

Von Hrn. C. A. von Martius:

81. Justus von Liebig's Zigarrentasche.

Von Hrn. A. Bauer, Wien:

82. Anton Schrötter Ritter von Krystally, Photogravüre.

83. Benjamin Scholz, Druck nach Photographie.

84. J. R. Joss, Photogravüre.

85. J. K. Richthausen von Chaos, Druck nach Ölgemälde.

86. Schreiben A. v. Bæyers an A. Bauer vom 27. Juni 1865 betr. Lehrbücher, Unterricht usw.

In der Sitzung wurde von Hrn. M. Jacoby folgender Vortrag gehalten:

M. Jacoby: Über Fermentbildung.

Der Vorsitzende:

H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

73. W. St. Leśniński: Über das lineare Phenonaphthacridonchinon und Chinacridonchinon.

[Vorgelegt der k. u. k. Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 6. Juli 1914.]

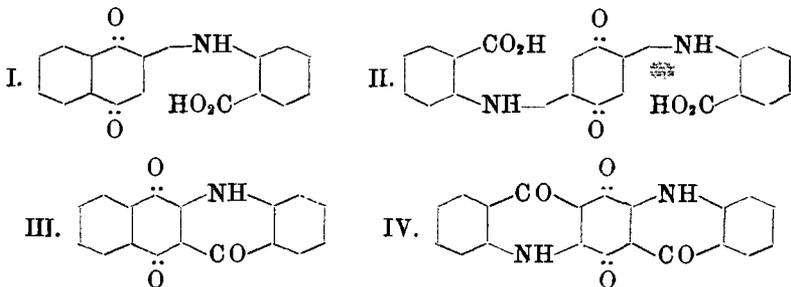
(Eingegangen am 1. Dezember 1917.)

Daß die Fähigkeit, auf der Küpe zu färben, nicht nur den Derivaten des Anthrachinons, sondern auch den einfachen Anilino-chinonen zukommt, ist schon von verschiedenen Forschern¹⁾ bewiesen worden. Ob aber diese Eigenschaft auch cyclische Derivate der einfachen Chinone besitzen, war eigentlich noch nicht untersucht. Noch im Jahre 1890 hat J. Leicester²⁾ manche Chinone der Azinreihe hergestellt, ohne aber auf eventuelle färberische Eigenschaften

¹⁾ Dr. R. Lesser, D. R.-P. 236074, C. 1911, II 237. R. Pummerer und K. Braß, B. 44, 1647 [1911]; K. Braß, B. 45, 2529 [1912]; 46, 2902, 2907 [1913].

²⁾ B. 23, 2793 [1890].

dieser Körper Rücksicht zu nehmen¹⁾. Nun schien mir interessant, zu untersuchen, ob und inwiefern die acridonartigen Chinonderivate die Eigenschaften der Küpenfarbstoffe besitzen. Um zu den *p*-Chinonen der Acridonreihe zu gelangen, wurden die *o*-Carbonsäuren (I, II) der entsprechenden Anilinochinone der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei 140–150° unterworfen. Auf diese Weise sind das Phenonaphthacridonchinon (III.) und das Chinacridonchinon (IV.) dargestellt worden.



Mit alkalischem Hydrosulfit reduziert, gibt der erstgenannte Körper (III.) eine blaue Küpe, aus welcher Baumwolle in orange-gelben Tönen angefärbt wird. Das ebenso gelb-orange Chinacridonchinon läßt sich aber nicht normal verküpen, weil das dunkelgrüne Alkalisalz seiner Leukoverbindung in Wasser fast unlöslich ist. Die blau-violetten Aminoderivate dieser Stammsubstanzen zeigen einen ausgesprochenen Charakter der Küpenfarbstoffe.

Die beiden Chinone zeichnen sich durch salzbildende Eigenschaften aus. Sie übertreffen in dieser Hinsicht die gewöhnlichen Acridone, welche nur in alkoholischen Laugen löslich sind. Die neuhergestellten Körper bilden dagegen ziemlich beständige Alkalisalze, die bei dem mehr komplizierten Chinacridonchinon schon äußerst leicht hydrolysierbar sind, was wohl in seiner hohen Molekulargröße den Grund findet. Auch mit starken Mineralsäuren sind krystallisierte Verbindungen erhalten worden, was an die analogen Eigenschaften der Anthrachinon-acridone²⁾ und mancher Chinone, wie z. B. des Phenanthrenchinons³⁾, erinnert.

¹⁾ Zur Zeit, als vorliegende Arbeit fertig war, erschien D. R.-P. 270 885 (C. 1914, I 1042), welches die Einwirkung des Benzo- bzw. Naphthochinons auf die Mercaptane der *p*-Amino-dialkylaniline behandelt. Die dabei resultierenden blauen Küpenfarbstoffe sind vermutlich als Chinone der Thiazinreihe zu betrachten, gehören also auch zu den cyclischen *p*-Chinonderivaten.

²⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-P. 253 090; C. 1912, II 1887.

³⁾ Kehrman und M. Matthisson, B. 35, 343 [1902].

Bei der Zinkstaub-Destillation geht das Phenonaphthacridonchinon in das Dihydro-phenonaphthacridin von M. Schöpf¹⁾ über. Aus dem Chinacridonchinon entsteht unter diesen Umständen das rote Dihydro-chinacridin, Schmp. 379°, dessen Eigenschaften denjenigen seines von F. Ullmann und R. Maag²⁾ beschriebenen und bei 243° schmelzenden Isomeren sehr ähnlich sind. Der hohe Schmelzpunkt weist darauf hin, daß der neuen Base die lineare Konstitution zukommt. Man kann nämlich erwarten, daß hier dieselben Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Konstitution obwalten, wie es bei den Phenonaphthacridinen, wo das lineare den höchsten Schmelzpunkt aufweist, der Fall ist. Die Bemühungen, das neue Dihydro-chinacridin durch Einwirkung oxydierender Agenzien in das entsprechende Chinacridin umzuwandeln, schlugen fehl. Dies scheint mit den theoretischen Ansichten von O. Hinsberg³⁾ über die Stabilität der linearen Ringssysteme im Einklang zu stehen. Das lineare Chinacridin ist also im Gegensatz zu seinem wahrscheinlich angulären, von Ullmann und Maag hergestellten Isomeren als sehr instabile oder sogar überhaupt nicht existenzfähige Form zu betrachten,

Versuchs-Teil.

Anilino- α -naphthochinon-*o*-carbonsäure (I).

Gleiche Mengen von α -Naphthochinon und Anthranilsäure werden in alkoholischer Lösung eine Zeit lang zum schwachen Sieden erhitzt. Aus der erkalteten, tiefrot gefärbten Flüssigkeit scheidet sich das rote Kondensationsprodukt aus. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und heißem Wasser gründlich aus. Die Mutterlaugen liefern nach dem Verdünnen mit Wasser weitere Mengen mehr verunreinigten Produkts. Gesamtausbeute 95 % der Theorie.

0.1540 g Sbst.: 0.3938 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.3613 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 735 mm).

C₁₇H₁₁O₄N. Ber. C 69.60, H 3.78, N 4.78.
Gef. » 69.74, 69.63, » 4.18, 3.92, » 4.82.

Krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in roten Nadelchen, die bei 271° (korr.) schmelzen. In Wasser sehr schwer, in Alkohol und Eisessig ziemlich gut mit roter Farbe löslich. Äther, Essigäther und Benzol lösen sie mit orangegelber Farbe auf. In Ligroin unlöslich. Aus der kirschroten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch das Wasser die unveränderte Substanz in roten Flocken aus-

¹⁾ B. 27, 2841 [1894]. ²⁾ B. 40, 2515—2524 [1907].

³⁾ A. 319, 285; B. 36, 4051 [1903].

gefällt. Die tiefrot gefärbte alkalische Lösung der Säure, eine Zeit lang zum Sieden erhitzt und dann mit übermäßiger Salzsäure versetzt, scheidet einen braunen Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 188—189° krystallisiert und sich mit 2-Oxy-1.4-naphthochinon identisch erweist.

Silbersalz wird aus wäßriger Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat als amorpher, dunkelroter Niederschlag ausgefällt.

0.4297 g Sbst.: 0.1180 g Ag.

$C_{17}H_{10}O_4NAg$. Ber. Ag 26.97. Gef. Ag 27.46.

Phenonaphthacridonchinon (III.)

bildet sich beim kurzen Erwärmen der Lösung der Anilino- α -naphthochinon-*o*-carbonsäure in ca. 10-facher Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 140—150°. Bei ca. 130—140° geht die dunkel kirschrote Farbe der Lösung in schmutzig-orange über. Die erkaltete Flüssigkeit wird auf gestoßenes Eis gegossen, wobei sich braungelbe Flocken des Kondensationsprodukts ausscheiden. Diese werden abgesaugt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 70—75% der Theorie. Durch Überführen in das Kaliumsalz, Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig kann das Chinon gereinigt werden.

0.1394 g Sbst.: 0.3777 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.2143 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{17}H_9O_3N$. Ber. C 74.16, H 3.30, N 5.09.
Gef. » 73.90, » 3.71, » 4.84.

Gelboranges Pulver, sublimiert in orangen Nadelchen vom Schmp. 384°. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösungen fluorescieren nicht.

Kaliumsalz krystallisiert aus der orangen Lösung des Chinons in warmer verdünnter Kalilauge. Rote, mikroskopische Nadeln. Kann aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Aus der wäßrigen Lösung wird es durch überschüssige Kalilauge als roter, amorpher Niederschlag ausgefällt. Beim Versetzen mit Silbernitrat scheidet sich ein amorpher, rotbrauner Niederschlag des Silbersalzes aus.

0.3030 g Sbst.: 0.0154 g H_2O , 0.0778 g K_2SO_4 .

$C_{17}H_9O_3NK + H_2O$. Ber. H_2O 5.44, K 11.81.
Gef. » 5.08, » 11.52.

Verbindungen mit Säuren.

Die Lösung des Chinons in leicht erwärmter konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) wird vorsichtig mit Wasser ver-

dünnt, wobei sich schöne, lichtgelbe Nadeln ausscheiden. Der Niederschlag, auf Glaswatte abgesaugt und mit verdünnter Salpetersäure nachgewaschen, wird nach 24-stündigem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure analysiert.

0.1699 g Sbst.: 0.3120 g $C_{20}H_{16}N_4$, HNO_3 (Nitron-nitrat).

$C_{17}H_9O_3N$, $2HNO_3$. Ber. HNO_3 31.42. Gef. HNO_3 30.84.

Der Körper verliert allmählich die Salpetersäure unter Regeneration des freien Chinons. Dieser Vorgang wird von einer Änderung der Farbe in orange begleitet. Auch mit anderen Säuren bildet das Phenonaphthacridonchinon analoge salzartige Verbindungen. Durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der konzentrierten, schwefelsauren Lösung ein krystallinisches, gelbes Sulfat aus; auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht das Chinon in Lösung, aus welcher es nach dem Verdünnen in gelben Nadeln ausfällt.

Chromsäurelösung fällt aus der eisessigsäuren Lösung des Chinons schmutziggelbe Flocken aus. Mit Pikrinsäure sind keine Fällungen erhalten worden.

Das allgemeine Verhalten des neuen Körpers beweist, daß er ein *p*-Chinon ist und infolgedessen eine lineare Konstitution besitzt. Er gibt nämlich keine Bisulfitverbindung, durch schweflige Säure wird nicht reduziert, reagiert nicht mit Phenylhydrazin und gibt mit *o*-Phenylendiamin kein Azin¹⁾. Auch seine Beständigkeit gegenüber Kalilauge schließt die *ortho*-chinoide, also zugleich die angulare Konstitution aus²⁾. Endlich wurde aus dem Zinkstaub-Destillationsprodukt des Chinons durch Umlösen in Alkohol ein gelber Körper vom Schmp. 285—286° gewonnen, dessen Eigenschaften mit denjenigen des linearen Dihydro-phenonaphthacridins³⁾ vollkommen übereinstimmen.

Dihydro-phenonaphthacridonchinon.

Man suspendiert 3 g Chinon in 300 ccm siedenden Alkohols und versetzt mit einer frisch bereiteten, kalten, wäßrigen Lösung von 2 g Natriumhydrosulfit. Die tief dunkelrot gewordene Flüssigkeit wird in ca. einem Liter Wasser (mit Spuren Hydrosulfit versetzt) filtriert, wodurch sich rotviolette Flocken des Reduktionsprodukts ausscheiden. Der Niederschlag wird in CO_2 -Atmosphäre abgesaugt, mit SO_2 -halti-

¹⁾ Vergl. K. Lagodzinski und de Hardine, B. 27. 3068 [1894].

²⁾ Vergl. Verhalten des Phenanthrenchinons gegenüber Kalilauge: B. 38, 3757 [1905].

³⁾ M. Schöpf, loc. cit.

gem Wasser gründlich gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.1212 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₂N. Ber. C 73.62, H 4.00.

Gef. > 73.22, > 4.21.

Er stellt ein rotviolettes Pulver vom Schmp. 317° (korr.) dar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und anderen organischen Solvenzien. An der Luft geht er sehr leicht in das Chinon über. Mit Alkalien gibt er blaue Lösungen, die an der Luft das rote Salz des Phenonaphthacridonchinons ausscheiden.

Acetyl-dihydro-phenonaphthacridonchinon.

Das Dihydro-phenonaphthacridonchinon wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt und dann in Wasser gegossen. Es fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, welcher nach zweimaligem Umlösen aus Eisessig glänzende, orange gefärbte Nadelchen vom Schmp. 292° (korr.) bildet.

0.1803 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 0.3880 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₁₉H₁₃O₄N. Ber. C 71.45, H 4.10.

Gef. > 71.08, 71.21, > 4.20, 4.27.

Das Acetylderivat ist ein äußerst leicht krystallisierbarer Körper. Kalte Alkalien lösen es nicht; auch seine Farbe bleibt dabei unverändert. Durch heiße Laugen wird es leicht verseift unter Bildung des blauen Alkalisalzes der Leukoverbindung.

Dinitro-phenonaphthacridonchinon.

Man löst 2.6 g Chinon in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig 1 Stde. lang mit einer Mischung von 2 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, saugt die lichtgelben Flocken ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und trocknet. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, stellt der Körper ein gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar; er schmilzt bei 299° (korr.). Die Ausbeute beträgt 2 g oder 60 % der Theorie.

0.1612 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.0315 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 13.8 ccm N (23.5°, 725 mm).

C₁₇H₇O₂N(NO₂)₂. Ber. C 55.88, H 1.93, N 11.51.

Gef. > 55.73, > 2.19, > 10.90.

In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, besser löslich in Eisessig und Pyridin, am besten in Nitrobenzol. Mit wäßrigen Alkalien entstehen rote Lösungen. Durch Anwesenheit zweier Nitrogrup-

pen hat das Chinon seine schwach basischen Eigenschaften vollständig eingebüßt: der Dinitrokörper bildet schon kein Nitrat mehr.

Mit Alkalien und wenig Hydrosulfit versetzt, nimmt er zuerst violette Farbe an, wahrscheinlich wegen der Bildung des Diaminoderivates; auf Zusatz weiterer Mengen von Hydrosulfit geht er mit blaugrüner Farbe in Lösung, aus welcher sich an der Luft ein rotvioletter Niederschlag der vermutlichen Diaminoverbindung ausscheidet.

Chinacridonchinon (IV.).

Die Benzochinon-dianthranilsäure (II.) von J. Ville und Ch. Astre¹⁾ wird mit 15—17 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 145—155° in einem Paraffinbade 20 Minuten lang erwärmt. Die kirschrote Farbe der Lösung geht schnell in eine braungelbe über. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in Wasser oder auf gestoßenes Eis gegossen, wobei ein braungelber, sehr feiner Niederschlag ausfällt. Seine Beschaffenheit erlaubt nicht, ihn auf gewöhnliche Weise zu filtrieren, da er durch die Poren des Filters leicht übergeht. Man muß sich nun der Pukkallschen porösen Filterflaschen bedienen. Aus diesem Grunde ist das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages eine äußerst mühsame und zeitraubende Operation. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller stellt das rohe Produkt eine braune, kompakte Masse dar. Ausbeute ca. 80 % der Theorie. Wegen vollständiger Unlöslichkeit des Chinacridonchinons in organischen Solvenzien ist die Reinigung des Produktes sehr umständlich. Man benutzt zu diesem Zweck die Fähigkeit des Chinacridonchinons, ein krystallinisches Kaliumsalz zu bilden.

Aus 10 g des fein gepulverten Rohproduktes wird durch Verreiben mit einer kleinen Menge Alkohol eine gleichförmige Paste bereitet und mit Wasser auf 1 l Volum verdünnt. Von dieser gleichmäßigen Suspension gießt man 100 ccm (entsprechend 1 g Substanz) in 1.5 l kochendes Wasser und versetzt unter fortwährendem Rühren mit einer Lösung von 10—12 g KOH in 100 ccm Wasser. Die klare, orange-gelb gefärbte Flüssigkeit wird heiß filtriert. Aus dem erkalteten Filtrat scheiden sich rote, mikroskopische Nadeln des Kaliumsalzes aus. Der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wird dann mit verdünnter Essigsäure zersetzt und das freie Chinacridonchinon abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Das Chinacridonchinon kann auch durch Überführen in das krystallinische Sulfat gereinigt werden. Dabei vereinigt man zweckmäßig die Ringschließung und Sulfatbildung in einer einzigen Ope-

¹⁾ C. r. 120, 684, 878; Bl. [3] 13, 746; 15, 1025.

ration. Zu diesem Zweck wird die Lösung von 5 g Benzochinon-dianthranilsäure in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 150° erwärmt und in 550 ccm kalter, verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.53) gegossen. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in einer Menge von 2.5 g aus. Es wird durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser zersetzt und in das freie Chinacridonchinon übergeführt (Ausbeute ca. 1 g). Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge liefert noch weitere Mengen eines mehr verunreinigten Produktes.

Zur Analyse wurde das rohe Chinacridonchinon durch dreimaliges Überführen in das Kaliumsalz gereinigt; auch Produkte der Hydrolyse des Sulfats bezw. des Nitrats wurden der Analyse unterworfen.

0.1205 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 748 mm).

C₂₀H₁₀O₄N₂. Ber. C 70.15, H 2.95, N 8.19.
Gef. > 69.80, 69.65, > 3.13, 3.06, > 8.02.

Amorphes, gelbes Pulver. Beim Erhitzen sublimiert es teilweise in Gestalt dunkeloranger Nadelchen. Über 530° erhitzt, verkohlt es, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, unlöslich in wichtigeren organischen Solvenzien, sogar in hochsiedenden, wie Naphthalin, Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin. Löslich mit oranger Farbe in heißen Alkalien von geeigneter Konzentration; in konzentrierten Alkalien fast unlöslich. Alkoholische Kalilauge löst es nicht auf. In konzentrierter Schwefelsäure oder in rauchender Salpetersäure mit oranger Farbe löslich. Konzentrierte Salzsäure löst das Chinacridonchinon nicht auf.

Kaliumsalze. Das Chinacridonchinon bildet zwei Reihen von Kaliumsalzen. Das absolut reine Monokaliumsalz ist eigentlich nicht darstellbar, weil zum Lösen des Chinacridonchinons überschüssige Kalilauge nötig ist, wodurch natürlich auch das gleichzeitige Ausscheiden des Dikaliumsalzes veranlaßt wird. Die Existenz des Monokaliumsalzes ist aus der krystallinischen Form der roten Nadelchen, die sich aus der nicht allzustark alkalischen Lösung des Chinacridonchinons ausscheiden, ersichtlich. Sowohl das freie Chinon, wie sein Dikaliumsalz sind dagegen gelb gefärbt und amorph. Das Monokaliumsalz scheidet sich aus den Lösungen des Chinacridonchinons in Kalilauge von entsprechender Konzentration (siehe oben) aus. Kaliumbestimmungen des stark abgesaugten und im Exsiccator getrockneten Salzes wurden entweder durch Glühen mit Ammoniumsulfat oder durch Zersetzen mit überschüssiger Schwefelsäure, Filtrieren und Zurücktitrieren mit Lauge, ausgeführt.

0.1637 g Sbst.: 0.0083 g H₂O, 0.0375 g K₂SO₄. — 0.4255 g Sbst.: 0.0199 g H₂O, 10.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure.

C₂₀H₉O₄N₂K + H₂O. Ber. H₂O 4.52, K 9.82.
Gef. > 5.07, 4.68, > 10.28, 10.02.

Das Dikaliumsalz wird aus mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösungen des Chinacridonchinons in verdünnter Kalilauge, in amorphen, braungelben Flocken ausgefällt. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit wurde auch dieses Salz nur stark abgesaugt und nicht gewaschen, getrocknet und analysiert.

0.4047 g Sbst.: 0.0151 g H₂O (120—130°), 18.0 ccm ⁿ/₁₀-Säure.

C₂₀H₈O₄N₂K₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.04, K 17.53.

Gef. » 3.73, » 17.44.

Die beiden Kaliumsalze werden schon durch Spuren von Wasser und sogar Alkohol äußerst leicht hydrolysiert. Das Dikaliumsalz, mit etwas Wasser betupft, nimmt die rote Farbe des Monokaliumsalzes an. Beim Kochen mit Wasser zerfallen die Salze in ein amorphes, gelbes Pulver, und die Flüssigkeit reagiert alkalisch. Die schnell vor sich gehende Hydrolyse des Monokaliumsalzes läßt sich auch sehr gut unter dem Mikroskop beobachten; das Salz verliert unter dem Einfluß des Wassers seine Krystallform und zerfällt in gelbe, unregelmäßige Flocken.

Verbindungen mit Säuren. a) Nitrat. In 25 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) von Zimmertemperatur wird 1 g reines Chinon gelöst. Die dunkelorange gefärbte Lösung versetzt man mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.333). Es scheidet sich dabei ein amorpher, oranger Niederschlag aus, der beim Rühren verschwindet. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt ein wenig. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert das Nitrat in goldgelben, langen Nadelchen aus. Man saugt auf Glaswatte ab, wäscht mit reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1.42) nach und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure. Der Salpetersäure-Gehalt wurde entweder maßanalytisch oder gewichtsanalytisch als Nitron-nitrat bestimmt. Nebenbei konnte auch das regenerierte Chinacridonchinon durch Wägen des Niederschlages bestimmt werden.

1.1342 g Sbst.: 74.5 ccm ⁿ/₁₀-Lauge, 0.6747 g Chinacridonchinon. —
0.4555 g Sbst.: 30.4 ccm ⁿ/₁₀-Lauge. — 0.4335 g Sbst.: 1.0813 g Nitron-nitrat.

C₂₀H₁₀O₄N₂, 4HNO₃. Ber. HNO₃ 42.43, C₂₀H₁₀O₄N₂ 57.57.

Gef. » 41.40, 41.97, 41.90, » 59.49.

Das Chinacridonchinon-nitrat ist sehr zersetzlich. An der Luft verliert es rasch Salpetersäure, dabei geht seine Farbe in rot über. Die Form der Krystalle bleibt dagegen unverändert. Der Gehalt an Salpetersäure sinkt dabei auf 18—20 %.

b) Das Sulfat ist schwer in analysenreinem Zustande erhältlich. In 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure löst man unter schwachem Erwärmen 1 g des reinen Chinacridonchinons. Die orangerot gefärbte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.18) versetzt,

Aus der erkalteten Lösung scheiden sich kleine, glänzende Blättchen aus, die, auf Glaswatte abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.56) nachgewaschen, eine olivgelbe Färbung zeigen. Analysiert wurde das 6 Monate lang über Schwefelsäure getrocknete Produkt.

0.8630 g Sbst.: 0.9375 g BaSO₄.

C₂₀H₁₀O₄N₂, 3H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 46.24. Gef. H₂SO₄ 45.65.

Das Chinacridonchinon-sulfat, mit etwas Wasser betupft, wird rot; beim Kochen mit Wasser verliert es seine Krystallform und zerfällt zum gelben Pulver.

Das Chinacridonchinon ist im allgemeinen ein sehr widerstandsfähiger Körper. Mit verdünnter Salzsäure (1:1) 18 Stdn. lang auf 180° im Einschlußrohr erhitzt, erleidet es keine Veränderung. Diese Beständigkeit beweist zugleich, daß die Ringschließung beiderseitig vorgegangen ist, und daß dem neuen Körper abspaltbare Aminogruppen gänzlich fehlen. Gegen konzentrierte Alkalien ist das Chinacridonchinon auch sehr beständig. Erst bei der Kalischmelze geht eine Zersetzung der Substanz vor sich. Mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, geht das Chinon teilweise in Lösung. Aus der roten Flüssigkeit fällt eine dunkelrote, in Alkohol mit roter Farbe und eosinartiger Fluorescenz lösliche Substanz aus, welche jedoch wegen äußerst kleiner Ausbeute weiter nicht untersucht werden konnte. Der Rückstand ist unlöslich, seinen Eigenschaften nach ähnelt er dem Ausgangsprodukte. Acetyl- und Benzoylchlorid, wie Dimethylsulfat führten zu keinen löslichen und der Analyse zugänglichen Substanzen. Auch die Carbonylgruppen des Chinacridonchinons sind zu Kondensationen unfähig, was durch Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin-chlorhydrat (mit Alkohol bei 180°) und Phenylhydrazin bewiesen wurde.

Um zum Leukoprodukt zu gelangen, versetzt man alkoholische Suspension des Chinacridonchinons mit kalter wäßriger Lösung von Natriumhydrosulfit. Das gelbe Pulver des Chinons geht, ohne sich zu lösen, in einen blauvioletten Niederschlag über, der mit heißem Wasser im CO₂-Strom nachgewaschen und im Exsiccator in einer Kohlensäure-Atmosphäre getrocknet, ziemlich lange haltbar ist. Wegen vollständiger Unlöslichkeit des Körpers war es unmöglich, ihn in einen analysenreinen Zustand zu bringen. Seine Eigenschaften und die Analogie mit dem Leukophenonaphthaacridonchinon erlauben aber, ihn als Dihydro-chinacridonchinon zu betrachten. Es ist eine blauviolette, in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln vollständig unlösliche Substanz. Nur Essigsäureanhydrid löst sie sehr spärlich auf; aus solchen violett gefärbten Lösungen scheidet sich nach kurzem Stehen ein geringer gelber Niederschlag aus. Aus den blau gefärbten Lösungen in kon-

zentrierter Schwefelsäure fällt das Wasser violette Flocken der wahrscheinlich unveränderten Substanz aus; an der Luft geht die Farbe dieser Lösungen über Grün in gelbes Orange über. Auch die ungelöste und besonders die nasse Substanz oxydiert sich an der Luft unter Rückbildung des Chinons. Verdünnte Laugen lösen das Leukoderivat sehr schwer auf; die lichtgrün gefärbten Lösungen werden an der Luft sehr schnell unter Ausscheidung des Alkalisalzes des Chinons oxydiert. Mit alkalischem Hydrosulfit reduziert, gibt das Chinacridonchinon einen dunkelgrünen, flockigen Niederschlag und eine schwach grün gefärbte Lösung.

Dinitro-chinacridonchinon.

Die Lösung von 1.5 g Chinacridonchinon in 30 ccm rauchender Salpetersäure wird 1.5 Stdn. lang zum schwachen Sieden erhitzt. Der mit Wasser gefällte, nachgewaschene und getrocknete, orange gefärbte Niederschlag wird wiederum mit rauchender Salpetersäure 1.5—2 Stdn. lang erwärmt. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der durch das Wasser nicht mehr gerötet wird. Man setzt Wasser zu, filtriert, wäscht, kocht mit Wasser gründlich aus, trocknet und analysiert.

0.1734 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0344 g H₂O — 0.1463 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 737 mm).

C₂₀H₈O₄N₂(NO₂)₂. Ber. C 55.54, H 1.87, N 12.97.

Gef. » 55.36, » 2.22, » 12.27.

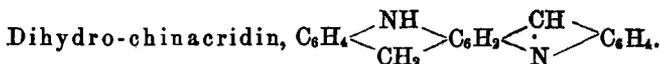
Hellgelbes, unlösliches und unschmelzbares Pulver. Mit Alkalien bildet es rote, beständige Salze; mit Mineralsäuren sind keine Verbindungen erhalten worden. Bei der alkalischen Reduktion mit Hydrosulfit geht die Farbe des Nitroderivates über Violett in Grünblau über; es resultiert eine grünblaue Flüssigkeit mit ebenso gefärbtem, ziemlich schwer löslichem Niederschlage. Die Lösung scheidet an der Luft violett gefärbtes, vermutliches Diaminoderivat aus.

Das Kaliumsalz stellt ein dunkelrotes Pulver dar.

0.1808 g Sbst.: 0.0128 g H₂O (120°), 0.0297 g K₂SO₄.

C₂₀H₇O₃N₄K + 2H₂O. Ber. H₂O 7.12, K 7.72.

Gef. » 7.08, » 7.37.



Zur Zinkstaub-Destillation des Chinacridonchinons wurden 2—2.5 g feingepulverter Substanz mit 25—30 g Zinkstaub gemischt und in 40—50 cm langen Röhren aus schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom bei 200—300 mm Druck bis zur Rotglut erhitzt. Aus ca.

80 g Substanz wurden auf diese Weise nur 0.6 g orange gefärbten, pulverigen, nach Chinolin stark riechenden Destillates erhalten; es wurde in Benzol gelöst, abfiltriert und auf kleines Volumen eingedampft. Es schied sich ein dunkelrotes, metallglänzendes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches, aus Benzol umgelöst, bei 379° (korr.) unter Zersetzung schmolz.

0.0985 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 9.0 cem N (16.5°, 726 mm).

C₂₀H₁₄N₂. Ber. C 85.07, H 5.00, N 9.93.

Gef. » 84.61, » 5.18, » 9.65.

Die Substanz löst sich in heißem Alkohol mit rötlichgelber Farbe und starker grünlich-gelber Fluorescenz. Die Essigsäure löst sie leicht mit violetter Farbe auf. Aus alkoholischen Lösungen fällt die Salzsäure violettblaues Chlorhydrat aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls violettblau gefärbt. Konzentrierte Salpetersäure, Chromsäure u. dergl. üben keine Oxydationswirkung auf die neue Base aus. Die eingedampften Mutterlaugen liefern noch äußerst kleine Mengen einer braunoliv gefärbten, basischen Substanz, die, aus Benzol umgelöst, über 450° schmilzt. Säuren führen sie in intensiv grün gefärbte Salze über.

Lemberg, Labor. für org.-chem. Technologie an der k. k. Technischen Hochschule.

Die Kriegereignisse 1914/17 verhinderten mich, das noch im Sommer 1914 vorbereitete Manuskript an die Redaktion der »Berichte« in geeigneter Zeit einzusenden. Aus diesen Gründen ist die Publikation um mehr als 3 Jahre verspätet, dagegen ist die gleichlautende polnische Publikation in dem »Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau« noch im Juli 1914 veröffentlicht worden.

74. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.

XIX. Ammoniakate des Silbers.

(Eingegangen am 22. Januar 1918.)

In den vorhergehenden Abhandlungen über die Natur der Nebenvalenzen¹⁾ wurden fast ausschließlich Nebenvalenzverbindungen mehrwertiger Elemente untersucht, weil bei diesen das Vergleichsmaterial bedeutend größer ist als bei den einwertigen. Nachdem nun aber für die weitere Betrachtung schon gewisse Grundlagen gewonnen wor-

¹⁾ XVIII. Mitteilung: B. 51, 644 [1918].