

o-[Fluorenonyl-(1)]-benzoesäure (II): 2 g des in 100 ccm Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffes I wurden unter Rühren bei 60° mit einer Eisessig-Lösung von 7.2 g Natriumbichromat versetzt. Nach 5 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, das in gelben Flocken ausgefallene Oxydationsprodukt abgesaugt (2 g) und aus 20 ccm Toluol umgelöst; Prismen vom Schmp. 203°.

$C_{20}H_{12}O_3$ (300.3) Ber. C 79.99 H 4.03 Gef. C 79.82 H 3.94

1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren (IV): 1.8 kg einer zwischen 474 und 480° übergehenden Pech-Fraktion wurden mit der gleichen Menge techn. Kaliumhydroxyds in einer eisernen Rührblase 3 Stdn. bei 230° verschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die oben auf befindliche feste Schicht der unangegriffen gebliebenen aromatisierten Kohlenwasserstoffe entfernt; die darunter abgesetzte Schicht der bei der Schmelze entstandenen Kaliumverbindungen wurde nach Zerkleinerung und Auskochen mit vorgetrocknetem Xylol unter Rühren in kochendes Wasser eingetragen. Nach dem Erkalten wurde das halb feste, klebrige und schmierige Schmelzprodukt in Xylol aufgenommen und nach Vertreiben des Lösungsmittels überdestilliert (555 g). Die leichter löslichen Anteile wurden durch Umlösen aus Xylol entfernt. Der sehr schwer lösliche Rückstand ergab beim Umlösen aus der 50–70fachen Menge Pyridinbasen vom Sdp. 140–160° lange, weiße Nadeln vom Schmp. 342° (unkorr.) (8 g), die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

$C_{15}H_9ON$ (219.2) Ber. C 82.17 H 4.14 N 6.39 Gef. C 82.41 H 4.07 N 6.11

Durch Zinkstaubdestillation erhält man daraus eine in weißen Nadelchen kristallisierende Base der Formel $C_{15}H_9N$ vom Schmp. 152°.

$C_{15}H_9N$ (203.2) Ber. N 6.90 Gef. N 7.17

Das Jodmethylat schmilzt, wie bei Vongerichten⁴⁾ angegeben, gegen 240°.

Synthese des 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyrens: In einem mit Rührvorrichtung und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben, dessen eine Öffnung mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verbunden ist, wird die Lösung von 10 g des Ketons von 4.5-Methylen-phenanthren (III) in 180 ccm Chloroform mit 35 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf 0° abgekühlt. Unter ständigem Rühren wird die Chloroform-Lösung von 2.2 g Stickstoffwasserstoffsäure (aus Natriumazid und Schwefelsäure) tropfenweise zugegeben. Das Einsetzen der Reaktion läßt sich bald durch das Auftreten eines mäßigen Stickstoffstromes in der Waschflasche erkennen (Dauer etwa 1 Stde.). Unter Erwärmung auf Zimmertemperatur wird noch einige Zeit gerührt und dann die Schwefelsäureschicht in Eiswasser gegeben. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und i. Vak. destilliert wird. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin scheidet sich 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 342° (unkorr.) ab. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus Steinkohlenteer-Pech abgetrennten Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

75. Muvaffak Seyhan: Notiz über einige Komplexbildner der Azomethin-Reihe*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 5. Februar 1952)

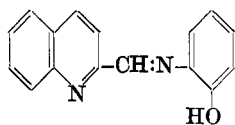
Es werden die Darstellung zweier Azomethine und deren Uran-Komplexe beschrieben.

Bekanntlich sind *o*-Oxy-azo-Verbindungen und *o*-Oxy-azo-methine ausgesprochene Komplexbildner¹⁾. Zwei neue Azomethine, die in einem anderen Zusammenhang synthetisiert wurden, nämlich Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-

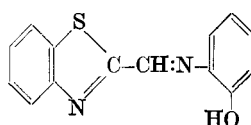
*) Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. R. Wizinger, Basel, möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen herzlichst danken.

¹⁾ Unter zahlreichen Literaturquellen s. z. B. P. Pfeiffer und Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 149, 217 [1937].

anil (I) und Benzthiazol-aldehyd-*o*-oxy-anil (II), erwiesen sich zur Darstellung von Uran-Komplexen als besonders geeignet.

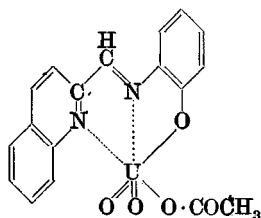


I

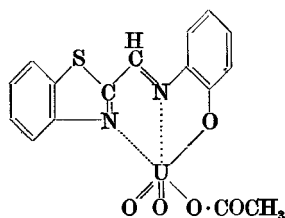


II

Das Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil vom Schmp. 141–142° läßt sich durch Kondensation von Chinolin-aldehyd-(2) mit *o*-Amino-phenol in alkoholischer Lösung darstellen. In gleicher Weise erhält man aus Benzthiazol-aldehyd und *o*-Amino-phenol Benzthiazol-aldehyd-*o*-oxy-anil vom Schmp. 151°. Die Uran-Komplexe fallen spontan aus, wenn man äquimolekulare Mengen des betreffenden Azomethins oder auch einen Überschuß davon, mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Nach den Analysenergebnissen dürfen ihnen die folgenden Konstitutionsformeln zugeschrieben werden:



III



IV

Während nämlich von einfachen Azomethinen von *o*-Oxy-aldehyden stets zwei (1 wertige) Anionen mit einem Uranyl, unter Verdrängung beider Acetat-Anionen, zusammentreten, wurden bei den Versuchen mit den Azomethinen I und II unter allen Bedingungen nur Komplexe aus einem Uranyl und einem Azomethin-Anion, unter Haftenbleiben einer Acetatgruppe, erhalten. Dies kann man dadurch erklären, daß die Azomethine I und II noch einen negativen Pol, nämlich den Ringstickstoff enthalten, der eine Koordinationsstelle am Uran-Atom besetzt. Dadurch wird bei Haftenbleiben einer Acetatgruppe die Koordinationszahl 6 am Uran ausgefüllt und, würde ein zweites Azomethin-Anion, unter Verdrängung der zweiten Acetatgruppe, herantreten, so würde die Koordinationszahl 6 am Uran überschritten werden.

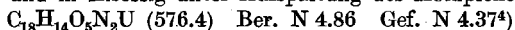
Beschreibung der Versuche

Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (I): 1.0 g Chinolin-aldehyd-(2) in 20 cm Alkohol wird mit 0.7 g *o*-Amino-phenol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach einigen Minuten scheidet sich das Anil ab. Man läßt langsam abkühlen und kristallisiert aus Ligroin um. Sehr schöne dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 141–142°.

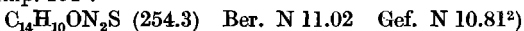
$C_{16}H_{12}ON_2$ (248.3) Ber. C 77.42 H 4.97 Gef. C 77.49 H 5.02²⁾

²⁾ Die Mikroanalysen wurden im Mikrolaboratorium der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung: E. Thommen) ausgeführt.

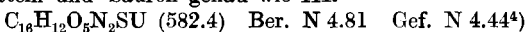
Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil-uranylacetat (III): Eine alkohol. Lösung von 99 mg Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil wird mit einer alkohol. Lösung von 169 mg Uranylacetat bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Uran-Komplex aus³⁾. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; rote Mikrokristalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Pyridin (Lösungsfarbe rot), in den anderen üblichen organ. Lösungsmitteln fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure, Salzsäure und in Eisessig unter Aufspaltung des Komplexes löslich.



Benzthiazol-aldehyd-*o*-oxy-anil (II): Die Darstellung erfolgt analog I aus 0.4 g Benzthiazol-aldehyd und 0.28 g *o*-Amino-phenol in 8 ccm Alkohol. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 151°.



Benzthiazol-aldehyd-*o*-oxy-anil-uranylacetat (IV): Die Verbindung wurde analog III aus 51 mg Benzthiazol-aldehyd-*o*-oxy-anil und 85 mg Uranylacetat³⁾ dargestellt; dunkelrote Mikrokristalle. Der Komplex verhält sich gegenüber Wasser, organ. Lösungsmitteln und Säuren genau wie III.



76. Heinrich Thies und Günther Kallinich: Über die Farbreaktionen der Keto-hexosen, II. Mitteil.*): Der blaue Farbstoff aus Fructose und Diphenylamin-Salzsäure

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]
(Eingegangen am 5. Februar 1952)

Es werden die Reindarstellung und die chemischen Eigenschaften des Farbstoffes aus Fructose und Diphenylamin-Salzsäure beschrieben.

Fructose und andere Keto-hexosen geben mit Diphenylamin und heißer alkoholischer Salzsäure eine tief blaue Farbreaktion¹⁾.

Diese Reaktion ist für Keto-hexosen weitgehend spezifisch und schon vielfach zu ihrer colorimetrischen Bestimmung neben anderen Zuckerarten, insbesondere zur Bestimmung von Fructose neben Glucose verwendet worden. Über ihren Mechanismus und die Natur der dabei entstehenden Farbstoffe ist aber bisher nur wenig bekannt.

N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout²⁾ nehmen zwar an, daß die Farbstoffbildung dem Oxymethylfurfurolo zu verdanken sei, das nach J. Kiermayer³⁾, W. A. van Eckenstein und J. J. Blanckesma⁴⁾ bei der Säurebehandlung von Fructose als erstes Zersetzungsprodukt entsteht. Sie gründen diese Annahme darauf, daß Oxymethylfurfurolo mit Diphenylamin-Salzsäure gleiche Farbreaktionen liefert wie Fructose. Zu einem wesentlich anderen Schluß ist aber L. Radlberger⁵⁾ gekommen. Dieser vertritt die Ansicht, daß der entstehende blaue Farbstoff mit dem bei der bekannten Reaktion zwischen Diphenylamin-Schwefelsäure und Salpetersäure entstehenden Diphenyl-diphenochinon-diimoniumsalz (I), dessen Konstitution damals gerade von H. Wieland⁶⁾ sowie

³⁾ Bei einem zweiten Ansatz mit doppelter Menge an Azomethin wurde der gleiche Komplex erhalten. ⁴⁾ Die Analysen wurden von Frln. Dr. Lotte Loewe ausgeführt.

* I. Mitteil.: H. Thies, S. W. Souci u. G. Kallinich, *Ztschr. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* (im Druck). ¹⁾ A. Ihl, *Chem.-Ztg.* **9**, 451 [1885]. ²⁾ B. **20**, 181 [1887].

³⁾ *Chem.-Ztg.* **19**, 1004 [1895]. ⁴⁾ B. **43**, 2355 [1910].

⁵⁾ *Oesterr.-Ung. Ztschr. Zuckerind.* **44**, 261 [1915].

⁶⁾ B. **41**, 3478 [1908], **46**, 3296, 3304 [1913].