

Die Bildung des Rosindon-Derivates und die Schliessung des Ringes unter der oxydirenden Wirkung der β -Naphtochinonsulfosäure, welche dabei in Hydrochinon übergehen würde, hätte alsdann garnichts Auffallendes. Jedenfalls soll die Hypothese durch eine einwurfsfreie Synthese des 5-Oxyrosindons geprüft werden.

Genf, 24. August 1898. Universitätslaboratorium.

413. F. Kehrmann und Albert Duret¹⁾:
Ueber die Einwirkung von alkylirten *o*-Diaminen auf Tetroxychinon und Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Während alkylirte *o*-Diamine auf Tetroxychinon in normaler Weise unter Bildung von Aposafranon-Derivaten²⁾ reagiren, entsteht mit Rhodizonsäure ein Gemisch mehrerer Substanzen, deren Trennung und Charakterisirung nur theilweise gelungen ist.



Aus 2 g Tetroxychinonatrium wurde mittels weniger Tropfen verdünnter Salzsäure das Chinon in Freiheit gesetzt, dieses nach Zusatz von Wasser und etwas Essigsäure durch Erwärmen in Lösung gebracht und nun die wässrige Lösung von 2.05 g Phenylorthophenyldiaminchlorhydrat hinzugesfügt. Man erwärme auf dem Wasserbade, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte und nach kurzer Zeit einen dunkelgrünen, stahlglänzenden, krystallinischen Niederschlag ausschied. Die Ausbeute an dem Körper betrug nach dem Erkalten und Absaugen durchschnittlich 90 pCt. der Theorie. Aus 2 g Chinonatrium wurden im Mittel von mehreren Darstellungen 2.70 g des Condensationsproductes erhalten. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedender Essigsäure einmal umkristallisiert. So wurden stahlblauglänzende, braungrüne Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop deutlichen Dichroismus (violet und grün) zeigten. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknete, fein gepulverte Substanz verwandt.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

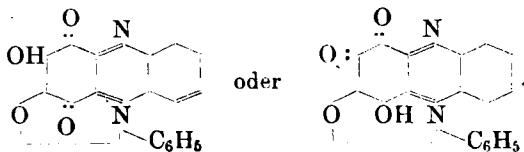
Gef. » 67.51, » 3.60, » 9.33, 8.76.

Unlöslich in Wasser, löslich mit grüner Farbe in Alkohol, Essigsäure und heißer Salzsäure. Die Lösung in englischer Schwefelsäure

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1897. ²⁾ Diese Berichte 24, 584.

zeigt charakteristischen Dichroismus; dicke Schichten sind bei durchfallendem Licht gelblich olivenbraun, dagegen dünne Schichten rosa-roth gefärbt. Auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. In Laugen löst sich der Körper zunächst mit rother Farbe, absorbirt jedoch in alkalischer Lösung sehr rasch den Sauerstoff der Luft, wobei die Flüssigkeit grünlichgelb wird.

Oxyphenylaposafranonchinon,

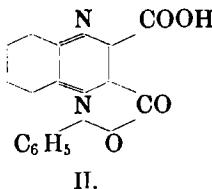
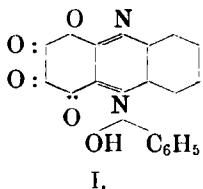


Auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure fällt aus der gelb gewordenen Lösung ein rother, flockiger Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Alkohol erwärmt wird. Hierbei geht der neue Körper zunächst mit rothbrauner Farbe in Lösung, um gleich darauf grossenteils in Form kleiner, grünglänzender Krystallchen wieder auszufallen. Letztere werden nach dem Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. So werden hübsche, dunkelmetallgrün glänzende Täfelchen erhalten, welche sich gegen 275° zersetzen, während ein Theil sublimirt, und in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, gut in heissem Eisessig löslich sind. Natronlauge löst mit grüner Farbe. Dem Resultate der nachstehenden Analyse zu Folge, welche mit bei 120° getrockneter, fein gepulverter Substanz ausgeführt wurde, enthält der Körper zwei Wasserstoffatome weniger, als das Trioxypheylaposafranon und wird dementsprechend am einfachsten als ein sich von diesem ableitendes Chinon aufgefasst.

$C_{18}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 67.92, H 3.14, N 8.81.
Gef. » 67.54, » 3.23, » 9.26, 9.16.

Hierbei bleibt es einstweilen unentschieden, ob *p*-Chinon (Formel I) oder *o*-Chinon (Formel II) vorliegt.

Behandelt man Trioxypheylaposafranon mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so löst sich dasselbe unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, welche sehr bald einen voluminösen gelben Niederschlag ausscheidet, während die Gasentwicklung andauert. Nach beendeter Reaction wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. So wurden hellgelbe, mikroskopische Nadelchen erhalten, welche in Wasser unlöslich, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind und aus letzterer Lösung durch verdünnte Salzsäure unverändert gefällt werden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz bewies, dass das vermutete Tetraketon der folgenden Formel I nicht vorlag, während



Eigenschaften und analytischer Befund mit einem Körper der Formel II harmoniren würden, welcher aus dem intermediär gebildeten Polyceton durch Aufspaltung des Ketonringes entstanden gedacht werden kann.

$C_{16}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 65.30, H 3.40.

Gef. » 65.57, » 3.85.

Leider war die erhaltene Menge an reiner Substanz so gering, dass das Studium derselben nicht weitergeführt werden konnte.



2 g Trioxyphenylaposafranon, 1 g entwässertes Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid wurden einige Zeit im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse färbt sich bald intensiv rothviolet und das Acetyl derivat krystallisiert grossenteils aus. Man setzt nun das mehrfache Volum Wasser zu, lässt einige Zeit stehen, filtriert nach vollständigem Erkalten ab, trocknet und krystallisiert aus kochendem Benzol um. So werden rothviolette Nadeln mit schwachem Kupferglanz erhalten, welche etwas in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol mit violetrother Farbe löslich sind und sich zwischen 220 und 225° zersetzen. Englische Schwefelsäure löst mit orangegelber, durch Wasserzusatz in grün übergehender Farbe. Die Substanz hat sehr viel Aehnlichkeit mit ihrer Stammsubstanz, dem von Jaubert entdeckten Aposafranon. Sie wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_2O_7$. Ber. C 64.57, H 4.03, N 6.27.

Gef. » 64.20, » 4.19, » 6.42.

Es wurde versucht, aus dem Trioxyaposafranon ein Oxim darzustellen, jedoch gelang dieses ebenso wenig, wie mit dem Aposafranon selbst. Wie bereits betont wurde, spricht dieses negative Verhalten der Indone gegen Hydroxylamin gegen die parachinoide Structur derselben und zu Gunsten der Nietzki'schen Anhydridformel.

¹⁾ A = $CO \cdot CH_3$.



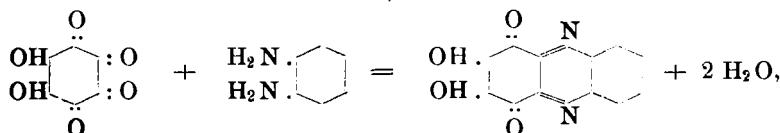
wurde in ganz gleicher Weise aus Tetroxychinon und Methyl-*o*-phenylendiamin dargestellt, wie das Phenyllderivat aus der phenylirten Base. Es krystallisiert aus Eisessig in grünen, schwach metallglänzenden Nadelchen oder Blättchen und zersetzt sich zwischen 250 und 255°, ohne zu schmelzen. Die Schwefelsäurereaction ist dieselbe wie beim Phenyllderivat. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{13}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 60.47, H 3.88, N 10.86.

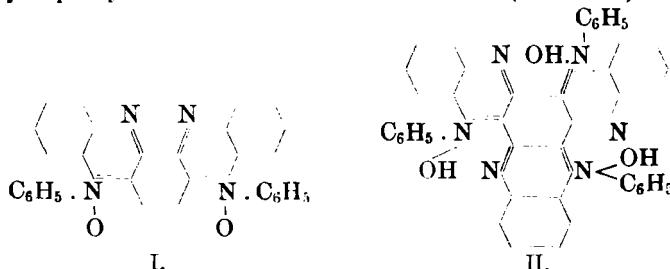
Gef. » 60.34, » 3.88, » 10.88.

Einwirkung von Rhodizonsäure auf Phenyl-*o*-phenylen-diamin.

Während Rhodizonsäure auf nicht alkylirte Orthodiamine¹⁾ in normaler Weise reagirt, indem je ein Molekül unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammentreten, z. B.



wirkt sie auf Phenyl-*o*-phenylen-diamin in complicirter Reaction ein. Bei Anwendung gleicher Moleküle der Componenten bleibt immer ein Theil der Säure unverändert, während alles Amin in Reaction tritt. Es entsteht ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich drei verschiedenen Condensationsproducten, von denen eines identisch mit dem Condensationsproduct aus Tetroxychinon und Amin, dem im vorhergehenden Capitel beschriebenen Trioxymethylaposafranon ist. Hieraus folgt, dass die Rhodizonsäure zum Theil Sauerstoff abgebend, d. h. oxydiren wirkt, und dabei selbst in Tetroxychinon übergeht, welches sich seinerseits mit dem Amin condensirt. Ein zweites Product, welches das Hauptproduct der Reaction darstellt, besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Diindons aus zwei Mol. Phenyl-*o*-phenylen-diamino und 1 Rhodizonsäure. (Formel I.)



¹⁾ Diese Berichte 20, 322.

Unaufgeklärt bleibt einstweilen, wozu der von einem Theil der Rhodizonsäure abgegebene Sauerstoff verbraucht wird. Da einmal ein blauer, basischer Körper in den Mutterlaugen verblieb, so ist es möglich, dass in gewisser Menge noch die dreifache Azonium-Base entsteht. (Formel II.) Da dieselbe dem Trichinoyl und nicht der Rhodizonsäure entspricht, so ist zu ihrer Bildung Sauerstoff nötig, welcher von dem sich reducirenden Theil der Säure abstammen könnte. Die Entscheidung dieser Frage wird von dem Resultat neuer Versuche abhängen.

1 Mol.-Gew. = 2 g Natriumrhodizonat wurden in 50 ccm Wasser vertheilt, tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt und mit der wässrigen Lösung von 2 g = 1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenyldiaminchlorhydrat vermischt. Binnen Kurzem bildete sich ein dichter, grünlich-schwarzer Niederschlag, welcher nach einigen Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Beim Behandeln einer Probe mit verdünnter, kalter Natronlauge zeigte sich, dass ein Theil mit braungelber Farbe in Lösung ging, während der Rest als dunkel-violette Masse ungelöst blieb. Der ganze Niederschlag wurde hierauf mit viel Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei zunächst fast alles in Lösung ging. Gleich darauf begann schon in der Hitze eine Krystallisation braungrüner Kryställchen. Man liess etwas erkalten und saugte noch warm ab. Das Filtrat schied gleich darauf eine zweite Krystallisation metallglänzender, blauvioletter Körner ab, während die Mutterlauge noch stark gefärbt blieb. Die erste Krystallisation (0.7 g) erwies sich in verdünnter Natronlauge vollkommen löslich, wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte alle Eigenschaften des im vorhergehenden Capitel beschriebenen Trioxypaposafranons, sodass an der Identität nicht zu zweifeln war. Die zweite Krystallisation (1.8 g) war in Natronlauge unlöslich, löste sich in siedendem Alkohol mit schmutzig-blaugrüner Farbe und ergab auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure ein Chlorhydrat in messung-glänzenden Kryställchen. Während des Erkaltens schied die alkoholische Lösung der Base eine reichliche Krystallisation violet-metallglänzender Körner ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol mit schmutzig-violetter Farbe löslich waren und, nach dem Befund unter dem Mikroskop und dem Resultat der Analyse zu urtheilen, einen einheitlichen Körper repräsentirten. Wurde bei 105° getrocknet.

$C_{30}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 77.25, H 3.86, N 12.02.
Gef. » 76.80, » 3.98, » 12.00.

Der Körper ist offenbar das doppelte Indon aus 1 Molekül Rhodizonsäure und 2 Molekülen Phenyl-*o*-phenyldiamin. Er besitzt keine sauren, dagegen schwach basische Eigenschaften. Das oben erwähnte Chlorhydrat verliert schon bei 100° alle Salzsäure und

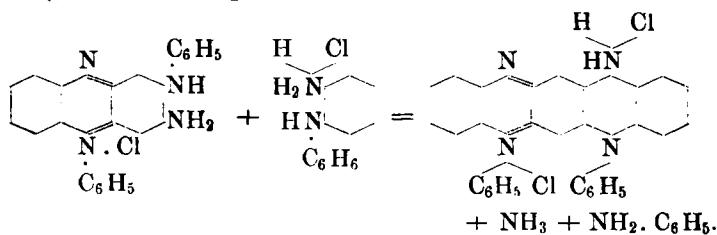
hinterlässt die Base als violette, aufgeblähte Masse. Die alkoholischen Mutterlaugen der beiden Ausscheidungen waren grünblau gefärbt und schieden nach weiterer Concentration und längerem Stehen einen in Alkohol leicht löslichen Körper in dunklen Nadeln ab. Derselbe wurde nur in geringer Menge erhalten und soll weiter untersucht werden.

Genf, 28. August 1898. Universitätslaboratorium.

414. F. Kehrmann und A. Duret¹⁾: Ueber ein Isomeres des Diphenylfluorindins.

(Eingegangen am 1. Oct.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor etwa 2 Jahren hat der Eine von uns mit H. Bürgin²⁾ über ein mit dem Dichlorhydrat des Diphenylfluorindins isomeres Chlorid berichtet. Beide Salze entstehen neben einander beim Zusammenschmelzen von Anilinoaposafraninchlorid mit dem Chlorhydrat des Phenyl-*o*-phenylenamins und viel Benzoësäure bei einer Temperatur von 260°. Aus den Eigenschaften wurde damals geschlossen, dass das isomere Chlorid als Azoniumverbindung aufzufassen und nach folgender Gleichung entstanden zu denken sei:



Wir haben das Studium dieses Körpers fortgesetzt und unser Augenmerk zunächst auf die Reindarstellung und Analyse der dem Chlorid entsprechenden, blaugrün gefärbten Base gerichtet. Wider Erwarten zeigte sich, dass diese Base sauerstofffrei ist und dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie Diphenylfluorindin, dass sich also die Isomerie nicht nur auf die Salze, sondern auch auf die Base erstreckt. Wir zweifeln dennoch nicht, dass die Entstehung des Chlorids durch die vorstehende Gleichung richtig wiedergegeben ist, und nehmen an, dass die sauerstofffreie Base unter Abspaltung von Wasser und Bildung eines neuen 6-gliedrigen Ringes aus der dem

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1897. ²⁾ Diese Berichte 29, 1820.