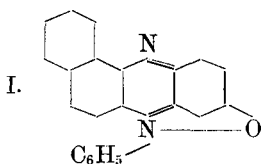
(Eingegangen am 10. Dezember 1907.)

H. Decker und August Würsch haben kürzlich<sup>1)</sup> als neues, schwerwiegendes Argument zu Gunsten der von dem einen von uns seit langem verteidigten Phenolbetain-Formel der Isorosindone und analoger Substanzen die Beobachtung ins Feld geführt, daß Isorosindon durch Phenylmagnesiumbromid nicht angegriffen wird. Immerhin

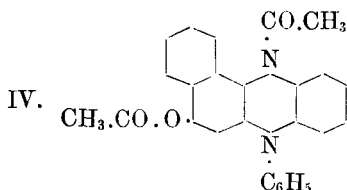
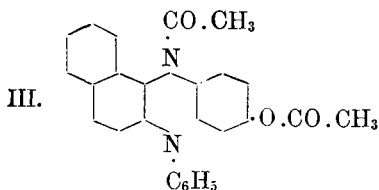
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2653 [1906].

glauben wir, daß negativen Resultaten weniger Beweiskraft innewohnt, als positiven, und halten es deswegen nicht für überflüssig, einige neue Tatsachen mitzuteilen, die unserer Auffassung nach ebenfalls nur mit der Phenolbetain-Formel in Einklang zu bringen sind. Dieselben beziehen sich auf das Verhalten des Rosindons, Isorosindons und ihrer Leukoverbindungen zu Essigsäureanhydrid.

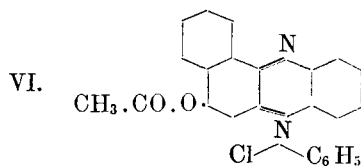
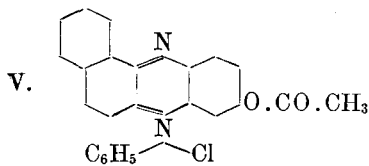
Isorosindon (I) und Rosindon (II) werden durch Kochen mit



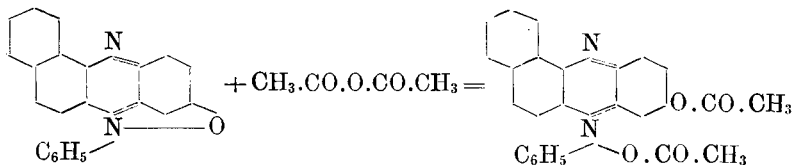
Essigsäureanhydrid und Zinkstaub in farblose, acetylierte Reduktionsprodukte übergeführt, denen die folgenden Formeln III und IV zukommen werden.



Behandelt man diese mit Eisenchlorid, so tritt Oxydation unter Abspaltung eines Acetyls ein, und es entstehen sehr glatt die  $\text{FeCl}_3$ -Doppelsalze der Acetoxy-azoniumverbindungen V und VI.



Dieselbe Verbindung (V) entsteht in Form ihres essigsäuren Salzes durch direkte Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Isorosindon, entsprechend der Gleichung:



unter Öffnung des Phenolbetainringes, während aus Rosindon die Verbindung (VI) bisher nicht auf diesem Wege erhalten werden konnte. Isorosindon verhält sich demnach gegen Essigsäureanhydrid genau so wie

Naphthoprasindon<sup>1)</sup>. Entsprechende Derivate wurden ferner aus 2-Methyl-isorosindon erhalten. Die hier gemachte Annahme, daß bei der Addition von Essigsäureanhydrid an Isorosindon eine Verlegung der Doppelbindungen stattfindet, gründet sich auf die physikalischen Eigenschaften der entstandenen Azoniumverbindung und ist einstweilen als unsicher anzusehen.

Kochen mit Wasser spaltet aus diesen Acetoxy-azoniumsalzen Essigsäure ab unter Rückbildung der Indone, während sie in kaltem Wasser unverändert löslich sind.

### Experimenteller Teil.

#### Diacetyl-leuko-isorosindon (Formel III).

10 g Isorosindonchlorhydrat, 10 g entwässertes Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid wurden mit etwas Zinkstaub versetzt, zum Sieden erhitzt und nun portionsweise Zinkstaub bis zur Entfärbung eingetragen. Dann wurde noch 10 Minuten gekocht, heiß filtriert, mit etwas Eisessig nachgewaschen und 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, durch Waschen mit heißem Wasser von Zinkacetat befreit und schließlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so farblose, glänzende Täfelchen, welche bei 215° unter geringer Zersetzung schmolzen und in Wasser unlöslich, nicht leicht in siedendem Alkohol, leicht in kochendem Eisessig und Essigsäureanhydrid löslich waren. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 140° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

$C_{26}H_{20}N_2O_3$ . Ber. C 76.47, H 4.90, N 6.86.

Gef. » 76.38, » 5.10, » 6.94.

Reine konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst mit gelber Farbe, welche jedoch schnell blutrot wird, indem gleichzeitig starke, feuerrote Fluorescenz erscheint. Aus dieser Lösung läßt sich der Körper nicht unverändert wiedergewinnen. Welcher Art die hierbei stattfindende Reaktion ist, wurde noch nicht untersucht.

#### Salze des 3-Acetoxy-phenylnaphthophenazoniums (Formel V).

10 g Diacetyl-leuko-isorosindon wurden in so viel heißer Essigsäure gelöst, daß beim Abkühlen nicht sofort Ausscheidung stattfand und dann lauwarm, tropfenweise unter Umrühren mit einer konzentrierten, klar filtrierten, wäßrigen Eisenchloridlösung in geringem Überschuß versetzt. Man erwärmt dann vorsichtig durch Eintauchen des Kolbens in ein siedendes Wasserbad, bis sich der zum Teil

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 946 [1899].

amorphe Niederschlag in Krystalle verwandelt hat, und kühlt hiernach rasch ab, wodurch eine reichliche Ausscheidung des Oxydationsproduktes bewirkt wird. Die Krystalle werden abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen, welcher nur sehr wenig davon löst. Zu starkes oder zu langes Erwärmen ist während der Oxydation zu vermeiden, da hierdurch Verseifung der Acetylgruppe bewirkt werden kann. Zur Analyse wurde fein gepulvertes Salz bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_2O_2FeCl_4$ . Ber. C 51.15, H 3.02, N 4.97.

Gef. » 51.13, » 3.34, » 5.22.

Acetylbestimmung.  $COCH_3$ . Ber. 7.63. Gef. 7.39.

Das Salz entspricht daher der Formel Azoniumchlorid +  $FeCl_3$ . Es bildet kleine, glänzende, gelbbraune Krystalle, welche in Eisessig schwer, leichter in Alkohol und sehr leicht in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz löslich sind. Die wäßrige Lösung schmeckt deutlich bitter. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur, schnell beim Kochen rötet sich dieselbe unter Ausscheidung von Isorosindon.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Eis über Braungelb und Rot in Orangegelb übergeht. Zusatz von Natriumacetat zur wäßrigen Lösung bewirkt keine sofortige Veränderung; erst nach längerem Stehen tritt Rotfärbung ein — ein Anzeichen dafür, daß das Acetat des Körpers ziemlich beständig ist. Der Beweis ist nachstehend geliefert.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isorosindon.

3 g Isorosindon, 30 g Essigsäureanhydrid und eine Messerspitze voll entwässertes Natriumacetat wurden vermischt und in einem verstopften Kölbchen bei Zimmertemperatur während zweier Monate sich selbst überlassen. Die gelbbraun gewordene Lösung wurde nun mit viel Wasser verdünnt, von etwas Isorosindon abfiltriert, mit 10 ccm einer konzentrierten Eisenchloridlösung und dann so lange mit filtrierter, gesättigter Kochsalzlösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand.

Dieser ist anfangs bräunlich-gelb und flockig, wird aber bald dicht und krystallinisch. Er wurde abgesaugt, mit Kochsalzlösung und zuletzt mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Zur Reinigung wurde er dann zunächst mit einer zur Auflösung nicht ausreichenden Menge Methylalkohol ausgezogen, der Rückstand in viel siedendem Methylalkohol völlig gelöst und mit dem gleichen Volum Äther versetzt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen glänzenden, goldgelben Krystalle erwiesen sich völlig identisch mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Eisenchloriddoppelsalz.

$C_{24}H_{17}N_2O_2FeCl_4$ . Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 25.29.

Diacetyl-leuko-2-methylisorosindon und Salze des  
2-Methyl-3-acetoxy-phenylnaphthophenazoniums.

Ersteres wurde durch Reduktion des aus Nitroso-*o*-kresol und Phenyl- $\beta$ -naphthylamin dargestellten 2-Methylisorosindons mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid erhalten. Es bildet farblose Täfelchen, welche bei 242° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Eisessig viel leichter löslich sind wie das niedrigere Homologe. Durch Oxydation seiner Lösung in Eisessig mit Eisenchlorid entsteht das Eisendoppelsalz des 2-Methyl-3-acetoxy-phenylnaphthophenazoniums, welches sich in schwer löslichen, gelbbraunen, glänzenden Täfelchen ausscheidet. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{25}H_{19}N_2O_2FeCl_4$ . Ber. C 51.99, H 3.29, N 4.85.

Gef. » 52.04, » 3.48, » 5.04.

In kaltem Wasser ist auch dieses Salz leicht mit orangegelber Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz löslich. Diese Lösung ist beständiger wie diejenige der niederen Homologen, so daß es gelungen ist, durch Aussalzen derselben mit Chlornatrium nach Zusatz der dem Eisenchlorid äquivalenten Menge Natriumacetat das Chlorid in festem Zustand zu erhalten. Dieses bildet gelbrote, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadelchen. Mit Wasserstoffplatinchlorid fällt daraus das Platindoppelsalz als feuerrotes, krystallinisches Pulver, dessen Analyse ergab:

$(C_{25}H_{19}N_2O_2)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 16.80. Gef. Pt 17.30.

Eigentümlich ist, daß sich die wäßrige Lösung des Chlorids, welche gegen kaltes Natriumacetat ziemlich beständig ist, in Berührung mit der menschlichen Haut sofort unter Ausscheidung von Methylisorosindon zersetzt. Auch Anilin bewirkt sogleich dieselbe Zersetzung.

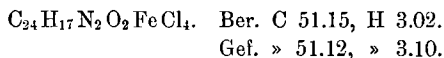
Das Nitrat läßt sich durch Aussalzen der Lösung des Chlorids mit festem Natronsalpeter darstellen; es bildet in kaltem Wasser leicht lösliche, ziegelrote Nadelchen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2-Methylisorosindon-chlorhydrat mit Eisenchlorid, so krystallisiert ein Eisendoppelsalz desselben in metallgrünen Krystallen, welche im Gegensatz zum oben beschriebenen Eisendoppelsalz der Acetoxyverbindung in Wasser ganz unlöslich sind.

Letzteres Salz erhielt man ferner durch Fällen einer mit Wasser verdünnten Lösung von 2 g Methylisorosindon in 20 g Essigsäureanhydrid, welche während eines Monats bei Zimmertemperatur gestanden hatte, durch gesättigte wäßrige Eisenchloridlösung. Demnach ist 2-Methylisorosindon, ebenso wie Isorosindon selbst, zur direkten Addition von Essigsäureanhydrid befähigt.

Diacetyl-leuko-rosindon und Salze des 6-Acetoxy-phenyl-naphthophenazoniums.

Diacetyl-leuko-rosindon (Formel IV der Einleitung) wurde durch Reduktion von Rosindon mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid nur in undeutlich krystallisiertem Zustand erhalten. Es zeigte sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, wurde aber durch Oxydation seiner Eisessiglösung mit Eisenchlorid in schön krystallisiertes Eisenchlorid-doppelsalz des 6-Acetoxy-phenyl-naphthophenazoniums verwandelt (Formel VI der Einleitung). Dieses gab nach dem Waschen mit Eisessig und Trocknen bei 100—110° die folgenden Zahlen:



In Wasser und Alkohol löst sich dieses Salz leicht mit citronengelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz. Längeres Stehen oder Aufkochen zersetzt die Lösungen unter Bildung von Rosindon. Auf Zusatz von Natriumacetat entsteht Rosindon nur langsam. Die wäßrige Lösung schmeckt deutlich bitter. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche in durchfallendem Licht purpurrot erscheint und durch Verdünnen mit Eis über rot in gelb übergeht.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule, 1. Dezember 1907.

**4. L. Rügheimer und P. Schön: Über Benzylamido-acetal und Analoge.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1907.)

Eine im vorletzten Heft dieser Berichte von Wohl und Lange<sup>1)</sup> veröffentlichte, die Einwirkung von Anilin auf Chloracetal betreffende Untersuchung, welche ein von uns seit einiger Zeit bearbeitetes Gebiet streift, veranlaßt uns zu dieser kurzen Mitteilung über eine noch sehr unfertige Arbeit. Es handelt sich um die Einwirkung von Benzylamin und analogen Aminen auf Chloracetal und das Verhalten der entstehenden Acetale.

Erhitzt man gleiche Mengen Benzylamin und Chloracetal auf 130—140°, setzt nach dem Erkalten durch Zugabe von Wasser und Natronlauge die Basen in Freiheit und äthert aus, so lassen sich nach dem Entfernen des Äthers durch Destillation unter 14 mm Druck

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4727 [1907].