

ständigen Zersetzung des Hydroperoxyds säuern die Verfasser die Lösung mit Schwefelsäure an. Selbstverständlich scheidet sich dann kein Jod mehr aus. Falls Kaliumpercarbonat ($K_2C_2O_6$) vorliegt, wird beim Ansäuern die Jodausscheidung sehr wahrscheinlich vermehrt, und die Verfasser bestimmen schließlich nicht die Jodmenge, welche bei der Einwirkung des Percarbonats auf neutrales Jodkalium entsteht, sondern die Jodmenge, die bei der Einwirkung von Percarbonat (oder Wasserstoffsuperoxyd) auf Jodwasserstoff frei wird.

Übrigens bin ich nicht für die eine oder andere Auffassung meines Natriumpercarbonats. Im Jahre 1903 habe ich gezeigt, daß dieses Natriumpercarbonat in wäßriger Lösung nicht vollständig in Natriumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, sondern 30 % dieser Verbindung unzersetzt in der Lösung fortbestehen können. Es wurde dies durch Untersuchung des Teilungskoeffizienten von Hydroperoxyd zwischen Äther und Wasser bei Gegenwart von Soda ermittelt. Am Schlusse dieser Arbeit¹⁾ sagte ich dennoch, daß eine bestimmte Ansicht über die Konstitution des überkohlen-sauren Natriums sich noch nicht bilden läßt.

Odessa, Chem. Laborat. der Universität, 1./14. Dezember 1909.

11. E. Vongerichten und L. Krantz: Über Chinolin-Rot.

[I. Mitteilung, aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1909.)

Chinolinrot, zuerst dargestellt 1882 von E. Jacobsen²⁾ durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Steinkohlenteer-Chinolin und Chlorzink, wurde von A. W. Hofmann³⁾ 1887 eingehender untersucht. Er wies zunächst nach, daß die Chinolinrot-Bildung nur in Gegenwart von Isochinolin und Chinaldin, nicht aber mit Chinolin oder Isochinolin allein vor sich geht, klärte die Zusammensetzung des Farbstoffs auf und stellte für das Chlorhydrat desselben die Formel $C_{26}H_{19}N_2Cl$ fest. Zusammensetzung und Resultate von Spaltungsversuchen durch Oxydation und Reduktion schienen eine gewisse Analogie des Körpers mit Malachitgrün zu verbürgen. Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium ergab neben Benzylmercaptan eine Base $C_{19}H_{14}N_2$, Destillation mit Zinkstaub eine stick-

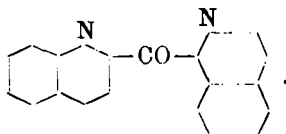
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, I, 494.

²⁾ D. R.-P. Nr. 19306 und diese Berichte 15, 2646 [1882], Ref.

³⁾ Diese Berichte 20, 4 [1887].

stoffärmere Base $C_{17}H_{15}N$. A. W. Hofmann sieht die erstere Base als ein Analogon des Tetramethyldiaminodiphenylmethans an und versucht, allerdings ohne Erfolg, die Synthese dieses Dichinolylmethans durch Einwirkung von Methylenjodid auf ein Gemenge gleicher Moleküle von Chinolin und Isochinolin. Spaltungsversuche mit Salzsäure und Oxydationsversuche mit Permanganat und mit Chromsäure ergaben Abspaltung des als Benzotrichlorid eingeführten Benzolrestes in Form von Benzaldehyd resp. Benzoesäure.

Bei Wiederholung des Oxydationsversuches haben wir neben Benzaldehyd in vorzüglicher Ausbeute eine sauerstoffhaltige Base $C_{19}H_{17}N_2O$ gewinnen können, welche für die Aufklärung der Konstitution des Farbstoffs von hervorragender Bedeutung zu sein scheint. Sie ist offenbar dem Michlerschen Keton analog konstituiert und dürfte das zu oben erwähneter Methanbase von A. W. Hofmann gehörige Keton darstellen. Mit Hydroxylamin gibt die neue Base ein Oxim, durch Behandlung mit konzentrierter Kalilauge tritt leicht Spaltung ein in eine stickstoffhaltige Säure und in Isochinolin. Unter der Annahme, daß diese Säure identisch mit Chinaldinsäure ist, erscheint für die Base folgende Formel eines Chinolyl-isochinolylketons als wahrscheinlich:



Der bei der Oxydation gleichzeitig beobachtete Benzaldehyd dürfte von der Ketongruppe der Base abgespalten worden sein.

Experimentelles.

Oxydation des Chinolinrots. Chinolinrot, dargestellt aus gleichen Molekülen Benzotrichlorid, Chinaldin und Isochinolin mittels Chlorzink, wird in Wasser gelöst (1.5 l Wasser auf 6 g Subst.) unter Zusatz von Schwefelsäure. Zu der heißen Lösung läßt man Bichromatlösung zufließen (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Farbstoff). Die grün gewordene Lösung wird konzentriert und bis zur schwach sauren Reaktion mit Natriumbicarbonat versetzt. Die in krystallinischen Massen abgeschiedene schwache Base erhält man beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in schwach grau gefärbten warzenförmigen Krystallen. Die Base schmilzt bei 125° ; sie löst sich in konzentrierter Säure leicht mit gelber Farbe auf, die Lösung entfärbt sich aber beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der Base. Sie ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Substanz ist schwer verbrennlich.

$C_{19}H_{19}N_3O$. Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.80.

Gef. » 79.47, » 4.43, » 9.41.

Im Gegensatz zum Michlerschen Keton gibt die Base mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung nur einen intensiv gelb gefärbten kristallinischen Niederschlag, keinen blauen oder roten Farbstoff.

Das Oxim der Ketonbase entsteht bei mehrstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung derselben mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat. Schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen, Schmp. 245° aus Alkohol.

0.1728 g Subst.: 20.8 ccm N (17° , 743 mm).

$C_{19}H_{19}N_3O$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.66.

Beim Erhitzen des Ketons mit konzentrierter Kalilauge in einer kleinen Retorte geht in das Destillat ein stark nach Isochinolin riechendes farbloses Öl über. Dasselbe gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung lange gelbe Nadeln, Schmp. 222° (Schmelzpunkt des Isochinolin-Pikrats $220-223^\circ$). Der Rückstand in der Retorte wurde aufgenommen mit Wasser, filtriert, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kupferacetat versetzt. Der grüne Niederschlag gab nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff usw. eine Krystallmasse, die mit Calciumcarbonat geglüht ein basisches Öl mit starkem Chinolingeruch gab. Wahrscheinlich liegt Chinaldinsäure vor.

12. Alfred Coehn und Hans Becker:

Studien über photochemische Gleichgewichte. III.¹⁾ Das Lichtgleichgewicht des Phosgens.

(Eingegangen am 3. Januar 1910; mitget. i. d. Sitzung v. Hrn. I. Koppel.)

Für die Ausgestaltung einer Theorie photochemischer Vorgänge wurde als erforderlich erkannt, die bisher nur spärliche Kenntnis solcher Vorgänge zu vermehren, bei welchen das Licht nicht als Katalysator, sondern als Energiequelle wirkt. Es hatte bisher den Anschein, als ob photochemische Wirkungen »erster Art«²⁾ überwiegen, bei welchen durch Licht lediglich der Ablauf der Reaktion bis zum gewöhnlichen Dunkelgleichgewicht beschleunigt wird, und als ob sich

¹⁾ I. Mitteilung: A. Coehn und H. Becker, Schwefeltrioxyd; Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 549 [1907]; Ztschr. f. physikal. Chem. **70**, 88 [1910]. — II. Mitteilung: A. Coehn und A. Wassiljewa, Chlorwasserstoff: Diese Berichte **42**, 3183 [1909].

²⁾ Helmholtz, Erhaltung der Kraft, S. 25 [1847]. E. Warburg, Verhandlgn. d. Deutsch. Physikal. Ges. **9**, 753 [1907]: