

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. C 84.85, H 5.08, N 4.72.
Gef. » 84.68, » 4.76, » 4.85.

Das Benzoylderivat des 4-Aminophenanthrens eignet sich wegen der leichten Bildungsweise und des scharfen Schmelzpunktes sehr gut zu dessen Identifizierung.

Monoacetyl-4-amino-phenanthren, $C_{14}H_9NH.COCH_3$. Zur Darstellung desselben übergießt man das Aminophenanthren mit etwa der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, engt die Lösung stark ein und dampft sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen, abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Acetylverbindung auf diese Weise in weißen Krystallen, die scharf bei 190° schmelzen.

0.1650 g Subst.: 8.4 ccm N (15° , 746 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.01.

symm. 4-Phenanthryl-phenyl-harnstoff, $C_{14}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$, wird erhalten, wenn man die Lösung des 4-Amidophenanthrens in absolutem Äther mit der berechneten Menge Phenylisocyanat vermischt. Nach einigen Stunden scheiden sich weiße Flocken ab. Der Harnstoff wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei $219-220^\circ$, wird dann fest und schmilzt zum zweiten Mal bei $279-280^\circ$.

0.1110 g Subst.: 8.9 ccm N (15° , 739 mm).

$C_{21}H_{16}N_4O$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.27.

Stuttgart, Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

196. Angelo Knorr: Bemerkungen zu Hrn. M. M. Richters Abhandlung über »Die Konstitution chinhydronartiger Verbindungen«.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Vor einigen Monaten hat M. M. Richter¹⁾ sich in zusammenfassender Weise über die Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen geäußert und ist dabei zu Schlußfolgerungen gelangt, die mir einer erneuten kritischen Betrachtung bedürftig erscheinen.

Der Notwendigkeit, auf Grund der vorhandenen Analogien alle chinhydronartigen Verbindungen auch analog zu formulieren, sucht Richter dadurch Rechnung zu tragen, daß er diese Verbindungs-

¹⁾ B. 48, 3603 [1910].

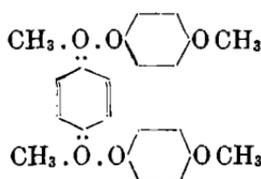
reihen insgesamt als Oxoniumverbindungen oder als Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff (also als Imoniumsalze) erklärt. Hierbei vergißt er aber, daß auch Körper zweifellos chinhydronartigen Charakters bekannt sind, bei denen eine derartige Formulierung von vornherein unmöglich ist, so bei den von Haakh¹⁾ beschriebenen Chinhydronen aus Chinonen und Kohlenwasserstoffen. Ganz abgesehen davon, ergibt aber auch die Durchführung der Idee Richters in anderen Fällen Konstitutionsformeln für die Chinhydronen, die wohl gänzlich unannehmbar sind, wie ich im Folgenden zeigen will. Am zweckmäßigsten erscheint es mir hierzu, die Anschauungen Richters durch Anführung einiger von ihm selbst gegebener Formelbilder zu widerlegen.

So gibt er der teilchinoiden Chinhydronbase aus Benzidin und Chinondiimin²⁾ die Formel:



Nun sind aber doch nach allen bisherigen Erfahrungen Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs nur dann existenzfähig, wenn eine der Stickstoffvalenzen durch ein negatives Radikal abgesättigt ist. Die Rolle des negativen Radikals, d. h. des Säurerestes, wäre nach obiger Formel also dem Benzidinrest zuzuweisen, mit anderen Worten, in der Verbindung müßte Benzidin als Säure fungieren.

Das Chinhydron aus Chinon und Hydrochinondimethyläther³⁾ (den sog. Chinhydronäther) formuliert Richter:



Wie man weiß, sind in den Hydrochinonäthern die Alkylgruppen äußerst fest mit dem Sauerstoff verknüpft, so daß es nur recht schwierig gelingt, diese Äther zu verseifen. Die Richtersche Formulierung setzt dagegen zwischen Methylgruppe und Phenolsauerstoff

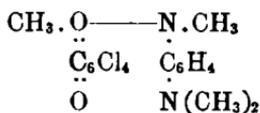
¹⁾ B. 42, 4594 [1909].

²⁾ A. 368, 279.

³⁾ A. 368, 278. Schlenk und Knorr haben übrigens die Frage, ob diese Verbindung im Verhältnis der Komponenten 1:1 oder 1:2 zusammengesetzt ist, nicht berührt, da sie ja nur im Schmelzfluß existenzfähig ist.

ein sehr labiles Bindungsverhältnis voraus, wenn man berücksichtigt, wie leicht sich der Chinhydronäther bildet und wieder spaltet.

Ganz dasselbe läßt sich von dem Chinondiamin aus Chloranil und Tetramethyl-*p*-phenylendiamin¹⁾ sagen, für das Richter die Formel

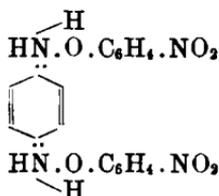


aufstellt.

Sollte wirklich die Methylgruppe im tertiären Amin so beweglich sein, daß sie beim einfachen Zusammengießen der Lösungen beider Komponenten es vorzieht, zum Sauerstoff hinüberzuwandern, in Berührung mit Säuren aber wieder ihren alten Platz aufzusuchen?

Derartige Bedenken lassen sich gegen fast alle der von Richter aufgestellten Strukturbilder erheben; auf alle anderen Fälle einzugehen, scheint mir nach den obigen Auseinandersetzungen nicht mehr nötig. Doch sei noch bemerkt, daß die Richtersche Auffassung der Chinhydrone, auf die Salze von Wurster und die teilchinoiden Benzidinderivate angewendet, vollends zu ganz unmöglichen Konstitutionsformeln führen würde.

Um festzustellen, ob die Chinhydrone überhaupt mit Oxonium- oder Imoniumbindung etwas zu tun haben, stellte ich eine wahre Imoniumverbindung aus einer basischen chinoiden und einer sauren benzoiden Komponente her, nämlich das *p*-Nitrophenol-Salz des Chinondiimins. Dieser Verbindung kommt fraglos nachstehende Struktur zu:



Sie ist ein wahres Salz, dem, wie ich erwartet hatte, das Hauptmerkmal der Chinhydrone vollständig fehlt, nämlich die im Vergleich zu den Komponenten stark vertiefte Farbe. Die Substanz bildet im reinen Zustand gelbe Krystalle, die nicht einmal die Farbtintensität des Nitrophenolnatriums besitzen.

¹⁾ A. 368, 282.

Einer nach Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ dargestellten ätherischen Chinondiiminlösung²⁾ aus 1 g Phenylendiamin in 400 ccm wasserfreiem Äther, die auf 0° abgekühlt und sorgfältig vor Feuchtigkeitszutritt geschützt werden muß, wird ein Überschuß von *p*-Nitrophenol in wenig wasserfreiem Äther zugesetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab scheiden sich anfänglich hellgelbe, undeutliche Blättchen ab, die sich rasch, besonders bei langsamem Absaugen, nach oliv verfärben. Sie werden mit Äther und Gasolin gewaschen und sind trocken einigermaßen beständig.

0.1206 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 708 mm).

$C_{13}H_{16}O_6N_4$. Ber. N 14.58. Gef. N 15.86.

Der bedeutende Analysenfehler erklärt sich aus der Zersetzlichkeit der Substanz.

Oxydationswertbestimmung mit Zinnchlorür.

1. 0.0482 g entspr. 19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 2. 0.2534 g entspr. 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{13}H_{16}O_6N_4$. Oxydationswert. Ber. 1. 0.297, 2. 0.201.

Gef. 1. 0.241, 2. 0.192.

Die Substanz ist also das Neutralsalz des zweibasischen Chinondiimins mit *p*-Nitrophenol³⁾. Sie schmilzt scharf bei 59° zu einer dunklen Flüssigkeit. In kaltem Benzol ist sie unlöslich, in heißem löst sie sich, vermutlich unter Indophenolbildung, mit roter Farbe.

Die Richterschen Ausführungen scheinen mir demnach noch durchaus kein Licht in das Chinhydron-Problem gebracht zu haben, vielmehr halte ich es nach wie vor für das Richtigste, auf eine Formulierung der Chinhydrone mit normalen Valenzen überhaupt zu verzichten⁴⁾.

¹⁾ B. 37, 4605 [1904].

²⁾ Die Lösung muß ganz hollfarbig gelb sein, da sich sonst das Salz nicht bildet. Dagegen fällt Benzidin auch aus dunkelroten Iminlösungen die teilchinoide Base.

³⁾ Willstätter und Pfannenstiel haben beobachtet (B. 37, 4607 [1904]), daß Pikrinsäure aus Chinondiimin und Chinonmonimin eigelbe Niederschläge fällt, die sich schnell grün färben. Es liegen hier zweifellos die analogen Pikrate vor.

⁴⁾ Vergl. auch A. Knorr, Inaug.-Diss., München 1909.