

allerdings schwer einwandfrei zu führen ist. Indessen deutet auf das Auftreten von freiem Fluor vielleicht die Tatsache hin, daß das Platin an den erhitzten Stellen unter dem Einfluß der Fluoriddämpfe angeraut wird.

Es ist nicht unsere Absicht, die bei der Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd gebildeten Vanadinfluoride eingehender zu untersuchen.

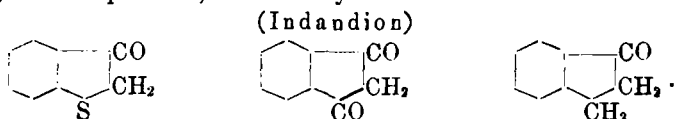
München, im August 1911.

### 334. E. Noelting und A. Herzbaum: Über die Kondensationsprodukte der Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, Indandion und Indanon.

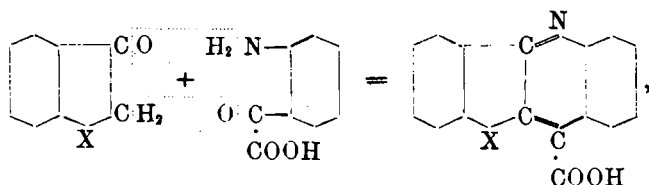
(Eingegangen am 12. August 1911.)

Isatin in alkalischer Lösung, mit anderen Worten isatinsaures Natrium, reagiert mit Indoxyl unter Bildung des Natriumsalzes des sogen. Flavindins, einer Chindolincarbonsäure<sup>1)</sup>. Genau wie das Indoxyl verhalten sich der Isatinsäure gegenüber

Oxy-thionaphthen, Diketohydrinden und Indanon



Man erhält die Natriumsalze der Thiochindolin-carbonsäure, Chinolylen-phenylen-keton-carbonsäure und Chinolylen-phenylen-methan-carbonsäure nach der allgemeinen Gleichung:



wo X = NH, S, CO und CH<sub>2</sub> sein kann.

Durch Abspaltung von Koblenssäure gewinnt man aus diesen Carbonsäuren das Thiochindolin<sup>2)</sup>, das Chinolylen-phenylen-keton und

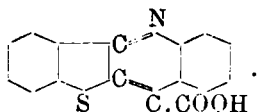
<sup>1)</sup> B. A. S. F. vergl. Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

<sup>2)</sup> Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

das Chinolylen-phenylen-methan<sup>1)</sup>. Die beiden ersten wurden von den Genannten aus Oxy-thionaphthen und Indandion mit *o*-Amino-benzaldehyd, das letztere aus dem Keton durch Zinkstaub-Destillation erhalten. Es war zu erwarten, daß dasselbe auch aus Indanon und *o*-Amino-benzaldehyd entstehen würde, und ein diesbezüglicher Versuch hat in der Tat das erwartete Resultat gegeben.

### Experimenteller Teil.

Thiochindolin-carbonsäure (Chinolylen-phenylen-sulfid-carbonsäure).



5 g Isatin werden in etwa 20 ccm 10—15-proz. Natronlauge unter vorsichtigem Erwärmen aufgelöst, bis die Flüssigkeit beinahe farblos geworden ist, sodann in eine Lösung von 5 g Oxy-thionaphthen in 40 ccm 20-proz. Natronlauge eingetragen, das Gemisch erhitzt und so lange eingeeengt, bis sich ein weißer Niederschlag abscheidet. (Bei dieser Kondensation bildet sich in ganz geringen Mengen ein tieferer, in Alkohol löslicher Körper, der wahrscheinlich das Thioindirubin ist, aber wegen seiner allzu geringen Mengen nicht näher untersucht wurde.) Das ausgeschiedene Natriumsalz wird abgesaugt und die Mutterlauge weiter eingeeengt (wobei ein jeweiliger kleiner Zusatz von Isatin die Ausbeute erhöht) bis zur nochmaligen Ausscheidung. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Filtrat keine merkliche Abscheidung des Natriumsalzes der Thiochindolincarbonensäure mehr liefert. Die vereinigten Niederschläge werden auf der Nutsche mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Salz ist nicht ganz weiß, hat vielmehr einen rötlichen Schimmer, herrührend von geringen Mengen des oben erwähnten Thioindirubins. In reinem Zustande ist es vollständig weiß, an der Luft unbeständig, da schon Kohlensäure die Säure in Freiheit setzt. Zwecks Darstellung der freien Säure wird das Natriumsalz mit 50-proz. Essigsäure angerieben und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Niederschlag in die gelbe Thiochindolincarbonensäure übergeht. Nach dem Erkalten wird dieselbe abfiltriert und, da sie in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen.

<sup>1)</sup> Noelting und Blum, B. **34**, 2469 [1901].

Im alkoholischen Filtrate befinden sich die Spuren des gebildeten Thioindirubins. Der getrocknete Niederschlag wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert, aus dem er in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln ausfällt. Die Nitrobenzol-Mutterlaugen enthalten geringe Mengen von Thioindigorot, das sich immer bei der Kondensation bildet. Durch Auswaschen der Krystalle mit warmem Alkohol wird einerseits das überschüssige Nitrobenzol, andererseits das durch teilweise Zersetzung der Thiochindolincarbonsäure gebildete Thiochindolin entfernt.

Die Thiochindolincarbonsäure ist rein gelb, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig, Nitrobenzol und Acetin nur schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 335° und ist nicht scharf, da gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure eintritt. (Salze der Thiochindolincarbonsäure siehe weiter unten.)

Thiochindolincarbonsäure färbt Wolle und Seide aus saurem Bade schwach gelb an. Ebenso zieht sie schwach auf manche Beizen des Scheurer-Streifens.

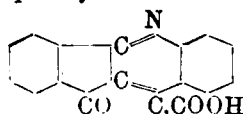
Durch Erhitzen der Thiochindolincarbonsäure über ihren Schmelzpunkt sublimiert Thiochindolin, das den Schmelzpunkt von 172° zeigt. (Das Produkt von Noelting und Steuer zeigt denselben Schmelzpunkt — nicht, wie irrtümlicherweise angegeben, 169°).

0.1249 g Sbst.: 0.3171 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 717 mm). — 0.2714 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 735 mm). — 0.2107 g Sbst.: 9.1 ccm N (18.5°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 68.80, H 3.20, N 5.02.

Gef. > 69.23, > 3.58, > 5.16, 5.14, 5.02.

#### Chinolylen-phenylen-keton-carbonsäure,



2 g Indandion und 3 g Isatin wurden in einer Lösung von 2 g Natronlauge in 30 ccm Wasser, genau wie bei der Darstellung der Thiochindolincarbonsäure eingeengt, bis sich das Natriumsalz ausschied. Ein jeweiliger kleiner Zusatz von Isatin erhöht auch hier die Ausbeute, die jedoch geringer ist als im vorherigen Falle, da sich die alkalischen Filtrate leicht verschmieren und beim Versetzen mit Säure keine Ausfällung mehr geben.

Das Natriumsalz ist weiß, ebenso unbeständig wie das thiochindolinsäure Natrium und geht beim gelinden Anwärmen mit verdünnter Essigsäure in die freie Säure über, die farblos ist. Dieselbe

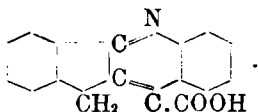
ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich und krystallisiert aus Xylol in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Auf Wolle und Seide in saurem Bade und auf Scheurer-Streifen zieht sie kaum in hellgelben Tönen. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 340°

0.1286 g Sbst.: 0.3483 g CO<sub>2</sub>, 0.0423 g H<sub>2</sub>O. — 0.182 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 747 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 74.18, H 3.27, N 5.09.  
Gef. » 73.86, » 3.58, » 5.51.

Durch Erhitzen der Carbochindolincarbonensäure im Metallbade auf 350° entweicht aus der Schmelze Kohlensäure. Durch Umkrystallisieren des Schmelzrückstandes aus Alkohol erhält man einen weißen, krystallisierten Körper vom Schmp. 175.5°, der mit dem von Noeltling und Blum (l. c.) dargestellten Chinolylen-phenylen-keton identisch ist.

Chinolylen-phenylen-methan-carbonsäure,



Ganz analog erhält man durch Erhitzen von 2 g Indanon und 3½ g Isatin in einer Lösung von 3 g Natronlauge in 35 g Wasser das Natriumsalz der Methylenochindolincarbonensäure (Ausbeute 85%). Auch hier ist ein Überschuß von Isatin notwendig, denn beim Erhitzen mit diesem ziemlich konzentrierten Alkali wird ein Teil des Isatins zersetzt unter Bildung von Anilin. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen, stark abgepreßt und dann mit Essigsäure versetzt, wobei beobachtet wurde, daß diese Säure viel mehr in verdünnter Essigsäure löslich ist, als die vorher beschriebenen Analogen.

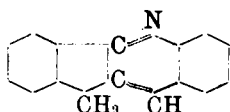
Die Chinolylenphenylenmethancarbonsäure ist schwer löslich in Toluol, Xylol und Eisessig, leichter in Anisol und Nitrobenzol. Zwecks Reinigung wurde sie aus Anisol umkrystallisiert. Sie ist ganz schwach gelb gefärbt und schmilzt unter Zersetzung über 330°.

0.1731 g Sbst.: 0.4952 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.16, H 4.21.  
Gef. » 78.02, » 4.31.

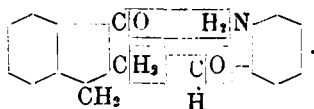
Diese Säure hat beinahe gar keine Affinität mehr zur animalischen Faser, ebenso wenig zu Metallbeizen.

Durch Schmelzen liefert sie das weiße, von Noelting und Blum durch Destillation des Chinolylenphenylenketons und Zinkstaub erhaltene Chinolylen-phenylen-methan,

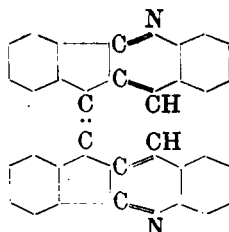


Dasselbe Chinolylenphenylenmethan bereiten wir auch auf synthetischem Wege aus Indanon und *o*-Amino-benzaldehyd. Äquimolekulare Mengen wurden in wäßrig-salzsaurer Lösung während 1½ Stunden gekocht, hierauf erkalten gelassen, wobei, wenn genügend Salzsäure zugegen war, das Chlorhydrat in schönen weißen Nadeln ausfällt. Durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge scheidet sich die schwach gelb gefärbte Base aus, die, in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser gefällt, in farblosen Nadelchen vom Schmp. 166—167° erhalten wird.

Der Reaktionsmechanismus ist folgender:

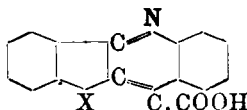


Bekanntlich liefert dieser Körper bei der Destillation mit Bleioxyd (Noelting und Blum, l. c.) einen roten stickstoffhaltigen, basischen Körper:



Letzterer bildet sich unter denselben Bedingungen auch direkt durch Destillation der Carbonsäure mit Bleioxyd und soll, da er jetzt leichter zugänglich ist, eingehend untersucht werden.

Die Natriumsalze der beschriebenen Säuren vom Typus



geben mit Metallsalzen Niederschläge, deren Farbe in folgender Tabelle zusammengestellt ist.

X =

	NH	S	CO	CH <sub>2</sub>
Al-Acetat	gelb	gelb, grünlicher als bei NH	weiß	weiß
Cr-Acetat	gelbstichig grün	kein Niederschlag, violette Lösung	violette Lösung	violette Lösung
Pb-Acetat	gelborange	grünstichig hellgelb	weiß	weiß
Ag NO <sub>3</sub>	bräunlich rot	gelb, Stich ins braune	rotbräunlich	weiß
Hg Cl <sub>2</sub>	rotorange	gelb, wenig grünstichiger als Pb-Salz	weiß	weiß
Co Cl <sub>2</sub>	orange	rot	kein Niederschlag	schwach rot
Ni Cl <sub>2</sub>	gelbstichig grün	grünlich	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag

Die Farbe, sowohl bei den freien Säuren wie bei den Salzen, vermindert sich von NH bis zu CH<sub>2</sub> herab, ebenso die Affinität zu den Gespinnstfasern und Beizen.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

### 335. A. Blumann und O. Zeitschel: Über den Abbau des Nerols und seine Konstitution.

(Eingegangen am 12. August 1911.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> ist von dem einen von uns die Ansicht vertreten worden, daß sich das Nerol vom Geraniol durch verschiedene räumliche Lagerung im Sinne geometrischer Isomerie bezüglich derjenigen Doppelbildung unterscheidet, welche der primären Hydroxylgruppe zunächst befindlich ist. Diese Ansicht fand ihre Stütze in der Möglichkeit:

1. beide Alkohole gleichzeitig durch Inversion des Linalools mit Hilfe saurer Agenzien zu gewinnen, und
2. beide Alkohole durch Oxydation in Citral überzuführen, und umgekehrt aus Citral durch Reduktion beide Alkohole zu regenerieren.

Aus dem sonstigen Verhalten der beiden Alkohole, insbesondere aus der geringeren bzw. erhöhten Neigung zur Ringbildung (Über-

<sup>1)</sup> O. Zeitschel, B. 39, 1780 [1906].