

Die folgende Abhandlung von James Leicester, welche auf unsere Veranlassung unternommen wurde, zeigt, dass Fluorindin-abkömmlinge auch aus Chinonen und Orthodiaminen entstehen können. Wir hatten diese und ähnliche Körper aus Diaminen und Chinonen schon vor längerer Zeit dargestellt, sind aber in einem Theile derselben durch die letzte Publication von Fr. Kehrmann<sup>1)</sup> überholt worden.

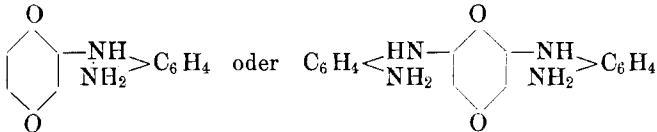
Hrn. Dr. Max Busch sind wir für Unterstützung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Versuche zu Dank verpflichtet.

**453. James Leicester: Ueber die Einwirkung von Chinonen auf *o*-Diamine und Orthonitranilin resp. Nitroparatoluidin.**

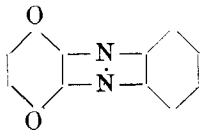
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

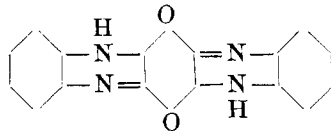
Bekanntlich wirkt Chinon auf Anilin ein unter Bildung von Chinon-anilid, dessen Constitution jetzt vollkommen sicher ist. Bei einer analogen Einwirkung von Chinonen auf Orthodiamine sollte man demgemäss Körper von folgenden Formeln erwarten:



oder es konnte der Process direct zu Chinonphenazinen resp. Chinonfluorindinen führen:



Chinonphenazin



Chinonhomofluorindin

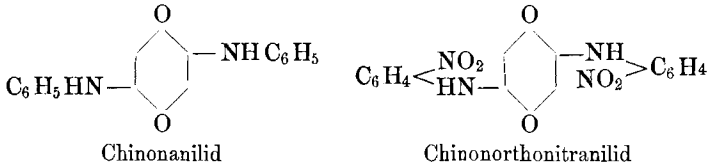
Die Einwirkung von Chinon auf Orthophenylendiamin führt in der That zu einem schwer trennbaren Gemenge von Substanzen, so dass ich, um die Reaction verfolgen zu können, auf Veranlassung von Prof. O. Fischer zunächst die Einwirkung von Chinonen auf Orthonitrobasen studirt habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2446.

Chinonorthodinitranilid. Man erhitzt 3 Theile Chinon mit 2.5 Theilen *o*-Nitranilin in Eisessiglösung während etwa 2 Stunden zum gelinden Sieden. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich direct rothe Krystallnadeln ab, die mit wenig Essigsäure, sowie mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol in schönen rothen Nadeln rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 305°, wobei Zersetzung stattfindet.

	Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
C	57.3	56.8 pCt.
H	3.1	3.1 »
N	14.8	14.7 »

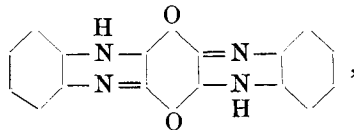
Der Analogie mit Chinonanilid nach ist die Substanz als dessen Orthonitroverbindung zu betrachten:



Chinonhomofluorindin. Wenn man das Orthonitrochinonanilid unter Druck mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° erhitzt, so erhält man in der geschlossenen Röhre farblose Krystalle, wahrscheinlich das entsprechende Orthoamidochinonanilid. Diese Krystalle färben sich, an die Luft gebracht, sofort wie eine Küpe blauschwarz. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht und aus einem Gemenge von Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgrün gefärbte körnige Krystalle, welche sich zu einem violetten Pulver zerreiben lassen und dem in der vorigen Abhandlung von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Homofluorindin täuschend ähnlich sind. Dieselbe blaue Farbe und dieselbe Fluorescenz in Eisessiglösung, welche beim Verdünnen mit Alkohol besonders stark hervortritt, verrathen ein echtes Fluorindin. Jedoch ist die Substanz mit Homofluorindin nicht identisch, sondern enthält Sauerstoff.

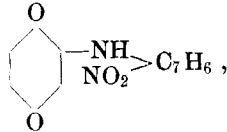
	Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
C	68.5	68.7 pCt.
H	3.9	2.3 »
N	17.7	17.8 »

Die Substanz dürfte als ein Chinonhomofluorindin von folgender Constitution zu betrachten sein:

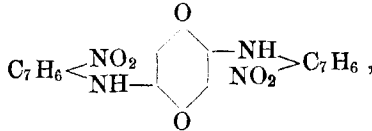


wonach die Verbindung durch weitere Oxydation des zuerst entstandenen Tetramins gebildet erscheint.

Orthonitrotoluidochinon. Bei der Einwirkung von Chinon auf Metanitroparatoluidin in Eisessiglösung entsteht als Hauptproduct ein Mononitrotoluidochinon,



welches aus absolutem Alkohol als rothe Krystallmasse sich abscheidet, während der Dinitrokörper,



welcher in broncefarbigen Blättchen krystallisirt, sich viel schwerer in Alkohol löst.

Der Orthonitrokörper zersetzt sich beim Erhitzen gegen 300°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	11.03	10.85 pCt.

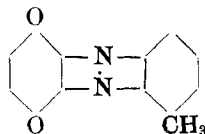
Das Dinitrotoluidochinon zersetzt sich bei 140°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
N	13.6	13.7 pCt.

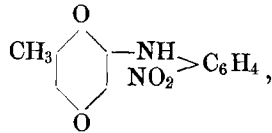
Chinon- $\alpha$ -Methylphenazin. Wird das Mononitrotoluidochinon mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° unter Druck reducirt und der Röhreninhalt mit Wasser ausgekocht, so hinterbleibt ein broncefarbiges, krystallinisches Pulver von sehr hohem Schmelzpunkt. Es löst sich in heissem Alkohol mit violetter Farbe; die Eisessiglösung ist grünlichblau und zeigt beim Verdünnen mit verdünnter Schwefelsäure eine schwachrothe Fluorescenz.

	Gefunden	Berechnet
C	69.2	69.6 pCt.
H	4.2	3.6 »
N	12.8	12.5 »

Ich halte die Substanz für Chinon- $\alpha$ -Methylphenazin,



Toluchinon und *o*-Nitranilin geben in analoger Weise Nitro-anilidotoluchinon,

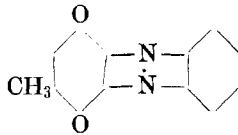


welches hübsche rothe Krystalle aus absolutem Alkohol bildet, welche sich bei 200° zersetzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	10.9	10.85 pCt.

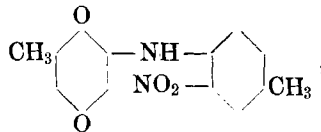
Durch Reduction des Nitrokörpers mit alkoholischem Schwefelammonium erhält man kleine rothe Blättchen, welche sich in Eisessig mit grüner Farbe lösen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt rothe Fluorescenz zum Vorschein.

Man kann diese Substanz als Chinonphenotolazin bezeichnen:



	Gefunden	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C	69.2	69.6 pCt.
H	4.4	3.6 »
N	12.9	12.5 »

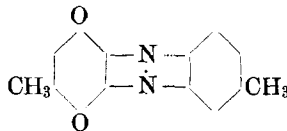
Bei der Einwirkung von Toluchinon auf Metanitroparatoluidin in Eisessig-Alkohollösung werden braune schwerlösliche Blättchen des entsprechenden Nitrokörpers,



erhalten, allerdings in schlechter Ausbeute.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	10.7	10.3 pCt.

Das Reductionsproduct dieses Körpers wird aus Alkohol in dunkelroth schimmernden Blättchen gewonnen. Es löst sich mit grüner Farbe in Eisessig und zeigt diese Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwache rothe Fluorescenz. Wahrscheinlich liegt ein Chinon-tolazin,



vor.

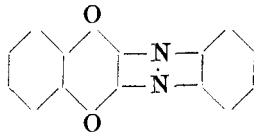
Erhitzt man Orthonitranilin mit  $\alpha$ -Naphtochinon und etwas Eisessig 4 Stunden auf  $120^{\circ}$ , so scheiden sich besonders auf Zusatz von Alkohol beim Abkühlen Krystalle von strohgelber Farbe ab. Dieselben lösen sich orangefarben in heissem Alkohol und zersetzen sich bei hoher Temperatur. Das Pulver dieser Verbindung ist karminroth.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_4$
N	10.3	9.5 pCt.

Die Substanz ist also Orthonitranilidonaphtochinon. Auch diese Substanz liefert ein fluorescirendes Reductionsproduct, welches ein grünes krystallinisches Pulver bildet. Aus Alkohol krystallisiren grüne Blättchen.

Die Eisessiglösung, sowie die Alkohollösung ist braun gefärbt und zeigt schwache grüne Fluorescenz.

Ich halte die Substanz für Naphtochinonphenazin:

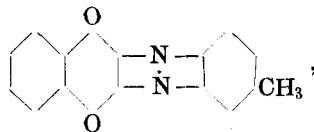


	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8N_2O_2$
C	74.4	73.8 pCt.
H	3.9	3.1 »
N	11.1	10.7 »

Nitrotoluidonaphtochinon wird in derselben Weise aus Metanitroparatoluidin und  $\alpha$ -Naphtochinon in Eisessiglösung gewonnen. Es bildet seidenglänzende orangerothe Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist braungelb.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$
N	9.7	9.1 pCt.

Das Reductionsproduct dieses Nitrokörpers, welches man als  $\alpha$ -Naphtochinontolazin,



bezeichnen kann, bildet ein olivengrünes Pulver, welches aus Alkohol in stahlblauen, grünschimmernden Blättchen krystallisirt.

Die Eisessig- sowie Alkohollösung ist grünlichgelb gefärbt mit schwacher moosgrüner Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz grün.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_2$
C	74.4	74.45 pCt.
H	4.1	3.6 »
N	9.8	10.2 »

Die Untersuchung dieser Reactionen wird im Erlanger Laboratorium fortgesetzt und namentlich auf substituirte Chinone, wie z. B. Chlor- und Oxychinone, ausgedehnt werden.

#### 454. G. Vortmann: Ueber die Anwendung der Elektrolyse bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Electrolyse hat bisher bei der quantitativen Bestimmung von elektro-negativen Elementen und Atomgruppen sehr beschränkte Anwendung gefunden, und doch dürften sich die Veränderungen, welche der galvanische Strom in Lösungen verursacht, sehr häufig auch zur Bestimmung der Metalloide verwerthen lassen. Ich habe es versucht, die Elektrolyse zunächst bei der Bestimmung der Salpetersäure anzuwenden.

Es ist bekannt, dass der galvanische Strom bei seinem Durchgang durch saure Lösungen hauptsächlich reducirend wirkt, in alkalischen Flüssigkeiten hingegen Oxydationen veranlasst. Die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse salpetersaurer Salze ist ebenfalls eine längst bekannte Thatsache. Ich ermittelte nun die Bedingungen, unter welchen diese Reduction erfolgt, und habe gefunden, dass die Salpetersäure durch den galvanischen Strom weit leichter und bequemer in Ammoniak übergeführt werden kann, als nach den bisher bekannten Methoden.

Wird durch verdünnte Salpetersäure oder die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Alkalinitrats der galvanische Strom geleitet, so findet auch nach mehrtägiger Einwirkung keine Ammoniakbildung statt. Wohl aber wird die Salpetersäure stets zu Ammoniak reducirt, wenn gleichzeitig ein Metallsalz zugegen ist, das durch den Strom in saurer Flüssigkeit unter Abscheidung des Metalles zersetzt wird. Am besten eignet sich hierzu ein Kupfersalz, doch findet auch bei Anwesenheit eines Platin- oder Quecksilbersalzes vollständige Reduction statt. Wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält, kann auch bei Anwesenheit eines Zinksalzes die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak erfolgen, nur ist man dann nicht sicher, ob alle Salpetersäure reducirt wurde.