

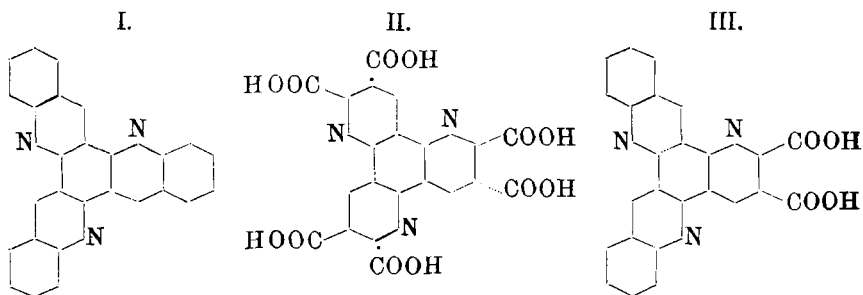
Mitteilungen.

34. L. T. Bratz und St. von Niementowski: Oxydativer Abbau des Phlorchinyls. I. Mitt.: Pyrchinacridin und seine Carbonsäuren.

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Krakow in der Sitzung am 9. Juli 1917.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

Veranlaßt durch gewisse Überlegungen allgemeiner Natur über den Reaktionsmechanismus der hochmolekularen, symmetrisch gebauten Körper, studierten wir die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf das Phlorchinyl (I), wobei uns die Hoffnung vorschwebte, zu einem heterocyclischen Analogon der Mellitsäure, einer Hexacarbonsäure des Phenotripyridins, der Phlorchinylsäure (II.) gelangen

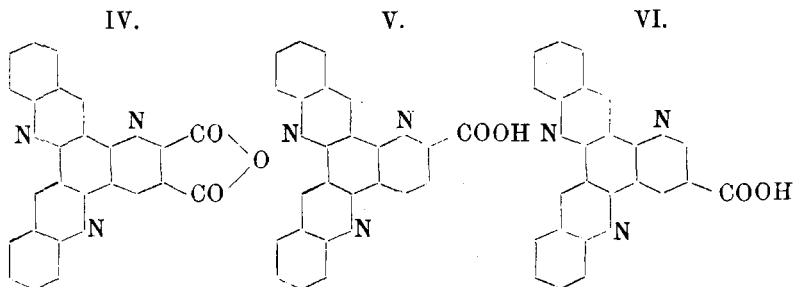


zu können. Das Phlorchinyl¹⁾ ist aber ein äußerst widerstandsfähiger Körper, der weder von alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung, noch durch Chromsäure in Eisessiglösung angegriffen wird. In stark schwefelsaurer Lösung wird es vom Kaliumpermanganat oxydiert, jedoch war die Isolierung der Produkte sehr mühsam; etwas vorteilhafter gestaltete sich die Oxydation mit Cerdioxyd; in ebensolcher Lösung mit Chromsäure behandelt, wird es je nach dem Konzentrationsgrade der Reagenzien entweder nicht angegriffen oder völlig zerstört. Erst die Oxydation in mäßig-konzentrierter Salpetersäure mit Natriumdichromat nahm günstigen Verlauf und führte zur Pyrchinacridin-dicarbonsäure (III.), $C_{25}H_{13}O_4N_3$, welche auf Grund der Analysen und Überführung in das innere Anhydrid (IV.), $C_{25}H_{11}O_3N_3$, als eine *ortho*-Dicarbonsäure, entstanden infolge Aufspaltung und teil-

¹⁾ St. von Niementowski, B. 39, 387 [1906]; Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 46 A, 83 [1906].

weiser Verbrennung eines der seitwärts stehenden Benzolkerne, erkannt wurde.

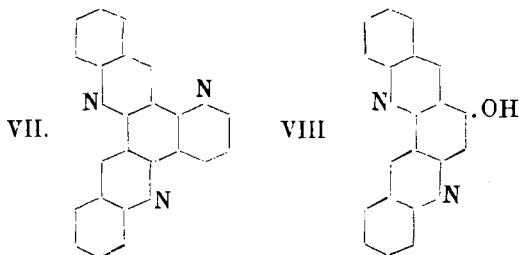
Durch Erhitzen über 150° geht die Dicarbonsäure unter verschiedenen Bedingungen unter Verlust einer Molekel Kohlensäure in eine Pyrchinacridin-monocarbonsäure, $C_{24}H_{12}O_3N_3$, über, welcher eine



von beiden theoretisch vorausgesehenen Formeln (V. oder VI.) zukommen muß. Angesichts der bekannten Tatsache, daß sich α -ständiges Carboxyl aus sämtlichen Polycarbonsäuren der Pyridin- und Chinolinreihe leicht abspaltet, erscheint uns die Formel VI wahrscheinlicher.

Die beiden Säuren und das Anhydrid zeichnen sich durch ihre hohen Schmelzpunkte und äußerst geringe Löslichkeit in organischen Solvenzien aus. An beiden Säuren können unter gewissen Bedingungen die Eigenschaften der typischen Kolloide beobachtet werden; aus alkalischer Lösung frisch ausgefällte Dicarbonsäure löst sich zur kolloiden Lösung in Wasser auf, durch Zusatz von Eisessig wird sie daraus momentan gallertartig ausgefällt. Alkalische Lösungen der Monocarbonsäure schäumen stark beim Schütteln oder Kochen und lassen sich nur äußerst langsam filtrieren.

Die Pyrchinacridin-carbonsäuren verlieren beim Destillieren mit Kalk ihre Carboxylgruppen und gehen in das Pyrchinacridin (VII.), $C_{22}H_{12}N_3$, über, von welchem alle drei theoretisch möglichen Formen



der ein-, zwei- und dreisäurigen Salze dargestellt worden sind. Die Lösung der Base in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert lebhaft grün.

Im Laufe der experimentellen Arbeit, während der Darstellung des Ausgangsmaterials, wurde festgestellt, daß das Phlorchinyl durch mehrstündiges Kochen einer eisessigsäuren Lösung des Oxy-chinacridins (VIII.) und *o*-Amino-benzaldehyds dargestellt werden kann. Damit ist ein weiterer Beweis der angularen Anordnung der Ringe im Oxy-chinacridin und zugleich seines tautomeren Charakters geliefert. Wie von einem von uns früher l. c. festgestellt wurde, ist diese Synthese beim direkten Verschmelzen des Oxy-chinacridins mit *o*-Amino-benzaldehyd unausführbar; beim Arbeiten in Lösung kommt also der die Kondensation fördernde Einfluß des Eisessigs in charakteristischer Weise zur Geltung.

Pyrchinacridin-dicarbonensäure (Formel III).

Zur Darstellung der Säure wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 3 g Phlorchinyl werden in einem $\frac{1}{4}$ -l-Kolben in 30 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.51 gelöst und mit 7.5 ccm Wasser verdünnt. Die heiße Flüssigkeit wird auf einmal mit 7 g entwässertem, fein gepulvertem Natriumdichromat versetzt, welches beim Umschwenken des Kolbens starkes Aufschäumen und Bildung eines dunkel gefärbten Niederschlags, wahrscheinlich des Chromats des Phlorchinyls, verursacht. Bald nachher löst sich dieser Niederschlag auf, der Schaum verschwindet, und die Flüssigkeit gerät selbsttätig in heftiges Aufkochen, wobei ihre bräunlich rote Farbe in grün übergeht. Die ganze Reaktion ist bereits nach Ablauf von 5 Minuten beendet. 15 solcher Portionen werden durch Eingießen in $2\frac{1}{2}$ l kalten Wassers vereinigt. Der sich sofort ausscheidende gelbe Niederschlag wird am anderen Tage auf dem Filter gesammelt (Filtrat A) und mit Wasser ausgewaschen; noch feucht überführt man ihn in einen Kolben, übergießt mit 2 l Wasser und versetzt mit Lauge, die aus 20 g Kaliumhydrat und 200 g Wasser dargestellt wurde. Unter öfterem Umschwenken wird der Kolbeninhalt auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. digeriert und durch gehärtete Filter filtriert. Die ersten 100—200 ccm des Filtrats sind gewöhnlich getrübt und müssen von neuem aufs Filter aufgegossen werden — erst dann geht eine klare, dunkelbraune Lösung über, aus welcher durch stärkere Kalilauge das Kaliumsalz der Pyrchinacridin-dicarbonensäure ausgefällt wird. Zu dem Ende versetzt man langsam je $2\frac{1}{2}$ l der filtrierten und auf dem Wasserbad auf 60° angewärmten Lösung unter fortwährendem Rühren mit 100 g Kaliumhydrat, gelöst in 200 g Wasser. Derart entsteht eine ca. 7-prozentige Lauge, in welcher das Kaliumsalz praktisch unlöslich ist. Die Ausfällung in der Kälte vorzunehmen, ist nicht empfehlenswert, weil dann der Niederschlag sehr locker und schwer filtrierbar ist. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag an der Pumpe abgesaugt und mit 100 ccm 8-prozentiger Kalilauge ausgewaschen. Das Filtrat ist braun, kaum merklich heller gefärbt als die ursprüngliche Flüssigkeit und gibt beim Fällen mit Salzsäure nur minimale Mengen der Dicarbonensäure. Der Niederschlag des Kaliumsalzes wird in 800 g siedenden Wassers gelöst, nochmals in angegebener Weise mit 80 g Kaliumhydrat in 200 g ausgefällt und filtriert. Das Filtrat ist jetzt gelb,

ein Beweis, daß die Hauptmasse der dunkel gefärbten, die Dicarbonsäure verunreinigenden Nebenprodukte, wahrscheinlich Nitrokörper, bereits entfernt ist. Soll die Dicarbonsäure in besonders reinem Zustande isoliert werden, so wiederholt man die Lösung und Ausfällung des Kaliumsalzes noch zum dritten Male, worauf schließlich das Salz in 1 l Wasser gelöst und filtriert wird. Dieses Filtrieren dauert manchmal 4–5 Tage wegen geringer Mengen schlammartigen, chromhaltigen Niederschlags, der die Poren des Filters verstopft. Die klare Lösung des Kaliumsalzes erhitzt man auf dem Wasserbad, versetzt mit 80 g Natriumacetat, wodurch das Salz ausgefällt und mit überschüssiger Essigsäure die Dicarbonsäure in Freiheit gesetzt wird. Versucht man, die Dicarbonsäure aus der alkalischen Lösung in der Kälte zu fällen, so scheidet sie sich als gallertartiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus; erst in der Wärme, besonders in Anwesenheit größerer Mengen Natriumacetats, scheidet sie sich als mikro-krySTALLINISCHER, hellgelber Körper aus. Diesen sammelt man am Filter und wäscht einige Male mit heißem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser aus; falls die frisch gefällte Säure mit reinem Wasser ausgewaschen wird, läuft sie durch das Filter als kolloide Lösung.

In den mit A bezeichneten Filtraten scheiden sich noch im Laufe längerer Zeiträume geringe Mengen gelben, in Kalilauge löslichen Niederschlags. Dieser wurde gewöhnlich nach Ablauf von 2 Wochen abfiltriert, in Lauge gelöst und weiter, wie oben für die Hauptmasse der Dicarbonsäure beschrieben, gereinigt. Dieses zweite Produkt ist mehr verunreinigt, die Farbe der alkalischen Lösung ist rötlicher, und das durch Lauge ausgefällte Salz ist nur teilweise in Wasser löslich, gewisse Mengen rotbraunen, gallertartigen Körpers bleiben am Filter zurück.

Das rohe Oxydationsprodukt des Phlorchinyls hinterläßt beim Auflösen in Kalilauge ziemlich viel eines unlöslichen Körpers. Dieser Rückstand wird am Filter mit heißer, 0,3-prozentiger Lauge, hierauf mit reinem Wasser, behufs Entfernung der Dicarbonsäure, ausgewaschen. Die alkalische Lösung wird eingedampft, die Dicarbonsäure durch Essigsäure ausgefällt und diese in gleicher Weise wie die Hauptmasse weiter gereinigt.

Geringe Mengen der Dicarbonsäure können noch gewonnen werden aus den stark alkalischen Lösungen, welche nach dem Ausfällen des Kaliumsalzes als Filtrat verbleiben. Werden nämlich diese Lösungen auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt, so scheidet sich das stark verunreinigte Kaliumsalz aus; dieses muß in Wasser gelöst und von unlöslichem, rotem Niederschlag abfiltriert werden — worauf die Lösung in üblicher Weise weiter gereinigt werden kann. Da jedoch daraus nur ein minderwertigeres Produkt erhalten werden kann, ist es zweckmäßiger, diese Partien auf Pyrchinacridin zu verarbeiten.

Die Ausbeute der Dicarbonsäure ist ziemlich schwankend; gewöhnlich wurden aus 45 g Phlorchinyll 14 g roher Säure gewonnen, was ca. 28 % der berechneten Menge entspricht. Recht viel, bis 20 g, wiegt der in Lauge unlösliche, dunkelgelbe Teil des Oxydationsproduktes. Anfangs hielten wir diese Masse für chinonartige Produkte; jedoch eine systematisch durchgeführte fraktionierte Scheidung bewies,

daß die Hauptmasse aus unverändertem Phlorchinyll bestand, dessen Eigenschaften, wie Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt, durch beigemengte Nebenprodukte, hauptsächlich wahrscheinlich Nitroverbindungen, stark verändert waren. Nur durch vielfach wiederholte Krystallisationen aus Xylol und Eisessig, etwas schneller durch trockene Destillation und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, gelangt man zum reinen Phlorchinyll.

Nach obigem Verfahren dargestellte rohe Dicarbonsäure mußte zur Analyse noch weiter durch Umkrystallisieren aus organischen Solvenzien gereinigt werden. Nach minder günstigen Versuchen mit Aceton und Alkohol fanden wir im Eisessig das entsprechende Lösungsmittel. Fein verriebene Dicarbonsäure wird vorerst zur Entfernung leichter löslicher Anteile zweimal mit 50-facher Menge Eisessig ausgekocht; der verbleibende Rest der Säure erfordert zur Lösung mehr als das 500 fache seines Gewichts an kochendem Lösungsmittel. Nach einigen Tagen scheiden sich orange Kryställchen aus, die nach zwei weiteren Krystallisationen merklich heller werden.

Die Pырchinacridin-dicarbonsäure gehört zuden äußerst schwer löslichen Körpern. Sie ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton. Nach Einengen der Lösung krystallisiert sie aus Aceton in fast farblosen Nadeln mit einer Molekel Krystall-Aceton, welche sehr leicht bereits bei Zimmertemperatur entweicht, wobei die Krystalle die gelbe Farbe annehmen (Analyse I). In Eisessig ist sie in der Kochhitze im Verhältnis von ca. 0.8 g auf 1 l löslich und krystallisiert daraus in goldgelben, prismatischen Kryställchen mit 2 Mol. Krystall-Eisessig (Analysen II bis IV). Sie bildet auch manchmal dicke Stäbchen oder auch, besonders in unvollkommen reinem Zustande, nierenförmige Gebilde. Aus in der Kochhitze gesättigten Lösungen scheidet sie sich manchmal bereits während des Erkaltens in äußerst feinen Nadeln, die einen lockeren Niederschlag bilden, aus; sie enthält dann nur eine Molekel Krystall-Eisessig (Analysen V und VI). Die Darstellung der Modifikation mit 2 Mol. Eisessig gelingt sicherer, wenn die Krystallisation nur langsam in der Kälte an solchen Lösungen erfolgt, welche in der Kochhitze noch nicht völlig gesättigt waren. In kaltem Eisessig löst sich die Dicarbonsäure kaum und zwar im Verhältnis 1 : 7000. Die Krystalle mit 2 Mol. Eisessig verlieren dasselbe teilweise bereits bei gewöhnlicher Temperatur und werden dabei trübe und undurchsichtig.

I. 0.1827 g Subst. gaben bei 100° 0.0238 g Aceton.

$C_{25}H_{13}O_4N_3 + C_3H_6O$. Ber. Aceton 12.16. Gef. Aceton 13.02.

II. 0.4158 g Subst. verloren bei 110° 0.0944 g Essigsäure. — III. 0.1421 g Subst. verloren 0.0311 g. — IV. 0.1964 g Subst. verloren 0.0441 g.

$C_{25}H_{13}O_4N_3 + 2C_2H_4O_2$.

Ber. $2C_2H_4O_2$ 22.26. Gef. $2C_2H_4O_2$ 22.70, 21.89, 22.45.

V. 0.1610 g Sbst. verloren bei 112° 0.0207 g. — VI. 0.1832 g Sbst. verloren 0.0224 g.

$C_{25}H_{12}O_4N_3 + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 12.53. Gef. $C_2H_4O_2$ 12.86, 12.23.

VII. 0.1728 g Sbst. (110° getr.): 0.4561 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — VIII. 0.1096 g Sbst. (110° getr.): 10.7 ccm N (25° , 733 mm).

$C_{25}H_{12}O_4N_3$. Ber. C 71.60, H 3.10, N 10.02.

Gef. » 71.99, » 3.34, » 10.44.

IX. 0.1735 g Sbst. (112° getr.) verbrauchten 8.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — X. 0.1245 g Sbst. (112° getr.) verbrauchten 5.93 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{25}H_{12}O_4N_3$. Ber. 419. Gef. 431, 419.8.

Pyrchinacridin-dicarbonssäure ist in Laugen und Carbonaten der Alkalien leicht löslich; sie löst sich auch in Ammoniak und in der Kochhitze in verdünntem Natriumacetat. Aus alkalischen Lösungen werden durch überschüssige Laugen, auch durch Natriumacetat, die entsprechenden Salze ausgefällt, die bereits in 7—8-prozentigen Lösungen der Hydroxyde oder essigsäuren Salze praktisch unlöslich sind. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Dicarbonssäure unter Wasserverlust in das Anhydrid über. Beim Kochen mit Nitrobenzol löst es sich, gibt eine Molekel Kohlensäure ab und liefert die Pyrchinacridin-carbonsäure. Dieselbe Umwandlung kann durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im Rohr bei 180° erzielt werden. Mit Anilin gekocht, liefert sie in einem Kondensationsvorgang und unter Verlust von einer Molekel Kohlensäure das Anilid der Pyrchinacridin-carbonsäure. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt sie bei 375° ; bei höheren Wärmegraden zersetzt sie sich unter teilweiser Verkohlung und Bildung des Pyrchinacridins. Die Umwandlung in diese Base erfolgt indes viel glatter beim Destillieren mit Kalk. Beim langsamen Steigen der Temperatur im Trockenschrank fängt sie bereits bei 150° an, sich zu zersetzen, indem Kohlensäure und etwas Wasser ausgeschieden werden. Um über das quantitative Verhältnis der auf diesem Wege entstehenden Monocarbonssäure und des Anhydrids der Dicarbonssäure Aufschluß zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt:

0.1452 g Sbst. verloren bei 250° 0.0105 g CO_2 , 0.0021 g H_2O .

Der theoretisch berechnete Kohlensäureverlust für den Übergang der Dicarbonssäure in die Monocarbonssäure beträgt 10.50 %, gef. 7.23 %. Der Rest der Dicarbonssäure gab das Anhydrid; für diese übrig gebliebene Dicarbonssäure berechnet sich der Wasserverlust beim Übergang in das Anhydrid auf 0.0019 g, was mit der gefundenen Zahl 0.0021 g genügend übereinstimmt.

Außer dem Ammonium- und den Alkalisalzen sind alle anderen Salze der Pyrchinacridin-dicarbonssäure in Wasser unlöslich; aus ihren wäßrigen Lösungen werden obige Salze durch Zusatz beliebiger Alkali- oder Ammoniumsalze ausgefällt.

Kaliumsalz, $C_{25}H_{11}O_4N_3K_2$; flockiger, hygroskopischer Niederschlag.
0.1562 g Sbst. (bei 140° getr.): 0.0526 g K_2SO_4 .

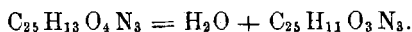
$C_{25}H_{11}O_4N_3K_2$. Ber. 15.79. Gef. 15.12.

Silbersalz, $C_{25}H_{11}O_4N_3Ag_2$; weißer, mikro-krySTALLINISCHER Niederschlag.
0.1332 g Sbst. (bei 135° getr.): 0.0436 g Ag.

$C_{25}H_{11}O_4N_3Ag_2$. Ber. 34.10. Gef. 32.73.

Pyrchinacridin-dicarbon säure-anhydrid (Formel IV).

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus großen Mengen Essigsäureanhydrid wird die Dicarbon säure unter Verlust einer Molekel Wasser in das reine Anhydrid übergeführt:



0.1472 g Sbst.: 0.4001 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.1068 g Sbst.: 10.0 ccm N (14° , 736 mm).

$C_{25}H_{11}O_3N_3$ (401). Ber. C 74.81, H 2.74, N 10.47.

Gef. » 74.13, » 2.99, » 10.61.

Das Anhydrid krystallisiert in seideglänzenden Nadeln, welche bei 374° schmelzen; höher erhitzt zersetzt es sich unter Verkohlung. Ähnlich der Dicarbon säure ist es in organischen Solvenzien nur äußerst schwer löslich: aus 1 l in der Siedehitze gesättigter Essigsäureanhydrid-Lösung krystallisiert beim Erkalten 0.4 g Substanz; etwas leichter löst es sich in Nitrobenzol, aus dem es in langen, hellgelben Nadeln sich ausscheidet. Kocht man es längere Zeit mit viel Eisessig, welcher etwas Wasser enthält, dann geht es langsam unter Addition von Wasser in Lösung; nach gewisser Zeit krystallisieren dann prismatische Kryställchen der Pyrchinacridin-dicarbon säure mit 2 Molekeln Krystall-Eisessig. Auch in verdünnten Laugen wird es hydrolytisch aufgespalten; die überschüssige, konzentriertere Lauge fällt dann aus der Lösung das charakteristische, flockige Alkalisalz der Dicarbon säure.

Pyrchinacridin-carbonsäure (Formel VI).

Da, wie bereits erwähnt, beim Erhitzen der Pyrchinacridin-dicarbon säure oberhalb 150° nicht allein die Kohlensäure abgespalten, sondern daneben, allerdings in geringem Betrage, auch das Anhydrid gebildet wird, ist dieses Verfahren zur Darstellung reiner Monocarbon säure ungeeignet. Rationeller ist die Aufspaltung der Dicarbon säure durch mehrstündiges Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im Rohr auf $180-190^\circ$. Der Röhreninhalt wird in einen Kolben übergeführt, aufgeköcht und heiß filtriert; am Filter bleibt die Monocarbon säure zurück. Diese wird in verdünntem Ammoniak aufgeköcht, mit Essig-

säure angesäuert, am Filter gesammelt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder aus Nitrobenzol gereinigt.

0.1771 g Sbst. (bei 140° getr.): 0.4943 g CO₂, 0.0570 g H₂O, 0.0005 g Asche. — 0.1058 g Sbst. (bei 160° getr.): 11.12 ccm N (24.5°, 735 mm). — 0.2626 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

C₂₄H₁₃O₂N₃. Ber. C 76.80, H 3.47, N 11.20. Mol.-Gew. 375.

Gef. » 76.34, » 3.58, » 11.30. « 361.

Die Pyrchinacridin-carbonsäure krystallisiert (aus Nitrobenzol) in äußerst feinen, gekrümmten Nadeln vom Schmp. 380—382°. Sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in anderen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die Dicarbonsäure; so z. B. in siedendem Eisessig wie 1 : 4000, in kaltem Eisessig 1 : 12000; nur in Nitrobenzol ist sie etwas leichter löslich, nämlich 1 : 150. Die Lösung in Eisessig ist hellgelb, mit schwacher, grünlicher Fluorescenz; während des Erkaltes scheidet sich die Säure als hellgelber, gallertartiger Niederschlag aus, welcher beim Trocknen an der Luft eine amorphe, gelbe Masse bildet, die Eisessig zurückhält. Dieser entweicht im Trockenschrank (schnell bei ca. 150°), die Farbe der Säure wird dabei heller. Mit 20-prozentiger Salzsäure im Rohr auf 250° erhitzt, verliert sie Kohlensäure und liefert das Pyrchinacridin.

In sehr verdünnten Laugen, auch in Ammoniak, löst sich die Säure auf; bereits geringe Überschüsse der Lauge fallen aus solchen Lösungen gallertartige Salze nieder. Die alkalischen Lösungen lassen sich nur langsam filtrieren und schäumen stark beim Kochen.

Silbersalz, gallertartiger Niederschlag.

0.2938 g Sbst. (bei 125° getr.): 0.0637 g Ag.

C₂₄H₁₃O₂N₃Ag. Ber. Ag 22.39. Gef. Ag 21.68.

Pyrchinacridin-carbonsäure-anilid.

Die Pyrchinacridin-dicarbonsäure verliert beim Erhitzen mit Anilin die Kohlensäure; im Reaktionsprodukt findet sich neben der freien Monocarbonsäure auch ihr Anilid, welches wie folgt isoliert werden kann: 1 Tl. rohe, fein zerriebene Dicarbonsäure wird mit hundertfacher Menge Anilin langsam erhitzt. Bei ca. 80° findet eine plötzliche Umwandlung der Dicarbonsäure zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse statt, welche sich bei ca. 150° zu einer klaren Flüssigkeit auflöst; es wird noch 1 Stde. lang gekocht und auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens durch Abdestillieren des Anilins eingeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein graubrauner Niederschlag aus, der am Filter mit Alkohol, zuletzt mit Äther ausgewaschen und getrocknet wird. Durch Auskochen mit ca. 400-fachem Gewicht an Xylol entzieht man diesem Rohprodukt das Anilid, wäh-

rend eine gewisse Menge der Pyrchinacridin-carbonsäure ungelöst am Filter zurückbleibt.

0.1657 g Sbst. (bei 135° getr.): 0.4805 g CO₂, 0.0644 g H₂O, 0.0010 g Asche. — 0.1118 g Sbst. (bei 140° getr.): 12.73 ccm N (21.7°, 735 mm).

C₃₀H₁₈ON₄ (450). Ber. C 80.00, H 4.00, N 12.44.

Gef. » 79.58, » 4.34, » 12.42.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 338°. Unlöslich in Wasser und alkalischen Laugen, schwer löslich in siedendem Xylol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin. Durch Kochen unter gewöhnlichem Luftdruck mit konzentrierter Salzsäure ist es nur schwer verseifbar; glatt und quantitativ spaltet es sich in Anilin und Pyrchinacridin-carbonsäure beim 2-stündigen Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im Rohr auf 190°.

Pyrchinacridin (Formel VII).

Pyrchinacridin-mono- und -dicarbonsäure zersetzen sich oberhalb ihrer Schmelzpunkte mit teilweiser Verkohlung unter Bildung des Pyrchinacridins; auch beim Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure auf 250° im Rohr erfolgt die Abspaltung der Carboxylgruppen. Zur Darstellung der neuen Base unterwirft man innig verriebene Mischungen aus je 1 g Dicarbonsäure und 5 g Calciumoxyd aus einseitig geschmolzenen, 30 cm langen Röhren bei Rotglut der trocknen Destillation. Die Base sammelt sich in kälteren Teilen der Röhren an als hellgelbe, krystallinische Masse. Diese wird in heißer, 20-prozentiger Salzsäure gelöst, mit Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt und schnell filtriert; beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat in langen, goldgelben Nadeln, welche am Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank auf 180—200° erhitzt, die Salzsäure verlieren und die freie Base als grauweiße Masse ergeben. Nach Umkrystallisieren aus Toluol ist das Produkt analysenrein.

0.1826 g Sbst. (bei 180° getr.): 0.5579 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.1368 g Sbst. (bei 165° getr.): 16.55 ccm N (26°, 732 mm).

C₂₂H₁₃N₃ (331). Ber. C 83.38, H 3.93, N 12.69.

Gef. » 83.32, » 4.14, » 12.85.

Das Pyrchinacridin krystallisiert in fast farblosen, kaum merklich bräunlich gefärbten feinen Nadeln vom Schmp. 265°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in kochendem Benzol, nämlich 0.8 g Base in 100 g, ähnlich in Eisessig und Toluol, ziemlich leicht löslich in Xylol, am leichtesten löslich in Nitrobenzol und Phenol. Zur Reinigung ist das Umkrystallisieren aus Toluol besonders zu empfehlen, weil es in der Kälte nur wenig Base zurückhält, ca. 2.2 g auf 1 kg Toluol. Das Pyrchinacridin destilliert

ohne Zersetzung bei hohen Wärmegraden. In starken Säuren, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure ist es leicht löslich unter Bildung von Salzen, die durch Wasser in Form gelber Niederschläge gefällt werden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

Chlorhydrat, $C_{23}H_{13}N_3, 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Wird die braungelbe Lösung des Pyrchinacridins in konzentrierter Salzsäure in der Kochhitze mit $1\frac{1}{2}$ -fachem Volumen Wasser verdünnt, so krystallisiert beim Erkalten das Chlorhydrat in glänzenden, goldgelben Nadeln. Durch Auswaschen mit Wasser wird es hydrolysiert. Schon beim Trocknen an der Luft verliert es langsam Salzsäure; schnell bei 180° , es hinterbleibt die freie Base; beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich das Salz ebenfalls.

0.2627 g Sbst. verloren bei 175° 0.0705 g. — 0.2195 g Sbst. verloren bei 200° 0.0592 g. — 0.3558 g Sbst.: 0.2364 g AgCl. — 0.2841 g Sbst.; 0.1805 g AgCl.



Ber. $2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ 26.25, $2HCl$ 16.24.

Gef. » 26.35, 26.97, » 16.89, 16.16.

Jodhydrat, $C_{23}H_{13}N_3, 3HJ$. Pulvriger, fast schwarzer Niederschlag.

0.4228 g Sbst.: 0.4164 g AgJ.

$C_{23}H_{13}N_3, 3HJ$. Ber. HJ 53.71. Gef. HJ 53.67.

Durch Kochen mit 10-prozentiger Kalilauge wird Jodwasserstoff nur teilweise dem Salz entzogen; es nimmt dabei dunkel, rötlich violette Färbung an. Erst durch Trocknen auf 150° wird der Rest des Jods verjagt, und es resultiert das freie Pyrchinacridin.

Jodhydrat, $C_{23}H_{13}N_3, HJ$. Wird das dreifach saure Jodhydrat auf 180 — 190° erhitzt, so verliert es 2 Mol. Jodwasserstoff und ergibt ein fast schwarzes, grünlich nuanciertes Präparat des einfach sauren Salzes. Glatter erfolgt diese Umwandlung beim Kochenlassen beim Nitrobenzol-Lösung, beim Erkalten krystallisiert das einfachsaure Jodhydrat in braunen, metallglänzenden Nadeln.

0.1114 g Sbst.: 0.0580 g AgJ.

$C_{23}H_{13}N_3, HJ$. Ber. HJ 27.89. Gef. HJ 28.89.

Das Salz schmilzt unter teilweiser Zersetzung erst bei 304° . Durch Kochenlassen mit größeren Quantitäten Alkohol wird es aufgelöst und zersetzt; die eingeeengten Lösungen liefern Krystallisationen der freien Base.

Nitrat, $C_{23}H_{13}N_3, 3HNO_3$. Krystallisiert in rektangulären, braunen Platten oder in labiler Form in hellgelben, langen Nadeln.

0.1101 g Sbst. verbrauchten 6.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH-Lauge. — 0.1186 g Sbst. verloren bei 170° 0.0428 g.

$C_{23}H_{13}N_3, 3HNO_3$. Ber. HNO_3 36.35. Gef. HNO_3 36.56, 36.09.

Das Nitrat kann noch die gleiche Menge Salpetersäure labil binden: befeuchtet man nämlich die braunen Krystalle mit konzentrierter Salpetersäure,

so zerfallen sie zu einer weißlich gelben Masse, welche nach 36-stündigem Trocknen über Kali im Vakuumexsiccator die Zusammensetzung $C_{23}H_{13}N_3$, $6HNO_3$ besaß; die drei überzähligen Salpetersäure-Molekeln verliert der Körper bei 70° .

Nitrat, $C_{23}H_{13}N_3, HNO_3$. Oberhalb 100° verliert das dreifachsaure Salz 2 Mol. Salpetersäure und nimmt die dunkelgelbe Farbe des einfachsauren Nitrats an.

0.0945 g Sbst. verbrauchten 2.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH-Lauge.

$C_{23}H_{13}N_3, HNO_3$. Ber. HNO_3 15.99. Gef. HNO_3 15.20.

Die selbständige Existenz dieses Salzes ergibt sich auch aus dem Verhalten des dreifachsauren Nitrats beim raschen Erhitzen im Capillarrohr: das Trinitrat schmilzt dann unter lebhaftem Aufschäumen bei 158° , wird sodann krystallinisch fest und schmilzt nochmals beim weiteren Erhitzen bei ca. 200° , dem Schmelzpunkte des Mononitrats. Am offenen Uhrglas im Trockenschrank verliert das Salz sämtliche Salpetersäure beim längeren Erhitzen bereits bei 170° ; es verbleibt das Pyrchinacidin.

Das Verhalten der Jodhydrate des Pyrchinacidins ist im Vergleich zu demjenigen anderer Salze in gewisser Beziehung recht auffallend: Das Chlorhydrat und die Nitrate verlieren bereits unterhalb 200° völlig die Mineralsäure, während das Monojodid erst bei 304° schmilzt, also um 40° höher als die freie Base, und ohne Zersetzung zu erleiden, aus einem derart hochsiedenden Lösungsmittel wie Nitrobenzol umkrystallisiert werden kann. Beide Jodhydrate sind weder in Wasser noch in Jodwasserstoffsäure löslich und sind derart beständig, daß die Kalilauge auch in der Kochhitze nur teilweise aus ihnen Jod entfernt. Dieses abnormale Verhalten flößt berechnete Zweifel ein über die Richtigkeit der Deutung der chemischen Natur dieser Substanzen durch oben angegebene Formeln der Salze. Dieses betrifft besonders das dreifach saure Salz $C_{23}H_{13}N_3, 3HJ$, für welches die gefundenen analytischen Daten auch die Formel eines jodwasserstoffsäuren Perjodids des Pyrchinacidins, $C_{23}H_{13}N_3 \cdot J_2, HJ$, zulassen würden. Die definitive Entscheidung dieser Frage kann bei dem gegenwärtigen Stand der Experimente nicht gegeben werden.

Lwów, im September 1917. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.