

49. Fr. Fichter und Benno Mühlhauser:
Messungen an der α -Aethylidenglutarsäure.

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

Vor etwas mehr als Jahresfrist beschrieb H. v. Pechmann¹⁾ im Verfolg seiner interessanten Versuche über Polymerisationsprodukte ungesättigter Säuren die Dicrotontsäure oder α -Aethyliden- β -methylglutarsäure, die ein höheres Homologes der von Fichter und Eggert²⁾ untersuchten β -Aethylidenglutarsäure darstellt. Die Dicrotontsäure zeigt nun die Eigenthümlichkeit, dass die Differenz der Aequivalentleitfähigkeiten des Natriumsalzes bei den Verdünnungen $v = 32 \text{ L}$ und $v = 1024 \text{ L}$ nicht rund 20 Einheiten ausmacht, wie nach der Ostwald'schen Regel³⁾ für eine zweibasische Säure zu erwarten wäre, sondern nur 11.9 Einheiten.

Wir haben deshalb die α -Aethylidenglutarsäure und ihr Natriumsalz ebenfalls den entsprechenden Messungen unterworfen und dabei folgende Zahlen erhalten. Die Differenz des Aequivalentleitvermögens des α -äthylidenglutarsauren Natriums, gemessen in reciproken Ohm⁴⁾ bei 25°, beträgt für die Verdünnungen 32 L und 1024 L 16.4, oder umgerechnet auf reciproke Siemens-Einheiten 15.5; die Abweichung vom richtigen Werth liegt noch innerhalb der sonst beobachteten Ausnahmewerthe, und das Verhalten der Dicrotontsäure steht also vereinzelt da. Die Dissociationskonstante der α -Aethylidenglutarsäure beträgt $K = 0.0032$ bei 25° und schliesst sich damit dem für die α -Aethyliden- β -methylglutarsäure beobachteten $K = 0.00281$ gut an.

Basel, Januar 1902. Universitätslaboratorium.

50. F. Kehrmann und A. Saager: Ueber das einfachste Azoxon.

(Eingegangen am 13. Januar 1902.)

Das Phenazoxon, die Grundsubstanz des Resorufins und Gallo-cyanins, entsteht ziemlich glatt durch Oxydation von Phenoxazin mit Eisenchlorid, wenn man das nachstehend beschriebene Verfahren einschlägt.

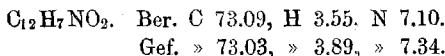
Man löst 0.5 g Phenoxazin in 100 ccm kaltem Eisessig und setzt zunächst unter Kühlen eine kalte, concentrirte, wässrige Eisenchlorid-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3323 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 31, 1998 [1898].

³⁾ Vergl. diese Berichte 21, 3534 [1888].

⁴⁾ Nach F. Kohlrausch und L. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

lösung, etwa das 10-fache der Theorie, hinzu. Die anfangs farblose Lösung wird rothviolet und enthält dann das unbeständige Chlorid des Phenazoxoniums. Man verdünnt jetzt mit siedendem Wasser auf ungefähr ein Liter und erhitzt während einiger Minuten zum Sieden. Die violetrothe Farbe geht nun durch schmutzig-blau und grün in rothbraun über, während ein geringer Niederschlag entsteht. Man kühlt ab, saugt ab, wäscht mit Wasser und extrahirt das Filtrat wiederholt mit Benzol, welches das Phenazoxon mit goldgelber Farbe löst. Die Benzollösung wird nun im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in der eben hinreichenden Menge siedendes Alkohols gelöst und die orangegelbe Lösung in 300 ccm siedendes Wasser gegossen. Man verjagt nun den Alkohol durch Kochen, wo bei ein geringer, aus Verunreinigungen bestehender Niederschlag entsteht, und filtrirt siedend heiss durch einen Faltenfilter. Aus der orangerothen, wässrigen Lösung krystallisiert während des Erkaltens reines Phenazoxon, etwa 0.2 g., in goldbraunen, glänzenden Blättchen aus. Der oben erwähnte, durch Abkühlen und Filtriren der Reactionslösung erhaltene Niederschlag liefert, mit Hilfe von Alkohol und Wasser in beschriebener Weise gereinigt, noch eine gewisse Menge, 0.05 – 0.1 g., derselben Verbindung. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.



Der Schmelzpunkt liegt bei $216 - 217^{\circ}$. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem, ziemlich gut in siedendem Wasser mit orangerother Farbe. In Alkalien ist dieselbe unlöslich. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist in dünner Schicht röthlich-braun, in dicker schmutzig-grün gefärbt. Auf Wasserzusatz geht die Färbung durch rothbraun in hell orangegelb über. Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt, und die Salze werden durch Wasser vollkommen dissociirt. ~~Was~~ Abgesehen von der Farbe, besitzt der Körper viel Ähnlichkeit mit Aposafranon, was in den folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommt:

