

Aus Tabelle 1 und 2 geht hervor, dass die Phosphorbestimmung nach *Fiske-Subbarow* nach Herstellung einer Eichkurve (Fig. 2), aus der sich eine Tabelle für die Zwischenwerte errechnen lässt, auch für das Stufenphotometer angewendet werden kann. Man erspart sich dabei die jeweilige Herstellung einer Vergleichslösung. Die Methode ist für Serienbestimmungen sehr geeignet, weil die Farbtintensität längere Zeit konstant bleibt.

Bei der Ausarbeitung der Methode war mir Herr Dr. A. *Gassmann*, Assistent an der chemischen Anstalt der Universität, Organische Abteilung, in dankenswerter Weise behilflich.

Pharmakologische Anstalt der Universität Basel,
Vorsteher Prof. Dr. H. Staub.

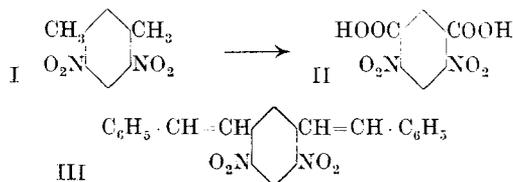
27. Über 4,6-Dinitro-isophtalsäure und einige Kondensationsprodukte aus Dinitro-xylo! und Dinitro-toluol mit Aldehyden

(16. Mitteilung über Isatogene und Indole¹⁾)

von Paul Ruggli und Otto Schmid.

(25. I. 35.)

Zur Fortsetzung unserer Studien war uns die Kenntnis der 4,6-Dinitro-isophtalsäure (II) erwünscht. Die Oxydation des 4,6-Dinitro-1,3-xylo! (I) bietet sich als nächster Weg zu ihrer Darstellung, doch ist die Angreifbarkeit der Methylgruppen durch die anwesenden Nitrogruppen derart herabgesetzt, dass nach *G. Errera* und *R. Maltese*²⁾ bei Anwendung der üblichen Oxydationsmittel höchstens eine derselben zu Carboxyl oxydiert wird und eine Dinitro-m-toluylsäure entsteht. Verwandelt man hingegen die Nitrogruppen durch Reduktion und Acetylierung in Acetaminogruppen, so ist die Oxydation zur Di-acetamino-isophtalsäure nach *M. T. Bogert* und *A. H. Kropff*³⁾ mit Hilfe von Kaliumpermanganat leicht ausführbar.



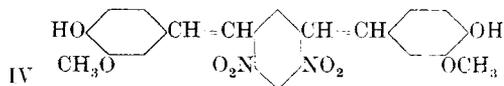
Da uns an der Beibehaltung der Nitrogruppen gelegen war, wurde zunächst versucht, die Oxydation der Seitenkette durch Ein-

¹⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **17**, 1523 (1934).

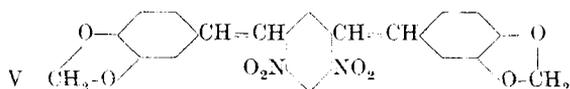
²⁾ *G.* **33**, II. 277 (1903).

³⁾ *Am. Soc.* **31**, 841 (1909).

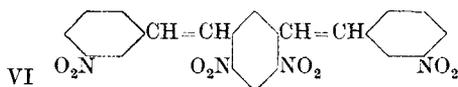
führung einer Doppelbindung zu erleichtern. Das Kondensationsprodukt aus Dinitro-xylo! und zwei Mol Benzaldehyd (III)¹⁾ erwies sich — wohl hauptsächlich wegen seiner Schwerlöslichkeit — als sehr resistent. Das analoge Kondensationsprodukt mit zwei Mol Furfurol²⁾ war leichter angreifbar, aber ebenfalls wenig geeignet. Wir stellten daher für weitere Oxydationsversuche die im folgenden formulierten Kondensationsprodukte aus 4,6-Dinitro-1,3-xylo! bzw. 2,4-Dinitrotoluol mit einigen Aldehyden dar, die entweder direkt oder nach entsprechender Umwandlung oxydierbar sein sollten.



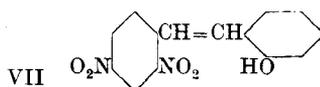
Dinitro-xylo! + 2 Vanillin



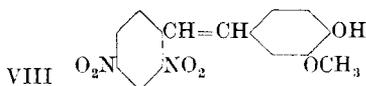
Dinitro-xylo! + 2 Piperonal



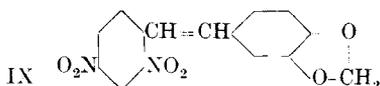
Dinitro-xylo! + 2 m-Nitrobenzaldehyd



Dinitro-toluol + Salicylaldehyd



Dinitro-toluol + Vanillin



Dinitro-toluol + Piperonal

Das Kondensationsprodukt aus Dinitro-xylo! und Vanillin (IV) z. B. war in der Tat durch Oxydationsmittel leicht abzubauen, doch wurde dieser Weg wieder verlassen, da sich inzwischen auch die direkte Oxydation des Dinitro-xylo!s durchführen liess. *M. Gina*³⁾ hat Trinitro-xylo! in konz. Schwefelsäure bei 80—90° mit Chromtrioxyd zu Trinitro-isophtalsäure oxydiert. Mit dem gleichen Reagens konnten wir auch das 4,6-Dinitro-1,3-xylo! mit 75% der Theorie Ausbeute in 4,6-Dinitro-isophtalsäure (II) überführen, wobei aber im Gegensatz zu dem vorher genannten Beispiel starke Kühlung erforderlich war. Die in Wasser und Äther spielend lösliche Säure ist im Gegensatz zur Trinitro-Verbindung beständig gegen Kochen mit Wasser. Während jene unter Kohlendioxydabspaltung in Trinitro-benzol übergeht, konnten wir die Dinitro-isophtalsäure nach achtstündigem Kochen ihrer wässrigen Lösung unverändert zurückgewinnen, ohne Dinitro-benzol zu finden.

¹⁾ *W. Borsche*, A. **386**, 351 (1911); *P. Ruggli*, *A. Zimmermann* und *R. Thoway*, *Helv.* **14**, 1251, 1253 (1931).

²⁾ *P. Ruggli*, *A. Zimmermann* und *R. Thoway*, *Helv.* **14**, 1251, 1255 (1931).

³⁾ *G.* **52**, I. 183 (1922).

Unsere Säure (Smp. 234°) ist verschieden von der durch direkte Nitrierung der Iso-phthalsäure von *A. Claus* und *S. Wyndham*¹⁾ erhaltenen *x,x*-Dinitro-isophthalsäure (Smp. 215°), was insofern selbstverständlich ist, als letztere auch aus 5-Nitro-isophthalsäure erhalten werden kann. Eher könnte man eine Identität unseres Produktes mit der hinsichtlich Stellung der Nitrogruppen ebenfalls noch nicht näher bezeichneten Dinitro-isophthalsäure (Smp. 215°) diskutieren, welche *A. Mailhe*²⁾ durch nitrierende Oxydation von 1-Methyl-3-äthyl-benzol neben andern Produkten erhalten hat. Da sie aber — abgesehen vom Schmelzpunktsunterschied — durch Ätherzusatz gefällt wird (unsere Säure ist in Äther spielend löslich) und weiterhin von einem ätherlöslichen Teil die Rede ist, könnte vielleicht ein Gemisch von 4,6- und 2,4-Dinitro-verbinding vermutet werden.

Die Dinitro-isophthalsäure wurde durch ihren Diäthyl-ester (X, über das Silbersalz bereitet) und den Mono-äthylester näher charakterisiert. Ersterer geht bei der Reduktion in den schon von *Bogert* und *Kropff*³⁾ beschriebenen 4,6-Diamino-isophthalsäure-diäthyl-ester (XI) über.



Ferner wurde mit Hilfe von Thionylchlorid das Säurechlorid (XII) dargestellt; es gibt beim Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid das zu erwartende 1,3-Di-benzoyl-4,6-dinitro-benzol (XIII). Dieses ist nach seinen Eigenschaften verschieden von den durch Nitrierung des *m*-Dibenzoyl-benzols (Iso-phthalophenons) von *E. Ador*⁴⁾ erhaltenen, nicht näher definierten Produkten.



Die weitere Verwendung der Dinitro-isophthalsäure zu Synthesen ist in Bearbeitung.

Experimenteller Teil.

4,6-Dinitro-isophthalsäure (Formel II).

10 g 4,6-Dinitro-1,3-xylol⁵⁾ werden in 150 cm³ konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und erkalten gelassen. Die gelbliche Lösung wird in einer Kältemischung auf -10° gekühlt, worauf man unter mechanischem Rühren in einer Stunde die Lösung von 23 g Chromtrioxyd (ber. 20,4 g) in 16 cm³ Wasser zutropft. Man reguliert das Eintropfen derart, dass die Temperatur nicht über 20° steigt.

¹⁾ J. pr. [2] **38**, 314 (1888).

²⁾ Bl. [4] **29**, 290, 714 (1921); C. r. **173**, 161 (1921).

³⁾ Am Soc. **31**, 844 (1909).

⁴⁾ B. **13**, 322 (1880).

⁵⁾ *G. Errera* und *R. Maltese*, G. **33**, II. 277 (1903); *P. Ruggli*, *A. Zimmermann* und *R. Thoway*, Helv. **14**, 1252 (1931).

Die Oxydation verläuft schnell unter Grünfärbung; erst gegen Schluss wird die Lösung infolge von etwas unveränderter Chromsäure dunkeloliv. Während der Reaktion bildet sich ein leichter Schaum von Kohlendioxyd, das durch teilweise Zersetzung der Dinitrosäure entsteht.

Nach beendigter Zugabe rührt man weitere 15 Minuten, so dass die Temperatur auf 5° sinkt, und giesst in 750 cm³ Eiswasser. Bisweilen scheiden sich dabei geringe Mengen (bis 0,5 g) einer schwerer löslichen Säure ab, die nach ihrem Schmelzpunkt (einmal aus Alkohol krystallisiert 165—168°) wahrscheinlich aus 2,4-Dinitro-5-methylbenzoesäure (Dinitro-m-toluylsäure) besteht; sie ist durch unvollständige Oxydation gebildet und wird durch Filtration entfernt.

Das Filtrat wird mit 300 und 100 cm³ Äther ausgeschüttelt, die gelborangen Ätherlösungen abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 cm³ abdestilliert. Auf Zusatz von 10 cm³ Benzol tritt schon in der Wärme Krystallisation ein. Es werden dann noch weitere 5 cm³ abdestilliert, worauf beim Erkalten 6—7 g der gelblichen Dinitro-isophtalsäure auskrystallisieren, die roh bei etwa 225° unter Zersetzung schmilzt. Aus der Mutterlauge werden durch Verdunsten noch weitere 3—4 g einer weniger schönen rötlichen Krystallmasse vom unscharfen Smp. 190—215° erhalten, die erneut mit Äther-Benzol gereinigt werden. Durch Umkrystallisieren der rohen Säure aus Nitrobenzol von 160° (für 1 g etwa 4 cm³) werden gelbliche Nadelchen erhalten, die abgesaugt, auf Ton gepresst und mit warmem Benzol gewaschen werden. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens liegt der Schmelzpunkt (Zers.) bei 234—235°.

4,700 mg Subst.	gaben 6,440 mg CO ₂ und 0,695 mg H ₂ O	
4,925 mg Subst.	gaben 0,4861 cm ³ N ₂ (13°, 704 mm)	
0,1085 g	verbrauchten nach Lösen in Wasser 4,21 cm ³ 0,2-n. Natronlauge	
C ₈ H ₄ O ₃ N ₂	Ber. C 37,49	H 1,58 N 10,94 Äquiv.-Gew. 128,0
	Gef. „ 37,37	„ 1,65 „ 10,91 „ 128,9

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Äther, Eisessig, Aceton und Essigester, mässig löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Benzol, Toluol und Xylol.

Zur Prüfung auf etwaige Zersetzlichkeit wurden 0,1 g Säure in 15 cm³ Wasser gelöst und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach Erkalten mit Soda schwach alkalisch gemacht, wobei die starke Kohlendioxydentwicklung zeigte, dass jedenfalls noch eine reichliche Menge Säure vorhanden war. Nach Ausschütteln mit Äther hinterliess dieser keinen Rückstand, ein Zeichen, dass kein Dinitrobenzol entstanden war. Die wässrige Lösung wurde nach Ansäuern wieder ausgeäthert; aus dem Äther liess sich in gewohnter Weise die unveränderte Dinitro-isophtalsäure zurückgewinnen, die den Smp. 227° anstatt 234° zeigte.

4,6-Dinitro-isophtalsäure-diäthylester (Formel X).

10 g rohe Dinitro-isophtalsäure wurden in 30 cm³ heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 13,5 g Silbernitrat in 15 cm³ heissem Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das pulvrige gelbe Silbersalz aus, worauf man noch die berechnete Menge Natriumacetatlösung zusetzte. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Silbersalz wurde mit 40 g Äthyljodid übergossen, wobei unter freiwilligem Aufkochen gelbes Silberjodid abgeschieden wurde. Es wurde unter Rühren noch eine Stunde am Rückfluss erwärmt, das überschüssige Äthyljodid abdestilliert und der trockene Rückstand zweimal mit 50 bzw. 30 cm³ Alkohol ausgekocht. Die heiss filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad auf 30 cm³ eingengt, worauf der Diäthylester in weissen Blättchen krystallisierte, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol (1 g : 10 cm³) den konstanten Smp. 124° zeigten.

4,980 mg Subst. gaben 8,485 mg CO₂ und 1,690 g H₂O
 4,690 mg Subst. gaben 0,3631 cm³ N₂ (13°, 706 mm)
 C₁₂H₁₂O₈N₂ Ber. C 46,14 H 3,87 N 8,97%
 Gef. „ 46,47 „ 3,80 „ 8,58%

Mono-äthylester. Nach Abtrennung des Diäthyläthers gab die Mutterlauge beim Eindunsten olivfarbige verharzte Krystalle, die nach Abpressen auf Ton 3 g wogen. Sie wurden durch Waschen mit kaltem Benzol von Schmierem befreit, abgesaugt und wieder auf Ton getrocknet. Das nunmehr weisse Pulver wurde aus heissem Benzol, Toluol, Alkohol — worin es sehr leicht löslich ist — und nochmals aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und ergab schöne gelbliche Nadelchen vom Smp. 154°, in denen nach der Analyse der saure Ester in nicht ganz reiner Form vorlag.

1,3-Di-benzoyl-4,6-dinitro-benzol (Formel XIII).

5 g Dinitro-isophtalsäure wurden mit 20 cm³ Thionylchlorid (grosser Überschuss) übergossen und die Suspension unter mechanischem Rühren drei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Das überschüssige Thionylchlorid wurde bei 40° im Vakuum abdestilliert, und das Säurechlorid hinterblieb als gelbbraune, krystallisierte Masse. Eine herausgenommene Probe, die nur auf Ton abgepresst war, zeigte den Smp. 95—105° unter Zersetzung; nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff liegt der Smp. bei 106°. Nun wurde die Krystallmasse in 30 cm³ Benzol aufgenommen und die braune Lösung portionsweise mit gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Erst beim Anwärmen auf dem Wasserbad trat unter Chlorwasserstoffentwicklung und Dunkelärbung Reaktion ein. Nachdem insgesamt 10 g Aluminiumchlorid zugesetzt waren, wurde noch eine Stunde gelinde auf dem Wasserbad erwärmt und die dunkle Masse in 50 cm³ Eiswasser eingetragen. Sie wurde hierbei hellbraun und schied einen pulvrigen Niederschlag ab, der wegen seiner Schwerlöslichkeit und leichten Verharzung bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.

Die ganze Masse wurde nun unter Zusatz von weiteren 200 cm³ Benzol ausgeschüttelt, die abgetrennte Benzolschicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf wenige cm³ abdestilliert, wobei 0,8 g gelbliche Nadelchen vom Smp. 172° krystallisierten, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester den Smp. 175° zeigten.

4,860 mg Subst. gaben 11,395 mg CO₂ und 1,300 mg H₂O
 4,320 mg Subst. gaben 0,2945 cm³ N₂ (14°, 701 mm)
 C₂₀H₁₂O₆N₂ Ber. C 63,81 H 3,22 N 7,54%
 Gef. „ 63,94 „ 2,99 „ 7,48%

4,6-Diamino-isophtalsäure-diäthylester (Formel XI).

1,5 g 4,6-Dinitro-isophtalsäure-diäthylester (X) wurden in 25 cm³ kaltem Essigester gelöst und mit 50 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser versetzt, wobei ein Teil der Substanz wieder auskrystallisierte. Die Suspension wurde mit Wasserstoff und 10 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* bei Zimmertemperatur hydriert; in 140 Minuten war die berechnete Menge von 670 cm³ aufgenommen.

Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wurde bis auf 15 cm³ abdestilliert und heiss filtriert. Aus der schwach rötlich fluoreszierenden Lösung krystallisierten 1,07 g weisse seidenglänzende Nadelchen vom Smp. 171°; aus der Mutterlauge wurden weitere 0,1 g erhalten, so dass die Ausbeute 97% der Theorie beträgt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant.

Dieser Ester ist bereits von *M. T. Bogert* und *A. H. Kropff*¹⁾ auf andere Weise dargestellt und in gelblichen Nadeln vom Smp. 171,5 erhalten worden; unser Präparat war völlig farblos.

1,3-Di-(3'-methoxy-4'-oxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel IV) aus *4,6-Dinitro-1,3-xylool* und *Vanillin*.

11,8 g Dinitro-m-xylool wurden mit 21 g Vanillin (ber. 18,24 g) zusammengeschmolzen und mit 15 kleinen Tropfen Piperidin unter Rühren versetzt. Die Masse wurde mit aufgesetztem Steigrohr 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt und nach nochmaligem Zusatz von 15 Tropfen Piperidin weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf schieden sich dunkle schmierige Krystalle ab, die nach Erkalten zweimal mit je 100 cm³ Alkohol ausgekocht 22,7 g Krystalle vom Smp. 246° hinterliessen, entsprechend 81,5% Ausbeute bezogen auf Dinitro-xylool. Sie wurden nochmals mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht und aus 60 cm³ Nitrobenzol von 160° umkrystallisiert. Man erhielt 18 g schöne rote Krystalle vom Smp. 251° unter Zersetzung.

4,905 mg Subst. gaben 11,285 mg CO₂ und 1,915 mg H₂O
 5,105 mg Subst. gaben 0,2896 cm³ N₂ (14°, 707 mm)
 4,220 mg Subst. gaben 0,2259 cm³ N₂ (16°, 720 mm)
 C₂₁H₂₀O₈N₂ Ber. C 62,05 H 4,34 N 6,04%
 Gef. „ 62,75 „ 4,37 „ 6,27; 5,99%

¹⁾ Am. Soc. 31, 844 (1909).

1,3-Di-(3',4'-methylendioxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel V) aus *4,6-Dinitro-1,3-xylol* und *Piperonal*.

2 g Dinitro-m-xylol und 4,6 g Piperonal wurden unter Zusatz von 5 kleinen Tropfen Piperidin 5 Stunden bei 140° kondensiert und nach weiterem Zusatz von 3 Tropfen Piperidin noch 3 Stunden erhitzt. Beim Erkalten der viskosen Schmelze wurde eine braune, mit Krystallen durchsetzte Masse erhalten, die nach dreimaligem Auskochen mit je 30 cm³ Alkohol krystallinisch wurde. Die abgeseugte Substanz wurde auf dem Wasserbad getrocknet und ergab 3,3 g vom unscharfen Smp. 192—200°. Das Produkt wurde nun zweimal mit je 10 cm³ Eisessig ausgekocht und heiss abgesaugt, wobei 1,95 g bordeauxrote Krystalle zurückblieben. Sie wurden aus heissem Eisessig in roten lanzettlichen Kryställchen, aus Xylol in verfilzten roten Nadelchen vom Smp. 215° (Zers.) erhalten. Sie sind sehr leicht löslich in heissem Nitrobenzol, wurden daraus aber in weniger schönen verfilzten Nadelchen erhalten, so dass sie schliesslich nochmals aus Xylol umgelöst wurden.

4,580 mg Subst. gaben 0,2651 cm³ N₂ (14°, 707 mm)
C₂₄H₁₆O₈N₂ Ber. N 6,09 Gef. N 6,40%

1,3-Di-(3'-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel VI) aus *4,6-Dinitro-1,3-xylol* und *m-Nitro-benzaldehyd*.

2 g Dinitro-m-xylol wurden mit 3,5 g m-Nitro-benzaldehyd und 3 kleinen Tropfen Piperidin zusammengeschmolzen und 9 Stunden auf 160° erhitzt. Es entstand eine gelbliche feste Masse, die nach zweimaligem Auskochen mit je 20 cm³ Alkohol 0,5 g ungelöste Substanz hinterliess. Nach weiterem Auskochen mit 20 cm³ Eisessig hinterblieben gelbolive Krystalle; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol von 160° wurden gelbe verfilzte Nadelchen vom Smp. 294° (Zers.) erhalten.

4,185 mg Subst. gaben 8,725 mg CO₂ und 1,275 mg H₂O
C₂₂H₁₄O₈N₄ Ber. C 57,12 H 3,05%
Gef. .. 56,86 .. 3,41%

2,4-Dinitro-2'-oxy-stilben (Formel VII) aus *2,4-Dinitro-toluol* und *Salicyl-aldehyd*.

3,6 g 2,4-Dinitro-toluol wurden mit 2,5 g Salicyl-aldehyd und 5 Tropfen Piperidin im Glycerinbad am Steigrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Eine Stunde nach Beginn kam die klare braune Lösung in ruhiges Sieden und es schieden sich Wassertropfen ab. Da beim Stehen über Nacht nichts krystallisierte, wurde die dunkelbraune Schmiere, welche noch stark nach Salicyl-aldehyd roch, mit Äther verrieben. Es schieden sich braune Flocken aus, die beim Absaugen wieder harzig wurden und daher nochmals mit Äther angerieben wurden. Das Ungelöste wurde der Destillation mit Wasserdampf

unterworfen, wobei zunächst etwas Salicyl-aldehyd und dann unverändertes Dinitro-toluol überging. Im Kolben blieben 2 g braunes Harz zurück, das aus wenig Eisessig als krystallines Pulver gewonnen wurde. Nach nochmaligem Umlösen aus Eisessig und schliesslich aus Benzol, in welchem die Substanz etwas schwerer löslich ist, wurden schöne braunorange Krystalldrusen vom Smp. 185—186° erhalten.

4,010 mg Subst. gaben 8,640 mg CO₂ und 1,370 mg H₂O
 $C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. C 58,72 H 3,52%
 Gef. „ 58,76 „ 3,82%

2,4-Dinitro-3'-methoxy-4'-oxy-stilben (Formel VIII) aus *2,4-Dinitro-toluol und Vanillin*.

7,2 g Dinitro-toluol wurden mit 6 g Vanillin auf 120° erwärmt und mit 8 Tropfen Piperidin versetzt, wobei sich die hellgelbe Lösung rotbraun färbte. Die Masse wurde 5 Stunden bei 120° gehalten, wobei sie schon in der Wärme zu einer dunklen Krystallmasse erstarrte. Nach Auskochen mit 50 cm³ Alkohol, Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute an rotbraunen Krystallen 10,4 g oder 83% der Theorie bezogen auf Dinitro-toluol. Die Substanz ist wenig löslich in heissem Alkohol und Benzol, etwas besser in heissem Eisessig oder Xylol. Nach Umlösen aus den beiden letzteren Lösungsmitteln lag der Smp. bei 191°.

4,005 mg Subst. gaben 8,430 mg CO₂ und 1,510 mg H₂O
 $C_{15}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 56,97 H 3,83%
 Gef. „ 57,41 „ 4,23%

2,4-Dinitro-3',4'-methylen-dioxy-stilben (Formel IX) aus *2,4-Dinitro-toluol und Piperonal*.

3,6 g Dinitro-toluol und 3,0 g Piperonal wurden zusammengeschmolzen und bei 100° mit 5 kleinen Tropfen Piperidin versetzt, wobei sich die hellgelbe Schmelze dunkelbraun färbte. Die Temperatur wurde dann auf 160° gesteigert. Nach 3 Stunden hatten sich einzelne Krystalle abgeschieden. Beim Erkalten wurde eine verharzte Krystallmasse erhalten, die nach Auskochen mit 25 cm³ Alkohol 4,2 g Rückstand hinterliess. Dieser wurde nun aus heissem Eisessig (1 g : 20 cm³) und schliesslich aus Xylol umkrystallisiert und gab derbe dunkelbraune Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz vom Smp. 178—179°.

4,280 mg Subst. gaben 9,020 mg CO₂ und 1,390 mg H₂O
 $C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 57,31 H 3,21%
 Gef. „ 57,48 „ 3,63%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.