

In diese Klasse von Verbindungen gehört auch das
Naphthacen-chinhydron.

Löst man die äquimolekularen Mengen von Naphthacendichinon und Dioxynaphthacenchinon in siedendem Nitrobenzol, so krystallisiert alsbald in schönen, schwarzen Nadeln das Chinhydron, $C_{18}H_8O_4$. $C_{18}H_{10}O_4$, aus. Diese Substanz hat sich als identisch mit der am Schlusse der ersten Mitteilung erwähnten und (unter allem Vorbehalt) als desmotrope Form des Naphthacendichinons angesprochenen erwiesen, auf deren Chinhydron-Charakter mich Hr. Roland Scholl freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die loc. cit. angeführte Analyse läßt sich auch auf die obige Formel deuten.

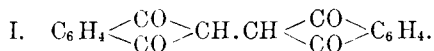
In Bezug auf die Nomenklatur der vorstehenden Verbindungen hat mir Hr. P. Jacobson einige wertvolle Fingerzeige gegeben, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

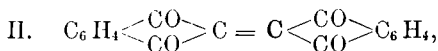
65. Hugo Voswinckel: Über Bisdiketohydrinden.

(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung in der Naphthacen-Reihe¹⁾ wurde ein Teil des als Ausgangsmaterial benutzten Dioxynaphthacenchinons nach der von Gabriel und Leupold²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Hierbei bildet sich gleichzeitig und in überwiegender Menge das von Nathanson³⁾ aufgefundene Bisdiketohydrinden (Diindandionyl, Diphthalyläthan).



Auf diese Weise in Besitz einer größeren Menge dieses eigenartigen Körpers gelangt, erschien es mir nicht uninteressant, zu versuchen, ihn durch Oxydation in das Kohlenstoffanalogon des Indigos



überzuführen.

Diese Versuche haben nun zwar nicht zu der gewünschten Substanz geführt, ergaben aber ein schön krystallisierendes Produkt, das, an sich vollkommen farblos, in wäßrigen Alkalien mit einer so überaus reinen und intensiven indigoblauen Farbe löslich war, daß ihm ein gewisses

¹⁾ Diese Berichte **38**, 4015 [1905] und voranstehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **31**, 1159 [1898]. ³⁾ Diese Berichte **26**, 2582 [1893].

Interesse nicht versagt werden konnte. Es wurde daher ein Versuch zur Aufklärung seiner Konstitution unternommen.

Bisdiketohydrinden und Salpetersäure.

10 g Bisdiketohydrinden wurden in ein Gemisch von 50 ccm Salpetersäure (1.48) und 50 ccm Eisessig, welches durch eine Kältemischung auf eine Temperatur von 0° gebracht war, eingetragen. Unter geringer Selbsterwärmung (es wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über + 3° stieg), ging alles in Lösung. Es wurde nun in Eiswasser gegossen, worauf sich eine feste, fast weiße Masse abschied, die auf Ton getrocknet und im Vakuum über Natronkalk von der sehr hartnäckig anhaftenden Salpetersäure befreit wurde. Ausbeute 10 g. Diese Substanz löst sich, wie erwähnt, in kaustischen Alkalien mit indigblauer Farbe. Sie ist aber, wie sich alsbald zeigte, nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei verschiedenen Oxydationsstufen der Ausgangssubstanz. Die eine hiervon ist in Chloroform, Benzol und Äther äußerst leicht, die andere sehr schwer löslich. Das Gemisch wurde demnach mit kaltem Benzol extrahiert, wobei ein weißer Körper zurückblieb, der, mehrmals aus siedendem Chloroform umkrystallisiert, wasserhelle, kurze, sechsseitige Prismen mit Doma, vom Schmp. 211°, ergab. Ausbeute 4 g.

0.1692 g bei 105° getrocknete Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1577 g vakuumtrockne Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.0515 g H₂O).

C₈H₁₂O₆. Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.01, 66.60, » 3.56, 3.63.

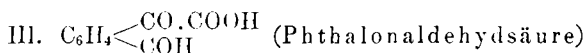
Die Substanz ist unzersetzt sublimierbar. In kohlen-sauren Alkalien, sowie in Ammoniak löst sie sich mit gelbbrauner, in kaustischen Alkalien zunächst ebenfalls gelbbraun, dann aber bei weiterem Zusatz des Alkalis mit rein indigoblaue-r Farbe. Diese Eigenschaft kommt aber, wie weiterhin gezeigt werden wird, nicht der Substanz selbst, sondern einem durch die Einwirkung des Alkalis entstandenen Umlagerungsprodukt zu.

Versetzt man nämlich die blaue alkoholische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich nicht wieder die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 211°, sondern eine neue vom Schmp. 240° ab.

Diese gibt die gleichen Analysenzahlen und ist in kaustischen Alkalien mit der erwähnten blauen Farbe, und in kohlen-sauren Alkalien mit brauner Farbe löslich. Sie ist voraussichtlich dasjenige Produkt, welches die blauen Alkalisalze gibt.

Die zweite Substanzmenge war aus Eisessig umkrystallisiert und stellte arblo-se Täfelchen vom Schmp. 211° dar.

Leider geht bei der Behandlung mit Alkalien neben der Umlagerung eine tiefgreifende Zersetzung vor sich, so daß die Ausbeute nur eine geringe ist. Die an sich ganz beständige Substanz zerfällt nämlich in alkalischer Lösung bei längerem Stehen oder Erwärmen bei Luftzutritt unter Verschwinden der blauen Farbe in weitere Spaltungsprodukte, unter denen sich Phthalsäure, Kohlensäure und eine Ketoaldehydsäure von der Formel

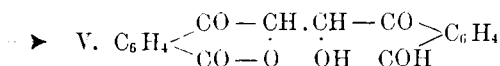
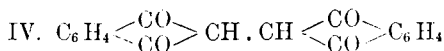


nachweisen ließen. Die letztere gibt übrigens einen wichtigen Fingerzeig für die Beurteilung der Konstitution der Verbindung.

Um einigen weiteren Aufschluß über die Konstitution der Substanz zu erlangen, bin ich zunächst zur Acetylierung, Benzoylierung und Methylierung geschritten. Die Substanz nimmt, wie sich zeigte, je eine Acetyl-, Benzoyl- und Methylgruppe auf. Die Acylderivate zeigen aber so hohe Schmelzpunkte (315° und 268°) im Vergleich zur Muttersubstanz (211°), daß man geneigt ist, auch hier eine Umlagerung anzunehmen.

Sodann wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin herangezogen. Es zeigte sich, daß die Substanz nicht weniger wie 5 Mol. dieses Agens unter Austritt von 5 Mol. Wasser aufzunehmen imstande ist.

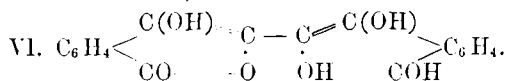
Alles dies läßt auf eine oxydierende Aufspaltung des Bisdiketohydrindens durch die Salpetersäure im Sinne der folgenden Formeln schließen:



Butan-2,3-diol-1,4-dion-diphen-*o*-methylsäurelacton-*o*-aldehyd.

Man gelangt so zu einer Substanz von der Formel V, die sehr wohl in der Lage ist, durch Alkalien verschiedene Umwandlungen zu erleiden, um schließlich eine Säure von der Formel III zu ergeben.

Über die Konstitution desjenigen Umwandlungsprodukts, welches den blauen Alkalisalzen zugrunde liegt, kann noch nicht viel gesagt werden. Vielleicht liegt eine bloße Enolisierung im Sinne der Formel VI vor.



Einwirkung von Natronlauge in der Kälte.

4 g des Einwirkungsproduktes von Salpetersäure auf Bisdiketo-hydrinden¹⁾ wurden in überschüssiger normaler Natronlauge gelöst und sofort in ca. 16-prozentige Salzsäure hineinfiltrierte. Alles unter möglichstem Luftabschluß. Das Filtrat schied alsbald haarfeine Nadeln und nach 24-stündigem Stehen noch eine kleine Menge wasserheller Prismen ab. Beide Krystallisationen wurden getrennt aus siedendem Eisessig, worin sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert und ergeben so die gleichen schönen Prismen vom Schmp. 240°.

Sie lösen sich in kohlensauren Alkalien und in Ammoniak mit rein rotbrauner, in kaustischen Alkalien zunächst mit braunroter und dann mit der schon erwähnten blauen Farbe.

0.1748 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3909 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆ + 2 aq. Ber. C 60.00, H 4.4.

Gef. » 60.99, » 4.1.

0.1691 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.4137 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 66.67, H 3.70, aq 10.0.

Gef. » 66.72, » 3.59, » 10.7.

Mit Dimethylsulfat behandelt, liefert sie einen Monomethyläther.

Einwirkung von Natronlauge in der Wärme:

Phthalonaldehydsäure, C₈H₄ < $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{COH} \end{matrix}$.

5 g Oxydationsprodukt wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der blauen Farbe erwärmt. Die klare, hellgelbe Lösung wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert, wobei sich lebhafte Gasentwicklung bemerkbar machte, und mit Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches nach einigem Stehen im Vakuum krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wurde eine in kleinen Prismen und Plättchen krystallisierte Säure vom Schmp. 144° erhalten.

0.1796 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3974 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

C₉H₆O₄. Ber. C 60.61, H 3.37.

Gef. » 60.35, » 3.46.

Mit Phenylhydrazin bildet die Säure ein Hydrazon vom Schmp. 229°. Sie ist demnach als eine Ketoaldehydsäure von der obigen

¹⁾ Diese Substanz (Formel V) wird weiterhin der Einfachheit halber lediglich als »Oxydationsprodukt« bezeichnet.

Formel [Halbaldehyd der Phthalonsäure] anzusprechen. Die isomere Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{COH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ist mit ihrer Entstehung aus der Muttersubstanz (Formel V) nicht vereinbar.

Einwirkung von Natriumcarbonat.

1 g Oxydationsprodukt wurde in einer verdünnten Sodalösung durch Schütteln und ganz gelindes Erwärmen zur Lösung gebracht. Die braunrote Lösung wurde filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Die alsbald ausgeschiedenen Krystalle (Schmp. 200°) wurden aus Chloroform, worin sie ziemlich schwer löslich sind, und Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 200° .

$C_{18}H_{12}O_6$. Ber. C 66.67, H 3.70.
Gef. » 66.14, » 3.52.

Acetylverbindung.

Durch kurzes Kochen des Oxydationsprodukts mit Essigsäureanhydrid und etwas frisch geschmolzenem Kaliumacetat erhält man eine braune Lösung, die beim Erkalten kleine, wasserhelle Krystallprismen oder Säulen abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigen sie den Schmp. 315° . Mit Natronlauge erst nach längerem Kochen Blaufärbung.

0.1389 g Subst.: 0.3328 g CO_2 , 0.0459 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_7$. Ber. C 65.57, H 3.83.
Gef. » 65.35, » 3.67.

Benzoylverbindung.

Kocht man das Oxydationsprodukt mit Benzoylchlorid und etwas frisch geschmolzenem Chlorzink, so tritt alsbald Lösung und nach dem Erkalten Ausscheidung kleiner Krystalltäfelchen ein, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 268° zeigen. Aus Chloroform-Ligroin erhält man stornförmig gruppierte Nadeln. In Natronlauge gehen sie erst nach längerem Kochen mit blauer Farbe in Lösung.

0.1378 g Subst.: 0.3514 g CO_2 , 0.0543 g H_2O .

$C_{25}H_{16}O_7$. Ber. C 70.09, H 3.74.
Gef. » 69.55, » 4.38.

Methylierung.

3 g Oxydationsprodukt wurden in wenig Wasser suspendiert, auf 0° abgekühlt und mit 20 ccm einer 10-prozentigen, ebenfalls auf 0° abgekühlten Natronlauge zur Lösung gebracht. Zu der blauen Lösung wurden 6 g Dimethylsulfat gegeben und nun auf der Maschine bis zum Verschwinden der blauen Farbe (etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden) geschüttelt. Nach einigem Stehen schieden sich bräunliche, mit Öl durchsetzte Krystalle ab. Sie wurden auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Blutkohle um-

krystallisiert. Die so erhaltenen farblosen, sternförmig gruppierten Prismen zeigten keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Sie bräunen sich, im Capillarrohr erhitzt, gegen 240° und zersetzen sich bei steigender Temperatur allmählich unter teilweiser Verflüssigung. In kohlensauren Alkalien lösen sie sich mit brauner Farbe und können hieraus durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden.

0.1348 g Sbst.: 0.3298 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 66.70, » 4.73.

Phenylhydrazin-Verbindung.

1 g Oxydationsprodukt, 1.5 g Phenylhydrazin und 20 cem Wasser wurden gelinde erwärmt. Die Lösung färbt sich sofort braun und scheidet eine geringe Menge Krystalle ab, die aber alsbald wieder in Lösung gehen. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazon in braunroten Nadeln aus. Sie wurden mit wenig heißem Alkohol ausgekocht, aus Eisessig umkrystallisiert und zeigten nun eine leuchtend rote Farbe und starken Metallglanz. Schmp. 209° . In Natronlauge sind sie selbst in der Wärme unlöslich.

0.1189 g Sbst.: 0.3234 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.1555 g Sbst.: 23.61 cem N (20° , 764.0 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_5 - 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 74.42, H 5.43, N 18.09.

Gef. » 74.17, » 5.56, » 17.50.

Die Substanz hat demnach 5 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 5 Mol. Wasser aufgenommen.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

66. Gustav Heller: Über N-Oxy-dioxindol (Trioxindol).

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1909.)

Stickstoff in ringförmigen Systemen vermag Hydroxyl nicht nur bei Fünfwertigkeit zu binden, sondern auch bei Betätigung von drei Valenzen, doch leiten sich alle bekannten Verbindungen dieser Art vom Indol ab. A. Reissert zeigte zuerst in bemerkenswerten und eingehenden Untersuchungen, daß sich Derivate des N-Oxyindols,

