

0.1361 g Subst.: 0.4416 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.72, H 4.35.  
Gef. » 88.49, » 4.62.

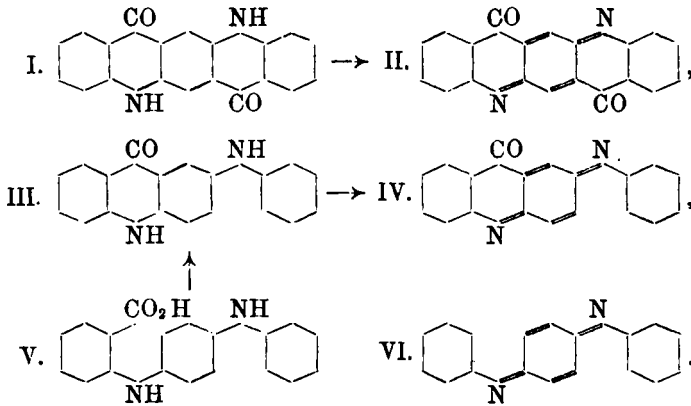
Was die Frage nach der Stellung der Benzoyle im Dibenzoylperylene anlangt, so führen Überlegungen, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, zu dem Schlusse, daß die  $\alpha$ -Stellungen des Perylens dafür nicht in Betracht kommen.

### 349. Ludwig Kalb: Über Chinondiimine der Acridonreihe.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1910.)

Durch Oxydation des von Ullmann und Maag<sup>1)</sup> entdeckten, gelb gefärbten Chinacridons (I) mit Bleidioxid in indifferentem Mittel bei Gegenwart von etwas Eisessig bin ich zu einem neuen Chinondiimin von bemerkenswerten Eigenschaften gelangt, welches ich Dehydro-chinacridon (II) nennen will.



Die Verbindung ist in Lösung grünstichig dunkelblau. Für ein verhältnismäßig so einfach konstituiertes Chinondiimin, welches keine auxochromen Gruppen enthält, ist dies eine überraschend tiefe Farbe.

Man kann sich das Dehydrochinacridon abgeleitet denken vom Chinondianil (VI), dem »Diphenyl-*p*-azophenylen« E. v. Ban-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1693 [1906].

drowskis<sup>1)</sup>. Dieses ist orangerot; die beiden Acridonringe vertiefen also die Farbe zu Blau.

Um auch die farbvertiefende Wirkung nur eines Acridonringes festzustellen, habe ich als zugehöriges Zwischenglied noch das Dehydro-2-phenylamino-acridon (IV) dargestellt. Es besitzt dunkelrote Farbe und entsteht leicht bei Oxydation von 2-Phenylamino-acridon (III) mittels Bleidioxid in indifferentem Mittel. Der Weg zum genannten Acridon führte über die 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure (V), welche nach dem Verfahren von F. Ullmann<sup>2)</sup> durch Kondensation von *o*-Chlorbenzoesäure mit *p*-Amino-diphenylamin gewonnen wurde.

Nicht nur hinsichtlich seiner Farbe, sondern auch durch ein hervorragend starkes Oxydationsvermögen nimmt Dehydrochinacridon unter den bis jetzt bekannten Chinondiimin eine besondere Stellung ein. Es vermag, ähnlich wie Dehydroindigo<sup>3)</sup>, andere Chinone und Chinondiimine aus deren Hydroverbindungen (z. B. Hydrochinon, *p*-Phenylendiamin, Benzidin) in Freiheit zu setzen und ist sogar befähigt, Indigo selbst zu Dehydroindigo zu oxydieren. Erwärmt man die Suspension von Indigo in Benzol oder Chloroform mit Dehydrochinacridon, so geht zunächst letzteres mit blauer Farbe in Lösung. In wenigen Augenblicken verfärbt sich aber die Flüssigkeit in Gelbrot und enthält jetzt reinen Dehydroindigo, während der Indigo allmählich verschwindet und sich an dessen Stelle fast unlösliches, gelbes Chinacridon krystallinisch ausscheidet.

Der Oxydationswert des Dehydrochinacridons ließ sich durch Titrierung desselben mit  $\frac{1}{10}$ -n. ätherischer Hydrochinonlösung ermitteln. Der Farbenumschlag von Blau durch Grün nach rein Gelb ist überaus scharf. Ein Molekül der Substanz verbraucht genau ein Molekül Hydrochinon und oxydiert es glatt zu Chinon.

Mit kalter, rauchender Salzsäure übergossen, färben sich die Krystalle des Dehydrochinacridons ohne Änderung ihrer Form rasch gelb. Dabei werden 53% der theoretisch zu erwartenden Menge Chlor entbunden, was durch Einsaugen der entwickelten Dämpfe in Jodkaliumlösung und Titrierung des ausgeschiedenen Jods festgestellt wurde. Der gelbe Rückstand besteht aus teilweise chloriertem Chinacridon. Beim Erwärmen entwickelt Dehydrochinacridon bereits mit 5-prozentiger Salzsäure reichliche Mengen Chlor.

Dehydro-2-phenylamino-acridon (IV) teilt nicht das außergewöhnliche Oxydationsvermögen des Dehydrochinacridons. Es wird viel-

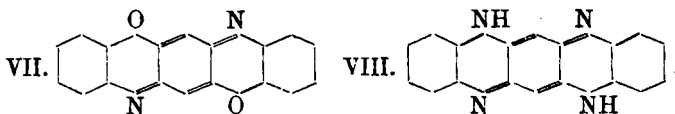
<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 7, 375; 8, 475.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 355, 312.

<sup>3)</sup> L. Kalb, diese Berichte 42, 3644 [1909].

mehr durch letzteres aus seiner Hydroverbindung, dem 2-Phenylaminoacridon (III) in Freiheit gesetzt, vermag aber doch seinerseits Hydrochinon glatt zu Chinon zu oxydieren. Mit Salzsäure entwickelt Dehydrophenylaminoacridon kein Chlor.

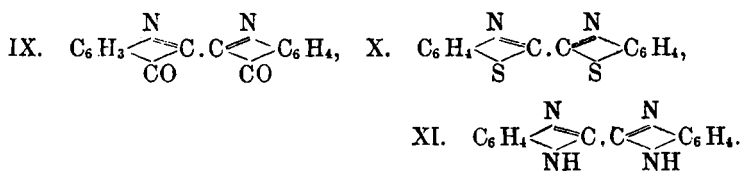
Holo- oder merichinoide Salze, wie sie das Chinondianil leicht bildet, wurden bei den Chinondiiminen der Acridonreihe nicht beobachtet. Sie scheinen von Säuren nur zersetzt zu werden.

Zwei dem Dehydrochinacridon analog konstituierte Körper sind seit langem bekannt. Nämlich das von G. Fischer entdeckte, rote Triphendioxazin (VII)<sup>1)</sup>, sowie das von H. Caro zuerst beobachtete, rotviolette Homofluorindin (VIII)<sup>2)</sup>. Sie enthalten an Stelle der Carbonylgruppen Sauerstoff bzw. Imidogruppen.



Beim Vergleich mit dem Dehydrochinacridon fällt es auf, daß diese beiden Farbstoffe ungemein beständige, bei hoher Temperatur sublimierbare Substanzen sind. Im Gegensatz zu jenem finden wir hier den chinoiden Charakter des zugrunde liegenden Chinondianils so gut wie vollständig verschwunden.

Ähnlichen Verhältnissen begegnet man übrigens bei Gegenüberstellung des chinondiiminartig reagierenden Dehydroindigos (IX) einerseits und des Oxal-aminothiophenols<sup>3)</sup> (X) und Anhydroxanilids<sup>4)</sup> (XI), denen diese Eigenschaften völlig abgehen, andererseits.



<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 317; P. Seidel, diese Berichte 23, 182 [1890]; O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 28, 297 [1895].

<sup>2)</sup> O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 23, 2791 [1890].

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 13, 1226 [1880]; 20, 2251 [1887]; W. Lang, diese Berichte 25, 1902 [1892]; M. Ch. Lauth, Bull. soc. chim. [3] 15, 82 [1896].

<sup>4)</sup> H. Hübner, Ann. d. Chem. 209, 370.

## Experimentelles.

Dehydro-chinacridon,  $C_{20}H_{10}O_2N_2$  (II).

Die Suspension von 10 g feinst verteilt<sup>1)</sup> Chinacridon, 200 g Bleidioxid und 100 g gepulvertem, trockenem Chlorcalcium in 2500 ccm Benzol wird zum gelinden Sieden erhitzt und unter Umschütteln innerhalb 5 Minuten 10 ccm Eisessig zugegeben. Man erwärmt noch ca. 10 Min. lang, saugt die blaue Lösung ab und dampft sie unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen ein. Hierbei krystallisiert das Oxydationsprodukt in blauschwarzen, sechsseitigen Blättchen aus (4.5—5 g). In Äther sind sie fast unlöslich, Aceton löst sehr schwer, Benzol schwer, Chloroform ziemlich leicht. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit braugelber Farbe und grüner Fluorescenz. Zersetzend wirken auch Eisessig, Alkohol und wäßrige Alkalien. Zinnchlorür, schweflige Säure, Phenylhydrazin, Hydrochinon usw. reduzieren glatt zum Chinacridon. Die Analysensubstanz war aus Benzol umgelöst. Trocken erhitzt, färbt sich die Verbindung allmählich gelb, ohne zu schmelzen.

0.2112 g Sbst.: 0.6002 g  $CO_2$ , 0.0639 g  $H_2O$ . — 0.1996 g Sbst.: 17.0 ccm N (13°, 708 mm).

$C_{20}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 77.74, H 3.25, N 9.04.

Gef. » 77.51, » 3.39, » 9.34.

Titrierung mit  $\frac{1}{10}$ -n. ätherischer Hydrochinonlösung. Die Substanz wurde in jeweils 50 ccm Chloroform gelöst und bei Siedehitze auf rein gelb titriert.

0.3272 g Sbst.: 10.52 ccm = 0.1158 g (ber. 0.1163 g) Hydrochinon. —  
0.3140 g Sbst.: 10.15 ccm = 0.1118 g (ber. 0.1115 g) Hydrochinon.

4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$  (V).

*p*-Aminodiphenylamin wurde nach dem Ullmannschen Verfahren<sup>2)</sup> mit *o*-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Kupferchlorür in Amylalkohol kondensiert. Nach Abblasen des Lösungsmittels mit Dampf erhält man durch Fällen mit Salzsäure ein zunächst harzartiges, bald krystallinisch erstarrendes Rohprodukt, dem man durch Auskochen mit Wasser die überschüssige Chlorbenzoesäure entzieht. Den getrockneten Rückstand behandelt man mit Äther, wodurch die hierin leicht lösliche Phenylamino-diphenylamin-carbonsäure von einem nebenbei entstandenen blauen Farbstoff getrennt wird. Die isolierte Säure (Ausbeute ca. 60% der Theorie) löst man nun zur Reinigung in stark verdünnter, kochender Natronlauge unter Zusatz

<sup>1)</sup> Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz mit einem Teil des Benzols unter Zusatz von Glasperlen vorher mehrere Stunden auf der Maschine schüttelt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 855, 312.

von etwas Stannitlösung, was zur Aufhellung dient, und fällt sie durch Übersättigen mit Salzsäure als leichtes, gelbes Pulver wieder aus. Die Analysesubstanz war wiederholt aus verdünntem Alkohol umgelöst.

Blaßgelbe, bei 199° unter Grünfärbung und schwacher Gasentwicklung schmelzende Blättchen. Wasser löst die Substanz nicht, Alkohol und Aceton lösen sehr leicht, Äther leicht, Benzol ziemlich leicht. Die farblose Lösung in Schwefelsäure gibt mit Spuren von Salpetersäure eine intensive Kirschrotfärbung. Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung tritt blaue Fluorescenz infolge Phenylaminoacridon-Bildung ein.

0.2639 g Sbst.: 0.7270 g CO<sub>2</sub>, 0.1284 g H<sub>2</sub>O. — 0.3377 g Sbst.: 28.2 ccm N (17°, 711 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 5.30, N 9.21.

Gef. > 75.13, > 5.44, > 9.20.

Titrierung. In alkoholischer Lösung verbrauchten an  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge: 0.2072 g Sbst.: 6.84 ccm = 0.02740 g NaOH (ber. 0.02728 g). — 0.2466 g Sbst.: 8.10 ccm = 0.03245 g NaOH (ber. 0.03248 g).

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz der 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure wird selbst aus verdünnter Lösung durch wenig Natronlauge, Kochsalz oder Soda ausgesalzen. Aus der Natriumsalzlösung wird die freie Säure durch Kohlensäure vollständig ausgefällt.

### 2-Phenylamino-acridon, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (III).

Man erhitzt 4'-Phenylamino-diphenylamin-2-carbonsäure mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ca. 85°. Die erkaltete, stark blau fluorescierende Lösung gießt man auf Eis, wobei das Acridon in Form seines unlöslichen, ziegelrot gefärbten Sulfats ausfällt. Durch Übersättigen mit Ammoniak wird der Niederschlag gelb unter Übergang in die freie Base. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Aus Alkohol, welcher heiß leicht löst, scheidet sich die Substanz in gelben, bei 303—305° schmelzenden Krystallkrusten ab. Eisessig löst sehr leicht, Aceton schwer, Benzol und Äther sehr schwer. Die Lösungen sind gelb gefärbt und fluorescieren grün, besonders stark die in Aceton. Die schwach rötliche Lösung in Schwefelsäure fluoresciert intensiv blau.

0.2128 g Sbst.: 0.6205 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.1814 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 712 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.68, H 4.93, N 9.79.

Gef. > 79.52, > 5.07, > 9.91.

2-Phenylaminoacridon-chlorhydrat. Beim Übergießen mit alkoholischer Salzsäure verwandelt sich das Acridon in rote Prismen seines Chlorhydrats. Aus einer Säure von 8—10%, in welcher sich das Salz unzersetzt und in der Hitze ziemlich leicht löst, wurde es in länglichen, meist trapez-

förmigen Platten erhalten. Es ist an der Luft sowie im Vakuum unverändert haltbar. Trocken erhitzt, verfärbt es sich allmählich und ist bei 250° rein gelb. Infolge seiner Unlöslichkeit wird es von Wasser nur schwer zersetzt. In viel Alkohol löst es sich unter Gelbfärbung und völliger Dissoziation. In einer solchen Lösung wurde nach Zusatz von Phenolphthalein die freie Säure titriert:

0.1638 g Sbst.: 5.01 ccm. — 0.1040 g Sbst.: 3.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$C_{19}H_{14}ON_2 \cdot HCl$ . Ber. HCl 11.30. Gef. HCl 11.15, 11.39.

Dehydro-2-phenylamino-acridon,  $C_{19}H_{12}ON_2$  (IV).

2 g fein verteiltes<sup>1)</sup> 2-Phenylaminoacridon, 50 g Bleidioxid und 10 g Chlorcalcium werden unter Umschütteln in 500 ccm trockenem Äther ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erwärmt, die tiefrote Lösung vom Bleischlamm abgesaugt und bis zur starken Krystallisation eingeengt. Spieße und längliche Blättchen von schwarzbrauner Oberflächenfarbe. Zur Analyse wurde aus Äther, welcher ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. Benzol, Chloroform und Aceton lösen leicht, Alkohol und Eisessig wirken zersetzend. Schwefelsäure löst unter Zersetzung rotbraun mit blauer Fluorescenz. Reduktionsmittel regenerieren Phenylaminoacridon. Die Substanz schmilzt teilweise um 145° und zersetzt sich vollständig unter Aufblähen um 280°. Das erste teilweise Schmelzen findet nur bei raschem Erhitzen statt.

0.1716 g Sbst.: 0.5044 g  $CO_2$ , 0.0668 g  $H_2O$ . — 0.2076 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 710 mm).

$C_{19}H_{12}ON_2$ . Ber. C 80.25, H 4.26, N 9.86.

Gef. > 80.17, > 4.36, > 10.00.

### 350. G. A. Barbieri und J. Calzolari: Neue Verbindungen des vierwertigen Cera.

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

[Mitteil. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Ferrara.]

Wie G. A. Barbieri<sup>2)</sup> gezeigt hat, bietet die konzentrierte Salpetersäure in der Wärme ein vortreffliches Mittel für die Darstellung von Cerialzen aus Cerosalzen.

Natürlich ist die Oxydation der Cerosalze mit Salpetersäure nur in den Fällen ausführbar, in denen sich die folgenden Bedingungen erfüllen:

<sup>1)</sup> Vergl. Darstellung von Dehydrochinaacridon.

<sup>2)</sup> Rendiconti Accademia Lincei 16, 397, 644 [1907].