

Setzt man zu der alkoholischen Lösung eine concentrirte Natriumnitritlösung und fügt Salzsäure tropfenweis hinzu, so liefert die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz krystallisirt in schönen Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 119—120° unter Aufschäumen schmelzen.

Sie enthält kein Chlor, ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und dürfte daher wie das in der vorigen Abhandlung beschriebene Nitrosomenthon ein tertiäres Nitrosoderivat sein.

Uebersicht über die Semicarbazidverbindungen der Carvongruppe:

	Schmelzpunkt	Krystallform
Tanacetone	171—172	Zugespitzte Prismen.
Carvon	167—169	Lange Nadeln und Prismen.
Dihydrocarvon	187—188	Feine Prismen mit stumpfer Endigung.
Dihydroeucarvon	189—191	Dünne Blätter.
Carveol	202—205	Spindelförmige oder sechsseitige Blätter.
Carvotanacetone	177—179	Rhombische Tafeln und schiefe Prismen.
Carvon	162—163	Sechsseitige Tafeln.
Eucarvon	183—185	Concentrisch gruppirte Prismen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich die Anwendung des Semicarbazids nicht nur deshalb empfiehlt, weil seine Verbindungen leichter krystallisiren als die Oxime, sondern auch weil sie viel leichter durch Kochen mit Säuren spaltbar sind.

So war z. B. die Spaltung des Eucarvoxims durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe unmöglich, während die Semicarbazidverbindung des Eucarvons durch ganz kurzes Aufkochen glatt gespalten wird.

Hrn. Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Trefflichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

363. A. Philips: Ueber Anthrapyridinchinon.

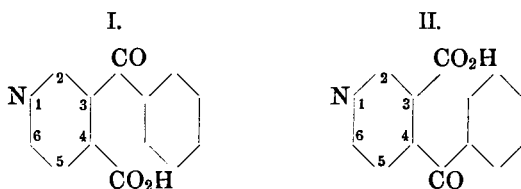
(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren haben Bernthsen und Mettegang¹⁾ aus Chinolinsäureanhydrid durch Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid eine neue, stickstoffhaltige Säure gewonnen, in welcher nach ihren Untersuchungen eine der *o*-Benzoylbenzoësäure analog zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1209.

gesetzte Substanz, nämlich die 3-Benzoylpicolinsäure vorlag. Während die Benzoylbenzoëssäure durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln leicht und fast quantitativ in Anthrachinon übergeht, geben jene Autoren an, dass es ihnen nicht gelungen sei, die Bildung eines stickstoffhaltigen Analogons des Anthrachinons aus Benzoylpicolinsäure mit Sicherheit zu beweisen.

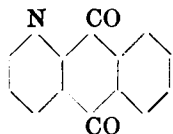
So auffallend diese Thatsache im ersten Augenblick erscheinen mag, so kann man sich doch leicht erklären, dass die Anziehung zwischen dem Stickstoffatom und der ihm benachbarten Carboxylgruppe eine Condensation im angegebenen Sinne wesentlich erschweren muss. Diese Erwägung veranlasste mich, zu versuchen, ob man nicht von der der Chinolinsäure isomeren Cinchomeronsäure ausgehend leichter zu einem Product von der erwarteten Constitution gelangen könne. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Unterwirft man Cinchomeronsäureanhydrid der Reaction von Friedel und Crafts, so bildet sich eine neue Benzoylpyridincarbonsäure, welcher auf Grund ihrer Bildungsweise eine der folgenden Formeln zukommen muss:



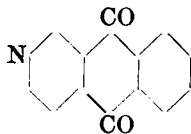
Die Zersetzung der Säure ergab, wie unten gezeigt wird, dass sie nach der Formel II zusammengesetzt ist, dass also in derselben eine 4-Benzoinicotinsäure vorliegt. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, geht die Säure in ein Product über, das sich durch seine Reactionen und Analyse als das gesuchte stickstoffhaltige Analogon des Anthrachinons erwies.

Nachdem die Bildung einer Substanz von der erwähnten Constitution sich als möglich erwiesen und deren Eigenschaften charakterisirt waren, boten die Versuche zur Gewinnung ihres gesuchten Isomeren weniger Schwierigkeiten dar. Ich habe daher die Benzoylpicolinsäure von Bernthsen und Mettegang aufs Neue der gleichen Behandlung unterworfen und in der That auch hier, wenn auch in viel geringerer Menge, die Bildung eines dem Anthrachinon analogen, stickstoffhaltigen Körpers mit Sicherheit nachweisen können. Man kann eine Verbindung dieser Art als ein Anthrachinon betrachten, in welchem einer der beiden seitlichen Benzolringe durch einen Pyridinring ersetzt ist. Ich möchte daher im Sinne der von Graebe für das Anthrachinolin gewählten Nomenclatur für die beiden Chinone den Namen Anthrapyridinchinon vorschlagen, und da hier nur zwei

Möglichkeiten denkbar sind, die beiden Isomeren zur Unterscheidung mit »alpha« und »beta« bezeichnen.



α -Anthrpyridinchinon.



β -Anthrpyridinchinon.

4-Benzoylnicotinsäure. Behandelt man Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid und zersetzt das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Eindampfen der sauren Lösung das Chlorhydrat der 4-Benzoylnicotinsäure in reichlicher Menge aus. Das Salz wird in Wasser gelöst und daraus die Säure durch die berechnete Menge Natriumacetat in Freiheit gesetzt. In Alkohol ist dieselbe leicht, in kaltem sowie heissem Wasser sehr schwer löslich. Durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Wegkochen des letzteren lässt sie sich leicht umkrystallisiren und stellt dann eine gelbliche Krystallmasse dar, welche bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

Analyse: Ber. auf $C_{13}H_9NO_3$.

Procente: C 68.72, H 3.96,
Gef. » » 68.95, » 3.97.

Die Säure schmilzt bei 216° ohne Gasentwicklung und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zum geringen Theil unzersetzt. Erhitzt man sie auf 260° , so tritt Abspaltung von Kohlensäure ein und es hinterbleibt ein basisches Oel, welches bei etwa 300° siedet und in der Vorlage sofort zu einer hellgelb gefärbten Masse erstarrt. Diese Verbindung, welche ein gut krystallisirtes Chlorhydrat und Chloröplatinat liefert, erwies sich als isomer mit dem von Bernthsen und Mettegang aus Benzoylpicolinsäure erhaltenen Phenylpyridylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4N$. Da letzteres die Benzoylgruppe in der Stellung 3 enthält, so geht aus der Nichtidentität der beiden Verbindungen die oben für die 4-Benzoylnicotinsäure angenommene Constitution hervor.

β -Anthrpyridinchinon. Erhitzt man die 4-Benzoylnicotinsäure mit concentrirter Schwefelsäure einige Stunden auf 175° , giesst die braune Lösung in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so scheidet sich das β -Anthrpyridinchinon in Form eines grauen Niederschlages aus. Derselbe wird der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol entzogen und die benzolische Lösung eingedampft, wobei das Chinon in Form gelber Nadelchen zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wurde es aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_7NO_2$.

Procente: C 74.64, H 3.35.
Gef. » » 74.49, » 3.56.

Das β -Anthrapyridinchinon zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Anthrachinon. Aus Benzol oder Chlorkohlenstoff krystallisirt es in Nadeln, die bei 179° schmelzen. Beim vorsichtigen Sublimiren kann man es in langen gelben Nadeln, ähnlich denen des Anthrachinons, erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Product mit gelber Farbe. Die charakteristische Anthrachinonreaction zeigt es in ausgesprochener Weise, indem es beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine weinrothe Lösung bildet, aus welcher durch Schütteln mit Luft die ursprüngliche Verbindung unter Entfärbung wieder ausgefällt wird. Neben diesen Eigenschaften besitzt das β -Anthrapyridinchinon schwach basischen Charakter. Es löst sich in verdünnten Säuren auf und wird durch Alkalien wieder ausgefällt. Mit Platinchlorid bildet es eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch Destillation des Chinons über erhitzten Zinkstaub erhielt ich eine Substanz, die bei etwa 130° schmilzt und sich in Benzol und Alkohol mit schön blauer Fluorescenz auflöst. Die Verbindung, welche die für das β -Anthrapyridinchinon charakteristische Reaction nicht mehr zeigt, hat ausgesprochen basischen Charakter und bildet mit stark verdünnten Säuren Lösungen von prachtvoll grüner Fluorescenz. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob in der neuen Substanz das vermuthete β -Anthrapyridin vorliegt.

α -Anthrapyridinchinon wurde im Wesentlichen auf dieselbe Art dargestellt wie sein oben beschriebenes Isomere, doch wurde durch viele Versuche bei allmählich gesteigerter Temperatur gefunden, dass man die Benzoylpicolinsäure mit Schwefelsäure bis auf 270° erhitzen muss, um das Chinon in wahrnehmbarer Menge zu erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in der Substanz vom Schmelzpunkt 269° , welche Bernthsen und Mettegang in Händen hatten, das gesuchte α -Anthrapyridinchinon vorlag. Wie diese Autoren schon angegeben, ist die Ausbeute sehr gering, und das Studium der Nebenproducte muss Aufschluss darüber geben, ob sich dieselbe durch Abänderung der Reactionsbedingungen vermehren lässt. Immerhin aber erhielt ich das Product bis jetzt in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_7NO_2$.

Procente: C 74.64, H 3.35.

Gef. » » 74.73, » 3.61.

Das α -Anthrapyridinchinon krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 280° . Es besitzt ebenfalls schwach basischen Charakter und zeigt grosse Aehnlichkeit mit seinem oben beschriebenen Isomeren, doch ist es in den meisten Lösungsmitteln viel schwerer löslich als dieses. Beim Sublimiren erhält man es in platten Nadeln von rein gelber Farbe. Mit Zinkstaub und Natronlauge er-

hitzt, bildet es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung des ursprünglichen Productes entfärbt wird. Es zeigt sich hier der Einfluss des Stickstoffatoms auf die Farbe der Reductionsproducte, und es scheint, als ob die Gegenwart des Pyridinringes im Anthrachinoncomplex einen Farbenumschlag nach dem Blau hin mit sich bringe. Es wurde daher noch das Anthrachinolinchinon zum Vergleich herangezogen.

Es bildet sich beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge:

aus Anthrachinon	blutrothe Lösung
» β -Anthrapyridinchinon . . .	weinrothe »
» α -Anthrapyridinchinon . . .	blaue »
» Anthrachinolinchinon . . .	violette »

Es wird für die Theorie der Farbstoffe von Interesse sein, aus dem Anthrapyridinchinon ein Alizarinderivat darzustellen und zu beobachten, in welcher Richtung sich der Einfluss des Pyridinringes auf die Färbungen desselben geltend macht. Ich beabsichtige die begonnene Untersuchung fortzusetzen und hoffe, bald Weiteres darüber berichten zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

364. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Die in meinen beiden früheren Mittheilungen (vergl. diese Berichte 26, 1844 und 2810) beschriebene Reduction aromatischer Nitrokörper zu Amidophenolderivaten habe ich inzwischen auf ihre Anwendbarkeit weiterhin geprüft und es ist bis zur Zeit in mehr als vierzig Fällen die Reaction gelungen. Ehe ich zur Einzelbeschreibung einiger weiterer Beispiele übergehe, möchte ich vorausschicken, in welcher Weise das Reactionsproduct aus der schwefelsauren Lösung isolirt werden kann.

In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol u. a., scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reductionsproductes aus der Lösung in krystallisirtem Zustande ab. Man braucht dann nur den Inhalt der Thonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltriren und den mit conc. Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Thonteller abzupressen. Die directe Abscheidung des Reactionsproductes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem