

methan isolirt haben, welches aus Toluol in kleinen, gut ausgebildeten, weissen Stäbchen krystallisirte, welche bei 275°, vorher etwas sinternd, schmolzen.

0.1032 g Sbst.: 0.3537 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₂₅H₂₀. Ber. C 93.74, H 6.25.

Gef. » 93.48, » 6.36.

Ausserdem fand sich im Reactionsproduct, in etwas reichlicherer Menge, Triphenylmethylperoxyd vor.

0.1053 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₂. Ber. C 87.9, H 6.1.

Gef. » 88.6, » 6.1.

354. Otto Fischer und Erich Schindler: Ueber die Oxydation des Naphtophenazins mit Chromsäure. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde berichtet, dass bei der Oxydation des Naphtophenazins mit Chromsäure α - β -Diketonaphthophenazin in beträchtlichen Mengen gebildet wird. Es wurde dabei erwähnt, dass dieses Diketoproduct durch Kochen mit concentrirter Natronlauge in zwei Säuren übergeht, von denen die eine in Wasser leicht löslich ist, während die andere darin nabezu garnicht sich auflöst und den hohen Schmp. 275° besitzt. Bei weiterer Untersuchung²⁾ dieser Reactionen haben wir nun gefunden, dass je nach den Bedingungen recht complicirte Processe eintreten, wie dies ja auch bei der Einwirkung von Alkali auf das dem Diketonaphthophenazin analoge Phenanthrenchinon der Fall ist. Zunächst erhielten wir, wie früher bemerkt, in sehr geringer Menge eine Säure vom Schmp. 223—224°, die als ein Analogon der Diphenylenglykolsäure betrachtet wurde. Dies ist jedoch durch die weitere Untersuchung nicht genügend gestützt worden. Wir lassen es daher dahingestellt, ob dem so ist. Die Hauptprodukte der Reaction sind neben beträchtlichen Mengen von braunen und grünen Harzen zwei Säuren vom Schmp. 237° und 275°,

¹⁾ Diese Berichte 36, 3624 [1903].

²⁾ Auch Hr. M. Reiche hat sich an der Untersuchung betheiligt, siehe Dissertation, Erlangen 1904.

welche sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasser leicht trennen lassen. Ausserdem ist in der Schmelze immer etwas eines Ketons (siehe später) vorhanden, sowie auch immer eine sehr starke Säure in geringer Menge, die bei ca. 250° schmilzt.

Wir haben nun von diesen Substanzen die am leichtesten zugänglichen Säuren vom Schmp. 237° und 275° genauer charakterisiert.

Was zunächst die Darstellung des Diketonaphophenazins anbetrifft, so verfährt man zweckmässig so:

5 g Naphtophenazin, 40 ccm Eisessig und 10—15 ccm Acetanhydrid werden auf dem Wasserbade erhitzt und nun mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 75 ccm siedendem Eisessig gelöst, innerhalb 10—15 Minuten nach und nach versetzt. Es erfolgt zuweilen stürmische Reaction. Das Diketoproduct wird dabei schon teilweise in der Hitze zur Abscheidung gebracht. Die erkaltete Masse wurde abgesaugt, zunächst mit Eisessig, dann mit Wasser, endlich mit Alkohol-Benzol gewaschen. Man gewann so etwa 3 g Diketonaphophenazin in prächtigen, goldgelben Prismen, die nach nochmaligem Umkristallisiren aus siedendem Eisessig analysenrein sind. Aus der Mutterlauge des Reactionsproductes wurde außer unverändertem Naphtophenazin auch das bei 207—208° schmelzende, später beschriebene Lacton, sowie etwas Keton vom Schmp. 187° (siehe später) gewonnen.

5 Theile Diketonaphophenazin wurden mit 30 Theilen Aetznatron in 30 ccm Wasser gelöst, einige Stunden unter zeitweisen Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht; die Masse wird alsbald unter Abscheidung grünlichblauer, amorpher Flocken dunkelbraun, zuletzt fast schwarz. Vermeidet man dabei das zu starke Eindicken, so wird hauptsächlich die wasserlösliche Säure gebildet, während beim intensiven Schmelzen ohne weiteren Wasserzusatz, bis das ganze Gemisch anfängt, flüchtige Verbindungen zu entwickeln, hauptsächlich die schwer lösliche Säure gebildet wird. Die dunkle Schmelze wird öfters mit Wasser ausgekocht, das zurückbleibende Harz abermals mit Aetznatron geschmolzen, bis nur noch wenig Harz zu bemerken ist. Die wässrigen, stark gefärbten alkalischen Brühen werden mit Salzsäure angesäuert, wobei die schwer lösliche Säure meist ausfällt, aus deren Filtrat durch starkes Concentriren die leichter löslichen Producte gewonnen werden. Gereinigt werden die Säuren durch Auflösen in verdünntem Ammoniak, Kochen mit Thierkohle und Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol resp. bei der leicht löslichen Säure aus Wasser.

Die letztere bildet silberglänzende, farblose, flache Prismen oder Blättchen, ist in beissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 237°, wobei sie Wasser abgibt und nach und nach in ihr beständiges Anhydrid übergeht. In concentrirter Schwefelsäure ist sie rein gelb löslich.

0.1562 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1039 g Sbst: 9.7 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₅H₁₀N₂O₃. Ber. C 67.67, H 3.8, N 10.52.
Gef. • 67.80, » 4.3, • 10.64.

Das Kaliumsalz der Säure krystallisiert aus concentrirten Lösungen in glänzenden Blättchen, Natrium- und Ammoniumsalz sind nadelig. Letzteres krystallisiert zwar sehr schön, gab aber wegen Dissociation keine befriedigende Werthe bei der Analyse. Sehr schön scheidet sich das Baryumsalz ab, nämlich in langen, büschelförmig verwachsenen Nadeln von seidenartigem Glanz.

0.1730 g Sbst. bei 120° getrocknet: 0.0603 g BaSO₄.

C₃₀H₁₈N₄O₆Ba. Ber. Ba 20.54. Gef. 20.47.

Das exsiccatortrockene Salz enthält 4 Mol. Wasser.

Die Säure C₁₅H₁₀N₂O₃ ist eine ausgesprochene Lactonsäure. Durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Eisessig oder besser mit 6 Theilen Acetanhydrid verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in das Lacton C₁₅H₈N₂O₂ über, das aus der Anhydridlösung direct in langen, farblosen Nadeln auskristallisiert oder durch Zusatz von Wasser daraus abgeschieden wird. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Aether, schwer in Petroläther. Sehr charakteristisch ist der Dimorphismus dieser Substanz. Löst man sie z. B. in Benzol oder Aceton, so scheidet sie sich immer zunächst in langen Prismen ab, die aber innerhalb des Lösungsmittels nach ein oder mehrtagigem Stehen sich in prächtig ausgebildete, sechseckige, derbe, schwach gelbliche Krystalle verwandeln. Der Schmelzpunkt beider Modification ist der gleiche, 207—208°.

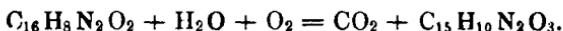
0.1447 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.1240 g Sbst: 0.3292 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₅H₈N₂O₂. Ber. C 72.6, H 3.3, N 11.30.
Gef. » 72.7, 72.4, » 3.7, 3.66, • 11.42.

Das Lacton ist unzersetzt flüchtig; beim Kochen mit Wasser geht es sehr langsam, beim Kochen mit Ammoniak oder Soda ziemlich rasch in die obige Säure über.

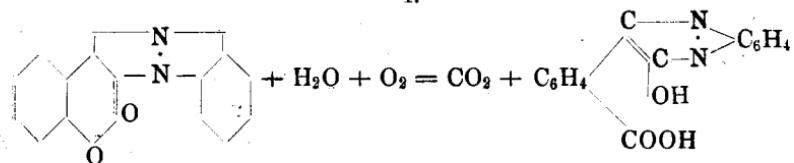
Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Benzol gab im Mittel das Mol.-Gew. 247. Ber. 248.

Was nun die Bildung der Säure beim Schmelzen des Diketonephthophenazins mit Natronlauge angeht, so erfolgt sie nach der Gleichung:

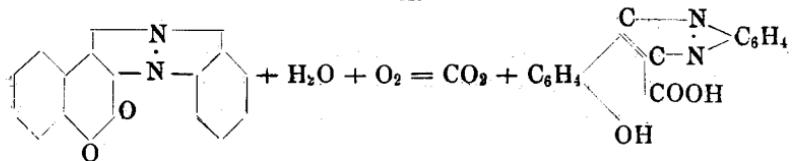


Der Vorgang lässt sich jedoch zweifach formuliren:

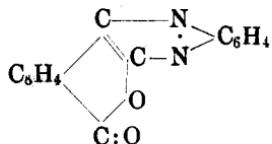
I.



II.



Wenn nun auch Formel I plausibler erscheint in anbetracht der Erfahrungen bei der Oxydation des Phenanthrenchinons, so ist jedoch ein directer Beweis dafür nicht gelungen. Das Lacton ist demnach:



resp. das der Formel II entsprechende Isomere.

Entsprechend diesen Formeln lässt sich das Lacton auch durch weitere Oxydation des Diketonaphthonazins mit Chromsäure in Eisessiglösung gewinnen und ist auch, wie bereits in der Einleitung bemerkt, in der Mutterlauge von der Darstellung des Diketonaphthonazins enthalten und lässt sich daraus durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Benzol vom unveränderten Napthophenazin trennen.

Für die Säure $C_{15}H_{10}N_2O_3$ schlagen wir den Namen Phenyl-oxychinoxalincarbonsäure vor.

Weitere Oxydation des Diketonaphthonazins.

5 g Diketonaphthonazin wurden mit 400 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nicht vollständige Lösung erreicht wird; man gab nun nach und nach 10 g CrO_3 in 50-proc. Essigsäure hinzu, wobei alsbald Reaction unter Entwicklung von Kohlensäure eintrat. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit Zinkstaub nicht mehr blaue Flocken abschied (Reaction auf Diketonaphthonazin), sondern nur etwas braunroth wurde. Der nun mit Wasser gefällte, gelblichweisse Niederschlag wird beim Stehen theilweise krystallinisch. Derselbe ist in kaltem Ammoniak unlöslich, enthält also keine freie Säure, die aus ihm erst beim Kochen mit Ammoniak gebildet wird.

Durch mehrfaches Umkristallisiren aus Aceton wurde daraus das oben beschriebene Lacton vom Schmp 207—208° in den prächtigen sechseitigen, derben Krystallen gewonnen.

0.2055 g Sbst.: 0.5466 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₁₅H₈N₂O₂. Ber. C 72.6, H 3.3.

Gef. » 72.5, » 3.2.

Die Mutterlauge dieses Körpers war stark grünlichgelb gefärbt und enthielt noch eine schöne gelbe Ketonsubstanz, die durch Kristallisation schwierig vom Lacton zu trennen ist. Zum Zweck ihrer Gewinnung wurde daher die Acetonmutterlauge verdampft und der gelbe Rückstand längere Zeit mit Soda gekocht; hierdurch geht das Lacton in die Säure über, während das alkaliunlösliche Keton zurückblieb. Letzteres, dessen Menge übrigens ziemlich gering war, wurde aus Eisessig in schönen, gelben Prismen vom Schmp. 187° gewonnen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure braunroth.

0.1057 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0319 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 742 mm).

C₁₅H₈N₂O. Ber. C 77.5, H 3.4, N 12.1.

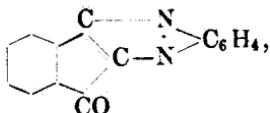
Gef. » 77.3, » 3.4, » 12.2.

Sehr charakteristisch für das Keton ist sein Phenylhydrazon. Giebt man zur alkoholischen oder essigsauren Lösung desselben 1 Mol. Phenylhydrazin und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbrothe Prismen ab, die aus Alkohol leicht in centimeterlangen, rothen Nadeln anschliessen und bei 216—217° schmelzen.

0.1413 g Sbst.: 24.5 ccm N (21°, 736 mm).

C₂₁H₁₄N₄. Ber. N 17.4. Gef. N 17.5.

Nach diesen Eigenschaften dürfte das Keton C₁₅H₈N₂O vorliegen, das wir als Ketoindenophenazin bezeichnen, da ihm offenbar die Constitution:



zuzuertheilen ist.

Phenylchinoxalinecarbonsäure. Wie oben bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Diketonaphthophenazin, wenn man stark schmilzt, bis organische Dämpfe entweichen, eine in Wasser fast unlösliche Säure vom Schmp. 275°. Sie wurde durch Auskochen der Schmelze mit Wasser vom Harz getrennt, durch Salzsäure gefällt, und der ziemlich stark gefärbte Niederschlag durch Auflösen in Ammoniak und Kochen mit Thierkohle gereinigt; aus der ammoniakalischen Lösung fielen nun mit Salzsäure weisse

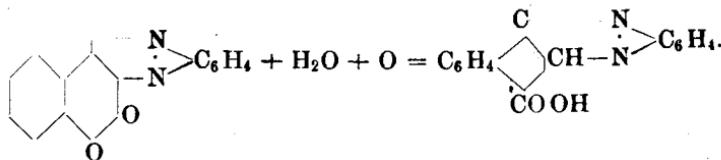
Flocken aus, die durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln oder Büscheln gewonnen wurde. Sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 275°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich gelb.

0.1145 g Sbst.: 0.3018 g CO₂, 0.0427 g H₂O: — 0.1532 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0567 g H₂O: — 0.1622 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 738 mm).

C₁₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 72.0, H 4.0, N 11.2.
Gef. » 71.9, 71.8, » 4.2, 4.5, » 11.3.

Die Substanz ist eine schwache Säure; sie bildet zwar ein sehr schön krystallisirendes Ammonsaltz, das aber bereits beim Trocknen Ammoniak verlor, ihr Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge ziemlich schwer löslich und krystallisiert in glänzenden, sternförmig verwachsenen Nadeln.

Da die Säure bei der Destillation 1 Mol. Kohlensäure verliert und in Phenylchinoxalin: $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}} \text{C}_6\text{H}_4$, übergeht, so ist sie dessen Carbonsäure:



Wahrscheinlich entsteht sie bei der Natronschmelze durch Reduktionswirkung aus der leicht löslichen Säure C₁₅H₁₀N₂O₃.

Zur Darstellung des Phenylchinoxalins wurden 2 g der Säure mit Sand gemischt und auf 320—350° erhitzt; es entstand ein gelbliches Sublimat. Dies und der Rückstand wurden mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei weisse Nadeln übergingen. Die Ausbeute betrug 0.7 g. Aus Petroläther umkristallisiert erhielt man beim raschen Abkübeln lange, feine Nadeln, die sich beim längeren Aufbewahren in der Lösung in derbe Prismen verwandelten. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform etc., schwerer nur in Petroläther und in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich gelb, ebenso in concentrirter Salzsäure. Der Schmelzpunkt wurde bei 78° gefunden¹⁾.

0.1363 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.060 g H₂O: — 0.1602 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 733 mm).

¹⁾ Die Substanz dürfte demnach mit dem von O. Hinsberg, Ann. d. Chem. 292, 246, auf anderem Wege dargestellten Mono-(6)-phenylchinoxalin identisch sein.

$C_{14}H_{10}N_2$. Ber. C 81.6, H 4.9, N 13.6.
Gef. » 81.5, » 4.9, » 13.5.

Schliesslich sei bemerkt, dass bei der Oxydation der beiden bekannten Naphtazine ähnliche Resultate gewonnen wurden, wie bei der des Naphtophenazins. Hierüber wird später berichtet werden.

355. F. Giesel: Ueber das Spectrum des Heliums
aus Radiumbromid.

(Eingegangen am 11. Juni 1906.)

Im vorigen Jahre habe ich eine einfache Methode des Nachweises des aus Radiumemanation gebildeten Heliums gegeben ¹).

Der Gasinhalt der Röhren hat seitdem eine solche Zunahme an Helium erfahren, dass bei Betrieb mit Inductionsstrom am Leuchten der Uebergang vom anfänglichen höchsten Röntgen-Vacuum zum Geissler'schen nun an der 5 ccm-Röbre constatirt werden konnte. Sämmtliche Heliumlinien ²) sind neben Wasserstoff als Verunreinigung (aus schwer entfernbaren minimalen Resten von Wasser herstammend) mit einer Deutlichkeit wie an einer käuflichen Heliumröhre zu beobachten.

Ich konnte das Spectrum dieser Röhre mit einem Spectrographen in relativ kurzen Expositionzeiten von 20 - 40 Minuten auf der photographischen Platte festhalten und gebe zwei Aufnahmen als Reproduction in $1\frac{1}{2}$ -facher Vergrösserung wieder. Da auf denselben Platten die Spectra von käuflichen Helium- und Wasserstoff-Röhren in gleicher Lage hinzugraphirt wurden, so findet man die correspondirenden Linien ohne Weiteres. Auf Platte 2 sind 13 Linien des Heliums im Spectrum der Radiumröhre gut zu identificiren, nämlich:

λ : 587.6, 504.8, 501.5, 492.2, 471.3, 447.2, 438.8, 414.4, 412.1, 402.6, 396.5, 388.9, 381.9.

Die Untersuchung wurde durch Mittel aus der Jagor-Stiftung gefördert.

¹) Diese Berichte 38, 2299 [1905].

²) Auch die im Roth gelegenen Linien λ 707 und λ 688 sind jetzt gut sichtbar.
