

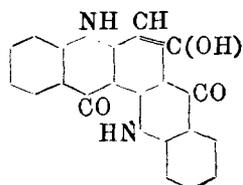
61. Wl. Baczyński und St. v. Niementowski: Struktur des Oxy-chinacridons.

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków in der Sitzung vom 14. Oktober 1918.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

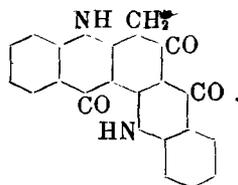
In der ersten Arbeit über Oxy-chinacridon des Einen von uns¹⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, daß dieser Körper nach Art des Anthracens durch lineare Anellierung der Ringe oder aber, ähnlich dem Phenanthren, angular zusammengesetzt sein kann. Die erste Form sollte als α -Reihe von der zweiten, der β -Reihe, unterschieden werden. Die Entscheidung der Frage nach der Konstitution der aus Phloroglucin und Anthranilsäure dargestellten Verbindung $C_{20}H_{12}O_2N_2$ beschäftigte uns längere Zeit und die dabei erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand vorliegender Mitteilung.

Wichtige Argumente könnte man für die angularare β -Form (I)



I.

resp. ihre desmotrope
Modifikation (II)



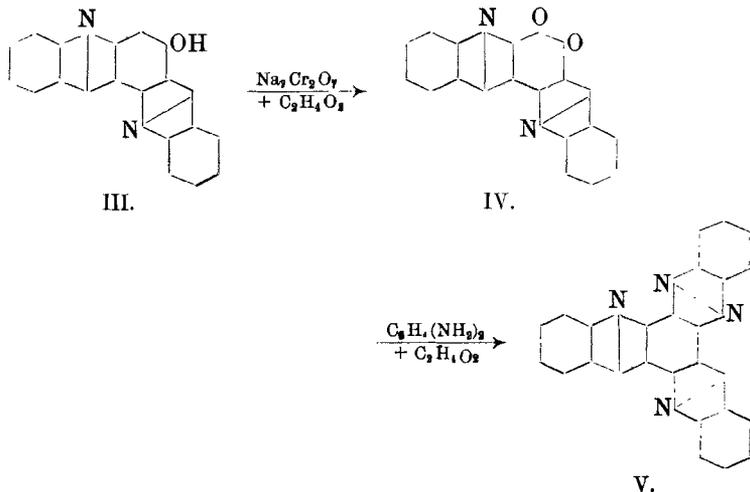
II.

anführen; denn durch von verschiedenen Forschern angestellte Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß bei Synthesen solcher Chinolin-derivate, welche mindestens drei Ringe enthalten, ausschließlich angularare Formen entstehen. Beweise dafür bringen bereits die klassischen Arbeiten von Zd. Skraup; spezieller (in zwei Mitteilungen) behandelt diese Fragen Marckwald, der auch darauf bezügliche Zusammenstellung der Literatur gibt²⁾. Noch entschiedener deutete darauf hin der Umstand, daß das Oxy-chinacridin (III), welches aus Phloroglucin und *o*-Amino-benzaldehyd dargestellt worden ist, die angularare, dem Phenanthren analoge Anordnung der Ringe besitzt; sein durch

¹⁾ St. v. Niementowski, B. 29, 76 [1896]. Rozprawy Wyd. m-p. Ak. Um. 31, 103 [1895].

²⁾ W. Marckwald, A. 274, 331 [1893], 279, 1 [1894].

Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessiglösung dargestelltes Diketoderivat (IV) wurde nämlich auf Grund der Kondensation mit *o*-Phenylendiamin, mit dem es leicht ein Azinderivat (V) gibt, als ein *o*-Diketon erkannt¹⁾:



Eine ganz analoge Folge der Reaktionen wäre auch für die Bestimmung der Konstitution des Oxy-chinacridons geeignet. Für den Fall des angularen Baues dieser Verbindung könnte als Oxydationsprodukt ein *o*-Diketon erwartet werden, welches durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin als solches zu charakterisieren wäre. Die Oxydation müßte auch im Falle des linearen Baues recht maßgebend sein.

Das Experiment belehrte uns, daß in der Tat verschiedene Oxydationsmittel — ganz besonders leicht das Kaliumbichromat in Eisessig — die Umwandlung des Oxy-chinacridons in ein intensiv rotes Diketon $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ bewirken; indessen stellten sich unerwartete Schwierigkeiten der Darstellung des Azinderivats entgegen. Wenn zu dem Behufe das Diketon mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig gekocht wird, merkt man bald Anzeichen vor sich gehender Reaktion; diese verläuft aber, wenigstens in der Hauptsache, nicht im erwarteten Sinne, sondern, unter Reduktion des Diketons zum Dioxy-chinacridon $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, auf Kosten der Wasserstoffatome der Aminogruppen des *o*-Phenylendiamins.

Es wurde auch versucht, auf anderem Wege, ausgehend vom Oxy-chinacridin (III), $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, das Problem zu lösen. Diese, wie erwähnt, angular gebaute Verbindung sollte durch Destillation

¹⁾ St. v. Niementowski, B. 39, 385 [1906]; Rozprawy Wydz. m-p. Ak. Um. 46 A, 83 [1906].

mit Zinkstaub resp. durch andere Reduktionsmittel in ein angulares Chinacridin, $C_{20}H_{12}N_2$, überführbar sein. Wäre nun eine derart dargestellte Base mit der seinerzeit aus Oxy-chinacridon gewonnenen, bei 220° schmelzenden Substanz identisch, so würde der Beweis für den angularen Bau des Oxy-chinacridons geliefert sein. Eine Überführung des Oxy-chinacridins in seine Muttersubstanz ist aber bis jetzt nicht gelungen.

Nach allen diesen negativen Versuchen mußte zum energischeren oxydativen Abbau geschritten werden. Nähere Beschäftigung mit dem Verlauf der Oxydation des Oxy-chinacridons und der Aufklärung der chemischen Natur dabei entstehender Produkte führte uns, wie vorausgesehen ward, zu dem Resultate, daß das Oxy-chinacridon den angularen, dem Phenanthren analogen Bau besitzt.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, neben anderen noch nicht näher untersuchten Produkten, eine Chinacridonsäure, d. i. Dioxy-dichinolyldicarbonensäure, $C_{20}H_{12}O_6N_2$ (Formel VI). Ihre Bildung erfolgt höchstwahrscheinlich über das intermediär auftretende Diketo-chinacridon, $C_{20}H_{10}O_4N_2$ (X): Als nämlich nach Abfiltrieren der alkalischen Lösung der Dicarbonensäure der Niederschlag des Mangansuperoxyhydrats mit schwefliger Säure behandelt wurde, verblieb ein Rückstand, der in der Hauptmasse aus unverändertem Oxy-chinacridon bestand, daneben aber geringe Mengen eines Dioxy-chinacridons, $C_{20}H_{12}O_4N_2$ (Formel IX), enthielt, welches offenbar durch reduzierende Wirkung der schwefligen Säure aus dem ersten Oxydationsprodukte, dem Diketo-chinacridon, entsteht.

Die Dioxy-dichinolyldicarbonensäure wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in ein Dioxy-dichinolyld, $C_{18}H_{12}O_2N_2$ (Formel VII) übergeführt, welches, mit Zinkstaub destilliert, das Dichinolyld selbst, $C_{18}H_{12}N_2$ (Formel VIII), ergab. Bei unmittelbarem Vergleich mit dem nach Weidel aus Chinolin durch Einwirkung metallischen Natriums dargestellten Dichinolyld zeigten sich beide Substanzen identisch¹⁾. Dieses Resultat entscheidet bereits unzweideutig die Konstitution des Oxy-chinacridons, weil das Weidelsche Dichinolyld durch eine Untersuchung von A. Einhorn und P. Sherman²⁾ als α, β' -Derivat erkannt worden ist.

Die Dioxy-dichinolyldicarbonensäure, $C_{20}H_{12}O_6N_2$ (Formel VI), kann auch durch längeres Kochenlassen des Diketo-chinacridons mit

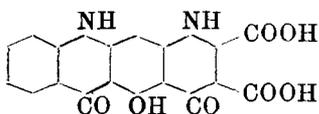
¹⁾ H. Weidel, M. 2, 491 [1881]; H. Weidel und H. Strache, M. 7, 280 [1886]; H. Weidel und J. Wilhelm, M. 8, 197 [1887].

²⁾ Alfred Einhorn und Penoyer Sherman, A. 287, 26 [1895].

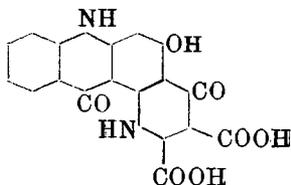
einer alkoholischen Kaliumhydrat-Lösung dargestellt werden; dagegen entsteht in wäßriger Kalilauge über ein entsprechend substituiertes Derivat der Glykolsäure, $C_{20}H_{12}O_5N_2$ (XI.), unter Abspaltung der Kohlensäure auf Kosten der Ketongruppen, ein neuer fünfgliederiger Ring; man erhält derart den ersten Repräsentanten einer neuen Körperklasse, der Carbo-dichinolye.

Alle obigen Umsetzungen sind nur auf Grund der angularen Form des Oxy-chinacridons im Sinne der nebenstehenden (S. 465) Formeln zu deuten.

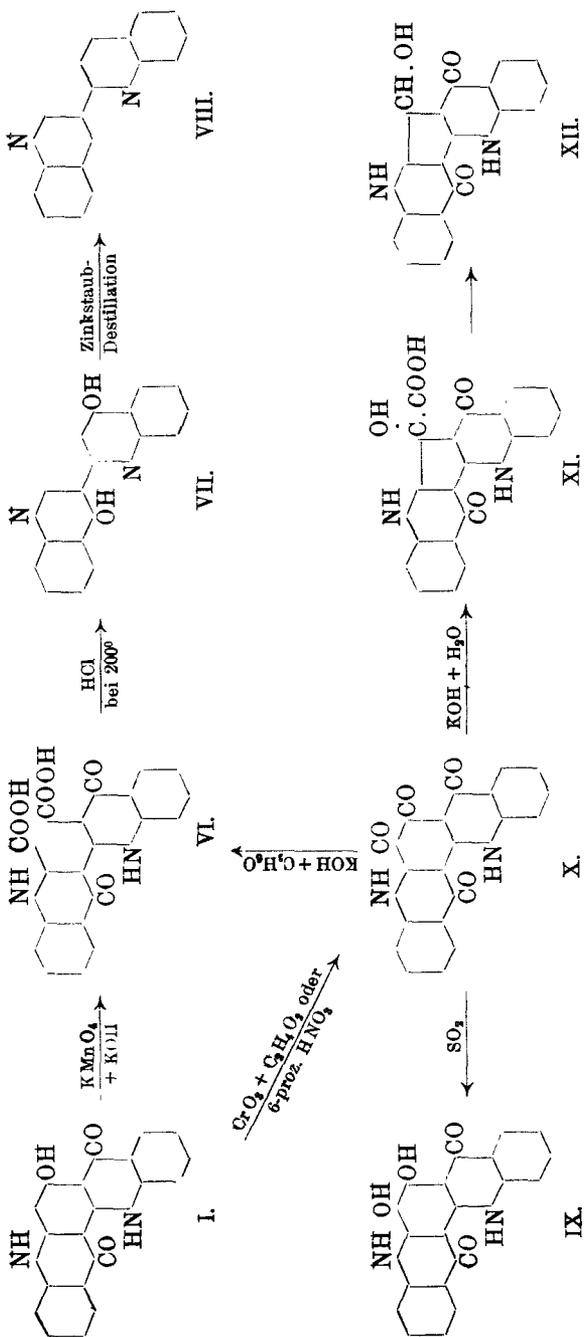
Parallel mit diesen auf der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Oxy-chinacridon basierenden Versuchen, und noch ehe dieselben von günstigem Erfolge gekrönt waren, sind zahlreiche Experimente in der Absicht ausgeführt worden, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Aufspaltung des Oxy-chinacridons herbeizuführen. Dabei zeigte sich, daß der Verlauf der Reaktionen viel komplizierter und die Trennung der Produkte schwieriger ist, da neben der oxydierenden gleichzeitig die nitrierende Wirkung der Salpetersäure zum Vorschein kommt. Wird zur Oxydation 6-proz. Salpetersäure verwendet, so entsteht als Hauptprodukt das *o*-Diketo-chinacridon, $C_{20}H_{10}O_4N_2$ (Formel X); daneben treten auf: sein Mono- und Dinitroderivat, das Nitroderivat des Oxy-chinacridons und in geringer Menge eine Dicarbonsäure $C_{18}H_{10}O_7N_2$, deren Ausbeute kaum 1–2% erreicht und nur in einem einzigen Falle bis 10% betrug. Die Chinon-Natur des ersten dieser Körper konnte durch seine Kondensationsprodukte mit Anilin, das Verhalten gegen Ammoniak u. dergl. festgestellt werden. Viel wichtiger war die nähere Charakterisierung der Dicarbonsäure: auf Grund des Auftretens der Fluorescein-Reaktion kann angenommen werden, daß die neue Säure der *ortho*-Reihe angehört; sie ist also durch Aufspaltung und teilweise Wegoxydierung eines der beiden zu äußerst stehenden Ringe entstanden. Die genaue Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung, die Entscheidung der Frage, welcher der drei folgenden, theoretisch möglichen Formeln XIII, XIV und XV:

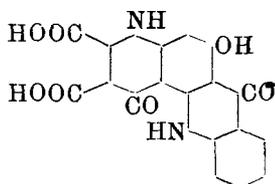


XIII.

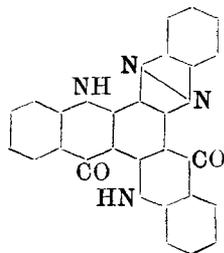


XIV.





XV.



XVI.

die Säure tatsächlich entspricht, wäre sehr wünschenswert für die endgültige Lösung der Frage der einheitlichen Natur des Oxy-chinacridons; sie konnte aber leider vorläufig nicht in Angriff genommen werden wegen Mangels des Versuchsmaterials. Es ist nämlich immerhin die Annahme möglich und durch die sehr geringen Ausbeuten des Körpers gestützt, daß die Säure vom α -Oxy-chinacridon deriviert, welches in kleinen Mengen dem ursprünglichen Material des Oxy-chinacridons, welches in seiner Hauptmasse, wie nachstehend bewiesen wird, aus dem β -Derivat besteht, beigemischt ist.

Die Einheitlichkeit des Oxy-chinacridons konnte wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten organischen Solvenzien nicht sicher genug geprüft werden. Der Körper ist bekanntlich nur in Phenol und Aceton in äußerst geringen Mengen löslich. Erst unlängst wurde festgestellt, daß es vom Chinolin in der Siedehitze derart aufgenommen wird, daß das Umkrystallisieren etwas größerer Mengen möglich erscheint. Es soll also auf diesem Wege der Frage näher getreten werden, ob denn doch in rohem Oxy-chinacridon, neben der Hauptmasse der angularen nicht etwa eine Beimischung kleiner Mengen der linearen Verbindung enthalten sei. Als Resultat der vorliegenden Arbeit kann sicher behauptet werden, daß es mindestens 95 % des β -Oxy-chinacridons enthält. Es ist auch wahrscheinlich einheitlich; dann würden als Ausdruck der Konstitution der Dicarbonsäure $C_{18}H_{10}O_7N_2$, nur noch die Formeln XIV und XV in Betracht kommen.

Experimenteller Teil.

4.5-Diketo- β -chinacridon (Formel X).

Von öfters gebrauchten Oxydationsmitteln liefern die Chromsäure und Salpetersäure, auch Kaliumpermanganat, als erstes Oxydationsprodukt des Oxy-chinacridons das 4.5-Diketo- β -chinacridon. Zur Darstellung dieser Verbindung in größerem Maßstabe verwandten wir in erster Linie die Chromsäure, minder dazu geeignet wegen Bildung verschiedener Nebenprodukte ist die Salpetersäure; ohne Be-

deutung für die präparativen Zwecke ist die Oxydation durch Kaliumpermanganat.

60 g feinst gepulvertes Oxy-chinacridon werden in einem 2 l fassenden Rundkolben in 1 l Eisessig suspendiert, mit gleicher Gewichtsmenge Kaliumbichromat versetzt und auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt. Bereits bei 80° setzt lebhaftere Reaktion ein, die bei abgestelltem Brenner 15 Minuten andauert. Die in der lebhaft siedenden Flüssigkeit enthaltene Substanz nimmt deutliche rote Färbung an. Nachdem die selbsttätige Reaktion etwas nachgelassen hat, erhitzt man noch ca. 45 Minuten bis zum Kochen. Das allmählich heftigere Stoßen des feinpulverigen, am Boden des Kolbens sich absetzenden Niederschlags zeigt das Ende der Reaktion an. Nach halbstündigem Stehen wird abfiltriert; der Niederschlag wird zuerst auf dem Filter mit Essigsäure ausgewaschen, sodann in ein hohes, mindestens 2 l haltendes Becherglas zurückgespült und zur Entfernung der Chromverbindungen sechsmal mit großen Mengen siedenden, mit Essigsäure angesäuerten Wassers durch Dekantieren weiter ausgewaschen. Nach solcher Reinigung enthält das Diketon in der Regel gewisse Mengen des unveränderten Oxy-chinacridons, die manchmal bis 20 % des Ausgangsmaterials erreichen und zwar desto geringer sind, je feiner das zur Reaktion angewandte Material gepulvert war. Nichtsdesto weniger ist es bereits in diesem Zustande für gewisse Zwecke genügend rein, z. B. um noch feucht als Paste der aufspaltenden Einwirkung der Alkalilaugen unterworfen zu werden. Handelt es sich aber um Darstellung reinen Diketons, so muß es getrocknet und mehrmals mit großen Mengen organischer Solvenzien, welche sämtlich leichter das Oxy-chinacridon als das Diketo-derivat lösen, ausgekocht werden. Hierzu eignen sich das Aceton, Nitrobenzol, Phenol und Chinolin. Im Falle eines besonders ungünstigen Reaktionsverlaufs, wo das Rohprodukt große Mengen des unangegriffenen Oxy-chinacridons enthält — was sich bereits beim Betrachten unter der Lupe oder unter dem Mikroskop verrät — empfiehlt es sich, die feinst gepulverte Masse noch einmal mit der Oxydationsmischung, jedoch in geringerer Menge als ursprünglich, zu behandeln. Selbstverständlich muß der Oxydation das systematische Auswaschen der Chromverbindungen und Auflösen der letzten Reste des Oxy-chinacridons folgen. Die Ausbeute an *o*-Diketo-chinacridon erreicht 90 % der theoretisch berechneten.

Im zweiten Darstellungsverfahren bedienen wir uns der verdünnten Salpetersäure als Oxydationsmittel. Aus der großen Zahl angestellter Versuche kann geschlossen werden, daß die Ausbeuten und der Reinheitsgrad des Diketons stark von der Konzentration der Salpetersäure abhängen. Die Ausbeute ist bis zu der unteren Konzentrationsgrenze von 6 % günstiger bei schwächerer Säure; konzentriertere Säure und längere Einwirkungsdauer begünstigen die Bildung von Nitroprodukten. Läßt man z. B. 6-proz. Salpetersäure 6 Stunden lang auf das Oxy-chinacridon einwirken, so entsteht das Diketon in einer ca. 50 % betragenden Ausbeute; die Hälfte des Ausgangsmaterials bleibt unverändert zurück; je länger erhitzt wird, desto

höher ist auch die Ausbeute an *o*-Diketon, gleichzeitig kommen aber auch schon die Nitroverbindungen zum Vorschein. Da aber diese Nitroverbindungen in Nitro-benzol leichter löslich sind als das Oxy-chinacridon, ist es zweckmäßiger, länger mit 6-proz. Salpetersäure zu erhitzen, weil die Ausbeute an *o*-Diketon besser und die Reinigung durch Ausziehen mit Nitro-benzol leichter ist als die Beseitigung des äußerst schwer löslichen, unveränderten Oxy-chinacridons.

In einem 2 l fassenden, mit 1 m langem Hals, der als Rückflußkühler dient, versehenen Rundkolben werden 30 g Oxy-chinacridon mit 1 l 6-proz. Salpetersäure ca. 36 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mehrmals mit kochendem Nitro-benzol ausgezogen. Dieses Lösungsmittel nimmt das noch in geringen Mengen vorhandene, unveränderte Oxy-chinacridon neben Spuren des Diketons und den Nitroderivaten dieser beiden Körper auf; es enthält vorwiegend Derivate des *o*-Diketons neben wenig Nitro-oxy-chinacridon. Als in Nitro-benzol praktisch unlöslicher Rückstand verbleibt in einer Ausbeute von ca. 80 % der theoretisch berechneten Menge das Diketo-chinacridon. Dieses wird mit Äther von anhängendem Lösungsmittel ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

0.2894 g Sbst.: 0.7434 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1881 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 731 mm). — 0.1721 g Sbst.: 12.25 ccm N (18°, 739.5 mm).

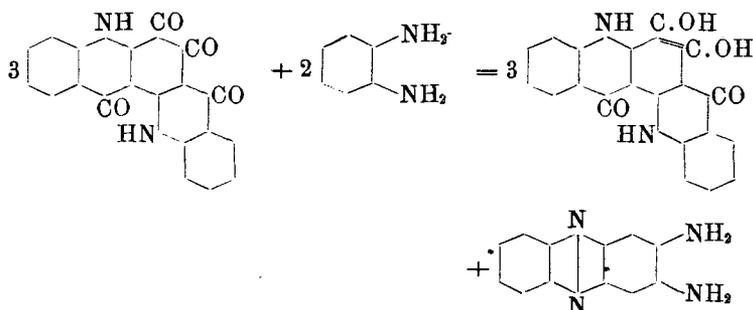
C₂₀H₁₀O₄N₂ (342). Ber. C 70.17, H 2.93, N 8.18.

Gef. » 70.06, » 3.11, » 8.16, 8.17.

Das Diketo-chinacridon bildet ein mikrokristallinisches, rotes Pulver, welches unter Schwärzung und Zersetzung bei 374° schmilzt. In Wasser und allen öfters gebrauchten organischen Solvenzien, einschließlich Naphthalin, ist es praktisch unlöslich; in minimalen Mengen löst es sich in kochendem Chinolin und Nitro-benzol und scheidet sich beim Erkalten solcher Lösungen in dunkelroten Kügelchen aus. In konzentrierter Schwefelsäure ist es leicht mit intensiv roter Farbe löslich; beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet es sich unverändert aus. Bedeutend schwerer löst es sich in konzentrierter Salzsäure. Salpetersäure wirkt nitrierend ein.

Die Alkalilaugen führen momentan den Umschlag der roten Färbung des Diketons in Schwarz herbei. Beim Auswaschen des schwarzen Körpers mit Wasser wird die rote Färbung wieder hergestellt: Offenbar bildet das Diketon unbeständige schwarze Alkalisalze, welche durch Wasser sehr leicht hydrolytisch in ihre Bestandteile zerlegt werden. Ähnlich aussehende schwarze Produkte entstehen auch durch Einwirkung des Ammoniaks oder des Anilins auf das Diketo-chinacridon. Die Ammoniak-Derivate, wahrscheinlich Imine, sind unbeständig und wurden vorläufig nicht näher untersucht; mit Anilin entstehen Anilide resp. Chinon-anile, deren Analysen weiter unten mitgeteilt werden.

In mehrmals wiederholten, verschiedenartig abgeänderten Versuchen studierten wir die Einwirkung des *o*-Phenylendiamins auf das *o*-Diketon, um dadurch die Lösung des Problems der Konstitution des Oxy-chinacridons herbeizuführen. Es gelang uns noch nicht, diejenigen Reaktionsbedingungen ausfindig zu machen, welche zur Bildung des zu erwartenden Azins (XVI) führen würden. Es wurden allerdings Reaktionsprodukte isoliert, die bei Stickstoff Bestimmungen Zahlen, welche nahe den berechneten kamen, ergaben. Einmal gelang es uns eine Verbindung zu isolieren, deren Analyse genau der Formel des Azins mit einer Molekel Krystalleisessig $C_{26}H_{14}O_2N_4 + C_2H_4O_2$ entsprechende Werte ergab. In der Regel zeigte sich aber, daß die unter sichtbarem Aufwallen der Flüssigkeit vor sich gehende Reaktion kein Kondensationsvorgang war, sondern daß auf Kosten des *o*-Phenylendiamins die Reduktion des Diketons zum Dioxy-chinacridon erfolgt, während gleichzeitig das *o*-Phenylendiamin zum Diamino-2.3-phenazin oxydiert wird:



Ein genaueres Feststellen derjenigen Bedingungen, welche die Natur der Reaktionsprodukte entscheidend bestimmen, muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Obiges *o*-Dioxy-chinacridon (IX) entsteht auch, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, durch Einwirkung der schwefligen Säure auf das *o*-Diketo-chinacridon; bei Anwesenheit der Mangansuperoxydhydrate, also aus derjenigen Mischung, welche bei der alkalischen Oxydation des Oxy-chinacridons mit Kaliumpermanganat als in Wasser unlöslicher Reaktionsrückstand auf dem Filter zurückbleibt. Die sehr fein pulverige Struktur solcher Massen, vielleicht auch gewisse katalytische Beeinflussung seitens des Mangansuperoxydhydrates, wirken hier günstig auf den Verlauf der Reduktion mittels schwefliger Säure, welche mit reinem, manganfreiem, trockenem *o*-Diketo-chinacridon unausführbar ist.

Anile (bezw. Anilide) des 4.5-Diketo- β -chinacridons.

Eine aus 4 g fein gepulvertem Diketo-chinacridon in 16 g Anilin bereitete Suspension wurde im K lbchen unter dem Steigrohr drei Stunden lang gekocht. Bereits beim schwachen Erhitzen setzt die Reaktion ein, erkennbar an dem Farbenwechsel: Das rote Diketon nimmt eine schwarze, bläulich schimmernde Färbung an. Das unveränderte Anilin wurde im Dampfstrom abdestilliert und die rückständige, schwarze, plastische Masse in Eisessig gelöst und filtriert. Auf dem Filter verbleiben sehr geringe Mengen eines grünen Körpers, welcher wahrscheinlich von gewissen Verunreinigungen des Oxy-chinacridons resp. Diketons herrührt. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz großer Mengen Wasser ein schmutzig-schwarzer Niederschlag ausgef llt, welcher nach dem Abfiltrieren abermals in Eisessig gelöst, filtriert, mit etwas Wasser verdünnt und mit Ammoniak ausgef llt wurde. Diese F llung wurde auf dem Filter gesammelt, getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Essigester in einen in diesem Lösungsmittel löslichen Hauptanteil und eine geringe Menge unlöslichen Nebenproduktes getrennt. Bei der Analyse zeigte sich, daß beide Körper Anilide mit drei Molekeln Krystallwasser sind, welches bei 115  entweicht. In der weiter folgenden Zusammenstellung beziehen sich die Bestimmungen unter I bis IV auf das in Essigester lösliche, diejenigen unter V auf das unlösliche Anilid.

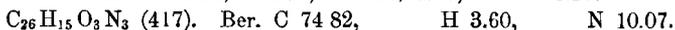
Wir erhitzen auch 3 g Diketo-chinacridon mit 15 g Anilin im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden lang auf 210 , um uns zu überzeugen, ob unter diesen Bedingungen nicht vielleicht ein Dianilid entstehen werde. Nach gleichem Verfahren, wie oben beschrieben, wurde hier jedoch ausschließlich das Monoanilid und zwar die in Essigester lösliche Modifikation isoliert. Hierauf beziehen sich die Analysen unter VI und VII.

I. 0.2786 g Sbst.: 0.6764 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — II. 0.1693 g Sbst.: 12.5 ccm N (19 , 739 mm). — III. 0.2392 g Sbst. verloren bei 115 : 0.0270 g H₂O. — IV. 0.2038 g Sbst. (bei 115  getr.): 0.5576 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — V. 0.1668 g Sbst.: 13 ccm N (18 , 741 mm). — VI. 0.1982 g Sbst. (bei 115  getr.): 0.5419 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — VII. 0.1941 g derselben Sbst.: 18.2 ccm N (20 , 734.5 mm).



Ber. C 66.24, H 4.46, N 8.92, 3H₂O 11.46.

Gef. » 66.21, » 4.31, » 8.25, 8.77, » 11.20.



Gef. » 74.61, 74.56, » 3.76, 3.63, » 10.35.

Das in Essigester lösliche Anil ist krystallinisch, schwarz gefärbt und schmilzt unscharf: es erweicht bereits bei 210 , während es erst bei 230  völlig zusammenfließt. Es ist in Alkohol und aromatischen

Kohlenwasserstoffen schwer löslich, in Aceton und Essigester mäßig, in Eisessig leicht löslich; diese Lösungen sind grün gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe. In Wasser, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren ist es unlöslich.

Das in Essigester unlösliche Anil gleicht im äußeren Aussehen dem vorigen; es schmilzt aber bedeutend höher, bei ca. 320° , unter vorhergehendem, bereits bei 300° beginnendem Erweichen.

Die Reaktionsfähigkeit des Diketo-chinacridons mit Anilin ist ein Argument für die Chinonnatur des ersteren; damit war vorläufig unser Ziel erreicht und wir befaßten uns nicht weiter mit beiden Anilen.

Nitro-oxy- β -chinacridon.

Dieser Körper bildet das Hauptprodukt der Einwirkung der Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2 auf das Oxy-chinacridon. 10 g fein gepulvertes Oxy-chinacridon wurden in einem mit 1 m langem Hals versehenen Rundkolben mit 1 l Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2 zum schwachen Sieden 24 Stunden lang erhitzt. Die schmutzig-grünliche Körperfarbe des Pulvers geht dadurch allmählich in Hellgelb über, und der Niederschlag wurde flockig. Unmittelbar nach der Reaktion wurde die heiße Flüssigkeit abfiltriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet; dadurch kann der Verunreinigung des Nitro-oxychinacridons durch das rote Diketon, welches sich gleichzeitig gebildet hat, entgegengesteuert werden: In der heißen Salpetersäure bleibt nämlich dieses gelöst zurück und scheidet sich erst in dem Maße, als die Lösung erkaltet, am Boden des Gefäßes als roter Niederschlag aus. Das trockne Rohprodukt wurde zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und die zweite Krystallisation mit Äther, zur völligen Verdrängung des Nitrobenzols, ausgewaschen. Die Ausbeute erreicht 80 % der Menge des angewandten Oxy-chinacridons.

0.2840 g Sbst.: 0.6685 g CO_2 , 0.0793 g H_2O . — 0.1951 g Sbst.: 20 ccm N (22° , 733 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ (373). Ber. C 64.34, H 2.95, N 11.26.

Gef. » 64.19, » 3.10, » 11.28.

Die salpetersauren Mutterlaugen wurden nach paartägigem Stehen von geringen Mengen des ausgeschiedenen roten Niederschlages des Diketo-chinacridons abgegossen und stark eingengt; sie lieferten etwas Dinitro-diketo-chinacridon neben Spuren der *o*-Dicarbonsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$.

Das Nitro-oxy- β -chinacridon ist in den üblichen Solvenzien, aber auch in Pyridin äußerst schwer löslich; etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol, nämlich im Verhältnis von ca. 2.5 Tln. in 100 Tln. Nitro-

benzol. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich etwa 72 % des aufgelösten Nitrokörpers in Form kastanienbrauner Nadeln aus, welche unter vorhergehender Schwärzung bei 330° schmelzen. Es ist in heißen Alkalilaugen sehr schwer löslich und scheidet sich in Form hellgelber Flocken unverändert wieder aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb.

Durch Chromsäure wird es leicht zum Nitro-diketo-chinacridon oxydiert.

Nitro-4.5-diketo- β -chinacridon.

Es entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung der Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.12 auf das Diketo-chinacridon. Zu dem Behufe wurden 3 g feingepulvertes Diketo-chinacridon mit 400 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.12 im Rundkolben mit langem Hals 24 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt, wodurch die rote Farbe des Ausgangsmaterials in Schmutzig-gelb überging. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol fraktioniert kristallisiert. Die schwerstlöslichen Anteile sind unverändertes Diketon, die leichtest löslichen bilden das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Nitro-diketo-chinacridons. Dieses wurde aus nitrobenzolischer Lösung durch Äther ausgefällt, hierauf noch zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert und von anhängendem Lösungsmittel durch Auswaschen mit Äther befreit (Analysen I und II).

In sehr reinem Zustande erhält man denselben Körper aus Nitrooxy-chinacridon durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessiglösung (Analyse III).

I. 0.2840 g Sbst.: 0.6344 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — II. 0.1948 g Sbst.: 18.6 ccm N (23°, 733 mm). — III. 0.15555 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 739 mm).

C₂₀H₉(NO₂)O₄N₂ (387). Ber. C 62.01, H 2.33, N 10.85.

Gef. » 61.88, » 3.17, » 10.86, 10.95.

Nitro-4.5-diketo- β -chinacridon kristallisiert in gelben, haarfeinen, gekräuselten Nadeln, die bei 340° unter Zersetzung schmelzen. In gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln ist es unlöslich, schwer löslich in Nitrobenzol. In siedenden Alkalilaugen kaum spurenweise löslich, in konzentrierter Schwefelsäure löslich, mit gelber Farbe.

Dinitro-4.5-diketo- β -chinacridon.

Läßt man die Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2 längere Zeit auf das Diketo-chinacridon einwirken, so entsteht als Hauptprodukt das Dinitro-diketo-chinacridon. 2 g feingepulvertes Diketo-chinacridon wurden mit 250 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.2) in einem langhalsigen Rundkolben zum beginnenden Sieden so lange erhitzt, bis eine klare, blaßorange Lösung entstand. Aus der erkalteten Reaktions-

masse wurde durch Kochsalz das Dinitroderivat in feinen, orangen Blättern ausgefällt, welche auf dem Filter gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorion-Reaktion ausgewaschen und an der Luft getrocknet, direkt zur Analyse gelangten.

0.1501 g Sbst. verloren bei 105° 0.0065 g H₂O. — 0.2100 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.4275 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.11875 g Sbst. (bei 105° getr.): 13.6 ccm N (13.5°, 740 mm).

C₂₀H₈(NO₂)₂O₄N₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.00. Gef. H₂O 4.32.

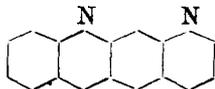
C₂₀H₈(NO₂)₂O₄N₂ (432). Ber. C 55.55, H 1.86, N 12.96.

Gef. > 55.54, > 2.09, > 13.14.

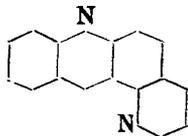
Nach obigem Verfahren dargestelltes Produkt enthält eine Molekel Krystallwasser, welches bei 105° entweicht. Es schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 200° zu einer gelben Flüssigkeit. In öfters gebrauchten organischen Solvenzien ist es schwer löslich, dagegen leicht löslich in Nitrobenzol. In Wasser sehr schwer, in Ammoniak und Alkalilauge leicht löslich zu blaß ziegelroten Lösungen, aus denen verdünnte Salzsäure hell rostfarbene Flocken der ursprünglichen Substanz ausfällt. Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind gelb, bei höheren Sättigungsgraden geht die Farbe der Lösung in orange-rot über.

Benzo-*m*-phenanthrolin-dicarbonensäure, C₁₈H₁₀O₇N₂.

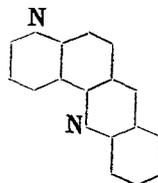
Unter den Produkten der Oxydation des Oxy-chinacridons mittels verdünnter Salpetersäure tritt eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C₁₈H₁₀O₇N₂ auf. Nach den bisherigen Erfahrungen werden die günstigsten, ca. 10 % von der Menge des Ausgangsmaterials erreichenden Ausbeuten von der Verbindung in denjenigen Fällen erzielt, in welchen eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.033 zur Anwendung gelangt; jedoch aus nicht näher bekannten Gründen kann die Ausbeute auch in diesen Fällen auf 2 % herabsinken. Der Körper zeigt einige für *o*-Dicarbonensäuren typische Eigenschaften, ihm könnte demnach eine von den drei bereits früher angeführten Formeln XIII, XIV oder XV entsprechen, wonach er als Derivat eines Benzo-*m*-phenanthrolins von der folgenden linearen oder angularen Anordnung der Ringe



XVII.



XVIII.



XIX.

aufzufassen wäre. Diese Muttersubstanz konnte nicht dargestellt

werden, da wir vorläufig nur über sehr geringe Quantitäten der neuen Dicarbonsäure verfügten.

Das Produkt des 30-stündigen Kochens von 10 g Oxy-chinacridon in 1 l 6-proz. Salpetersäure wurde durch Filtrieren in das die Dicarbonsäure enthaltende Filtrat und den Niederschlag, bestehend aus ca. 6 g Diketo-chinacridon und geringen Mengen der Nitroverbindungen des Oxy- und Diketo-chinacridons, getrennt. Das durch geringe Mengen aufgelösten Diketo-chinacridons rötlich gefärbte Filtrat versetzten wir vorsichtig sukzessive mit Kochsalz, wodurch in den ersten Fraktionen das Diketoderivat, in weiteren die gelblich gefärbte Dicarbonsäure ausgesalzen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, wurde aus diesen weiteren Fraktionen reine Dicarbonsäure erhalten.

0.2005 g Sbst.: 0.4348 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 742 mm).

C₁₈H₁₀O₇N₂ (366). Ber. C 59.02, H 2.73, N 7.65.
Gef. » 59.14, » 2.90, » 7.80.

Die Dicarbonsäure krystallisiert in Nadeln, welche unter Zersetzung bei 283° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aceton und anderen neutralen organischen Solvenzien sehr schwer löslich, praktisch unlöslich in Wasser. In Ammoniak und Alkalilaugen, gleichwie in verdünnten Mineralsäuren löst sie sich mit gelber Farbe auf.

Silbersalz, C₁₈H₈Ag₂O₇N₂ + H₂O, bildet sich in Form eines grauen, flockigen Niederschlages beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat.

0.1230 g Sbst. verloren bei 110° 0.0039 g H₂O und hinterließen nach dem Ausglühen 0.0441 g Ag.

C₁₈H₈Ag₂O₇N₂ + H₂O. Ber. H₂O 3.01, Ag 36.13.
Gef. » 3.17, » 35.85.

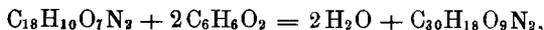
Bariumsalz, C₁₈H₈BaO₇N₂ + 3H₂O, aus ammoniakalischer Lösung der Säure mit der berechneten Menge Bariumchlorid ausgefällt, bildet blaß-gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

0.1620 g Sbst. (bei 115°): 0.0155 g H₂O, 0.0682 g BaSO₄.

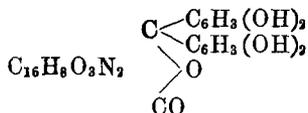
C₁₈H₈BaO₇N₂ + 3H₂O. Ber. H₂O 9.57, Ba 24.74.
Gef. » 9.57, » 24.89.

Diresorcyl-benzo-*m*-phenanthrolin-dicarbonsäure-anhydrid, C₂₀H₁₈O₉N₂.

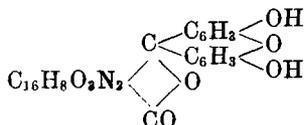
Durch vorsichtiges Verschmelzen der Benzo-*m*-phenanthrolin-dicarbonsäure mit Resorcin entsteht gemäß der Gleichung:



ein Diresorcylderivat des Dicarbonsäure-anhydrids, dem höchstwahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zukommt:



Dem Körper sind vermutlich geringe Mengen eines fluoresceinartigen inneren Anhydrides:



beigemischt, worauf die intensive oliv-grüne Fluorescenz der alkalischen Lösungen, der unscharfe Schmelzpunkt, ja selbst die Resultate der Analyse hindeuten. Zur Verbrennung gelangte der Körper nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0.2540 g Sbst.: 0.6119 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 10.6 ccm N (13°, 729 mm).

C₃₀H₁₆O₈N₂ (532). Ber. C 67.67, H 3.01, N 5.26.

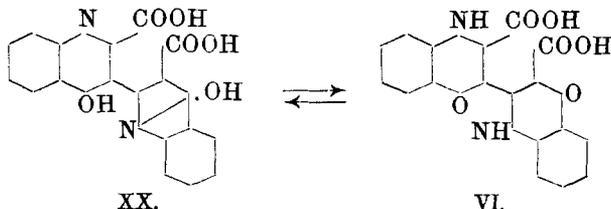
C₃₀H₁₈O₉N₂ (550). » » 65.45, » 3.28, » 5.09.

Gef. » 65.70, » 3.30, » 5.66.

Er bildet ein undeutlich krystallisierendes Pulver von dunkelkastanienbrauner Färbung, welches bei 123—125° halbflüssig wird und zwischen 160—170° lebhaft schäumt. Es löst sich in Alkohol und Wasser mit braungelber Farbe und sehr schwacher oliv-grüner Fluorescenz. Leicht löslich in Kalilauge mit rötlich-gelber Farbe und bedeutend stärkerer Fluorescenz als in neutraler Lösung. Aus dieser Lösung fallen verdünnte Säuren rötlich-rostfarbene Flocken. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich blau-grün, in Eisessig gelb.

Chinacridonsäure.

Die Konstitution der Säure der empirischen Zusammensetzung C₂₀H₁₂O₆N₂ kann entweder der Formel (XX) einer Dioxy-dichinolyldicarbonsäure oder der Formel (VI) einer Dichinolon-dicarbonsäure entsprechen; sie könnte aber auch als eine tautomere Verbindung:



aufgefaßt werden. Gegenwärtig solche Fragen endgültig zu entscheiden, ist unmöglich; wir werden deswegen an Stelle der rationellen Benennungen für die Säure den Namen anwenden, der sich aus ihrer Darstellung ergibt.

Die Chinacridonsäure wird aus Oxy-chinacridon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, oder aus Diketo-chinacridon durch Einwirkung von alkoholischem Kali dargestellt. Der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat und die Reaktionsprodukte sind sehr verschieden je nach den Reaktionsbedingungen; detaillierte diesbezügliche Angaben müssen einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben, an dieser Stelle beschränken wir uns auf die Beschreibung eines speziellen Falles der in neutraler wäßriger Lösung in der Kälte eingeleiteten Oxydation.

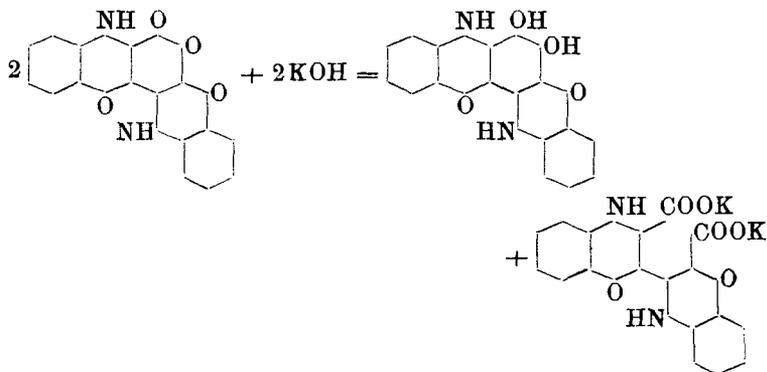
67 g feingepulvertes Oxychinacridon, in 4 l Wasser suspendiert, werden unter fortwährendem mechanischen Rühren in kleinen Portionen mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat in Form kaltgesättigter Lösung versetzt. Diese Operation bis zum Verschwinden der roten Färbung des Permanganats nimmt 100–120 Stunden in Anspruch. Im Anfang tritt in der Regel sehr stark der Geruch nach Carbylamin auf, der manchmal erst gegen Ende des Oxydationsprozesses verschwindet. Aus vereinigten Filtraten des Mangansuperoxyhydrates und den eingeengten Waschwässern¹⁾ scheiden sich beim fraktionierten Neutralisieren mit Salzsäure zuerst etwas verunreinigte, bräunlich-rostfarbene, später hellgelbe, fast weiße mikrokristallinische Niederschläge der Chinacridonsäure aus. Diese werden mit Wasser ausgewaschen und entweder direkt oder nach Reinigung durch Ammonium- und Bariumsalze ihrer weiteren Verwendung zugeführt.

Nach einem zweiten Verfahren werden 10 g feingepulvertes rotes *o*-Diketo-chinacridon in 400 ccm absolutem Alkohol und 30 g Kalihydrat, gelöst in möglichst wenig Wasser, unter Rückfluß im Wasserbade 4 Stunden lang gekocht, wobei der im ersten Moment durch Alkali schwarz gewordene Niederschlag tabakfarben wird. Hierauf wird durch ein gehärtetes Filter filtriert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in den Kolben zurückgebracht, mit 400 ccm ausgekocht und abermals filtriert. Aus den vereinigten alkoholisch-

¹⁾ Zur völligen Erschöpfung der Dicarbonsäure muß man den Mangansuperoxyhydrat-Niederschlag einigemal mit Wasser unter Einblasen eines Dampfstromes auskochen. Die vereinigten Waschwässer (8–12 l) werden auf 1 l eingedampft und einige Tage der Ruhe überlassen. Es bildet sich dann gewöhnlich am Boden der Schale eine geringe Menge (0.1 g) roten, kristallinischen Niederschlages des Diketo-chinacridons. Durch große Quantitäten der Waschwässer wurde dieser praktisch in Wasser unlösliche Körper vom Manganniederschlag weggelöst. Wie in folgendem, beim Dioxychinacridon, gezeigt wird, findet sich das rote Diketon im Manganniederschlag vor, es bildet demnach eine Zwischenstufe beim Übergang vom Oxychinacridon zur Chinacridonsäure.

wäßrigen Filtraten wird der Alkohol abdestilliert und aus dem wäßrigen Rückstand durch Mineralsäure die Chinacridonsäure ausgefällt. Weitere Reinigung wie oben.

Die Ausbeute erreicht beim Permanganat-Verfahren 25 % vom Gewicht des angewandten Ausgangsmaterials; die Hälfte des Ausgangsmaterials kann in Form des Dioxy-chinacridons (Formel IX) und des unveränderten Oxy-chinacridons zurückgewonnen werden. Beim Kaliumhydroxyd-Verfahren erreicht die Ausbeute 40 % der theoretisch berechneten, was die Vermutung nahe legt, daß die Aufspaltung nach folgendem Schema verläuft:



Neben dieser Hauptreaktion gehen aber auch nicht zu unterschätzende Nebenreaktionen vor sich, worauf schon die reichliche Kohlensäure-Entwicklung während des Ansäuerns der alkalischen Filtrate hindeutet. Als Produkt solcher sekundärer Prozesse wurde das Carbinol des Carbodichinolyls (Formel XII) in einer 20 % des Ausgangsmaterials erreichenden Ausbeute isoliert.

Die Chinacridonsäure gab bei den Verbrennungen und beim Titrieren mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge folgende Zahlenwerte:

0.1734 g Sbst.: 0.4047 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.2588 g Sbst.: 0.5953 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 11.7 ccm N (13°, 733 mm). — 0.1423 g Sbst.: 7.3 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

C₂₀H₁₂O₆N₂ (Ber. 376). Ber. C 63.83, H 3.19, N 7.45.

(Gef. 390). Gef. » 63.65, 64.37, » 3.73, 3.77, » 7.75.

Die Chinacridonsäure bildet ein mikrokrystallinisches weißes Pulver, das in gewöhnlich gebrauchten organischen Solvenzien äußerst schwer löslich ist. Aus viel Methylalkohol krystallisiert die Säure in rhombischen, auch sechseckigen, in der Flüssigkeit lebhaft glänzenden Tafeln, die Krystallalkohol enthalten; dieser entweicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, die Kryställchen verlieren ihren Glanz, werden matt-weiß und zerfallen schließlich zu Pulver. Zwischen

240—255° nimmt die Säure orange Färbung an, bei 375° erweicht sie und gegen 385° schmilzt sie zur schwarzen Flüssigkeit. Sie löst sich in Laugen und in Alkalicarbonaten, ist aber praktisch unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und Eisessig.

Ammoniumsalz. Die Dicarbonsäure zerfließt in Ammoniak, in fester Form wird das Salz im Vakuumexsiccator erst nach völligem Verdunsten des Wassers erhalten.

Bariumsalz, $C_{20}H_{10}O_6N_2Ba + 3H_2O$. Wird als mikrokrystallinischer weißer Niederschlag beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid erhalten.

0.2340 g Sbst.: 0.0225 g H_2O , 0.0975 g $BaSO_4$. — 0.18895 g Sbst.: 0.0173 g H_2O , 0.07955 g $BaSO_4$.

Saurer Ester, $C_{20}H_{11}O_5N_2 \cdot OC_2H_5$. 3 g Chinacridonsäure in 100 ccm Alkohol wurden am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt und mit Chlorwasserstoff gesättigt; nach 1 Stunde löste sich die Säure; das Einleiten des Chlorwasserstoffs wurde abgestellt und die Flüssigkeit noch 2 Stunden lang erwärmt. Dann wurde auf 1 Volum ca. 8 ccm abdestilliert, mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene gelblich-weiße Niederschlag mit Natriumcarbonat geschüttelt. Die Hauptmasse löste sich in Soda auf, die kleinere Menge des Rohproduktes blieb auf dem Filter als halbfeste gelbe Masse zurück, die nach dem Auswaschen erhärtete und als neutraler Ester erkannt wurde. Der saure Ester wurde aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure ausgefällt, abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

0.2230 g Sbst.: 0.530 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.16875 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404). Ber. C 65.35, H 3.96, N 6.93.

Gef. » 64.82, » 4.15, » 7.17.

Kugelige, hellbraune, fast weiße, mikroskopische Aggregate von strahligem inneren Bau; er schmilzt unter Rötung und Aufschäumen bei 240°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, praktisch unlöslich in Benzol, Xylol und Äther.

Neutraler Ester, $C_{20}H_{10}O_4N_2(OC_2H_5)_2$. 4 g Chinacridonsäure in 100 g Alkohol wurden unter Zusatz von 10 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß im Wasserbade 10 Stunden lang bis zur Bildung einer klaren Lösung erwärmt. Nach Einengen der Reaktionsmasse auf 20 ccm wurde mit Wasser der gelblich weiße Niederschlag ausgefällt, zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung die Hauptmasse des neutralen Esters als gelbes Öl aus, in wäßrig alkoholischer Lösung überwiegt der weiße saure Ester. Nach systematischer fraktionierter Krystallisation aus verdünntem Alkohol, nach mehrmals wiederholtem Umlösen des Öles in Alkohol und wieder Ausfällen mit Wasser gelang die Trennung beider Körper; der gelbe ölige Ester erstarrte und wurde schließlich aus Aceton umkrystallisiert (4 l Aceton auf 1 g Ester).

0.2412 g Sbst.: 0.59375 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 760 mm).

C₂₀H₁₀O₅N₂ (358). Ber. C 67.04, H 2.79, N 7.82.
Gef. » 67.14, » 3.01, » 7.95.

Das Chinacridonsäure-anhydrid ist in Xylol in minimaler Menge löslich; etwas leichter löslich in Nitrobenzol, aus dem es in fast weißen, besenartig gruppierten Nadeln krystallisiert; in sonstigen organischen Solvenzien unlöslich. Es sintert gegen 422°, schmilzt unter Zersetzung und Schwärzung bei 437°. In kaltem Ammoniak unlöslich, in der Hitze etwas löslich; leicht löslich in siedenden Laugen, fällt daraus unverändert beim sofortigen Abkühlen nieder, bei längerem Erhitzen in alkalischer Lösung addiert es Wasser und wandelt sich in die Chinacridonsäure um.

4.5-Dioxy-β-chinacridon (Formel IX).

Gelegentlich der Verarbeitung der Mangansuperoxyhydrat-Niederschläge von der Darstellung der Chinacridonsäure wurde festgestellt, daß neben unverändertem Oxy-chinacridon in diesem Material das Diketo-chinacridon vorhanden ist, welches unter der reduzierenden Einwirkung der schwefligen Säure, deren wir uns zur Entfernung der Manganverbindungen bedienen, zur Entstehung des Dioxy-chinacridons Anlaß gibt. Die Trennung des Dioxy- vom Oxy-chinacridon basiert auf der Löslichkeit des ersteren in alkoholischem Kali.

Das feingepulverte organische Material, welches nach dem Weglösen der Manganverbindungen zurückbleibt, wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumhydrat, gelöst in möglichst wenig Wasser, in 100 Tln. Alkohol 15 Minuten lang gekocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten dunkelgrüne Flocken des Kaliumsalzes des Dioxy-chinacridons aus, welches, durch Umlösen in alkoholischem Kali gereinigt, auf dem Filter gesammelt und mit Wasser zersetzt, nach gehörigem Auswaschen und Trocknen bei 120° zur Analyse gelangte.

0.24975 g Sbst.: 0.6394 g CO₂, 0.07825 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 12.3 ccm N (14°, 742 mm).

C₂₀H₁₂O₄N₂ (344). Ber. C 69.79, H 3.48, N 8.13.
Gef. » 69.82, » 3.48, » 8.05.

Die Ausbeute erreicht manchmal 25 % von der Masse der verarbeiteten Rückstände. Es bildet bräunlichgelbe, kleinkernige Kryställchen, die bei 405° sintern und erweichen und gegen 425° unter Schwärzung sich zersetzen. In diesem Verhalten, dem äußeren Aussehen und der leichten Überführbarkeit in das rote Diketo-chinacridon ähnelt es sehr dem Oxy-chinacridon, von dem es sich andererseits unterscheidet durch Löslichkeit in alkoholischem Kali, durch größere

Löslichkeit in Eisessig und Nitrobenzol, aus denen es umkrystallisiert werden kann.

Das Dioxy-chinacridon wurde auch unter den Produkten der Einwirkung des *o*-Phenylendiamins auf das rote Diketo-chinacridon angetroffen; direkt aus dem letzteren Körper bildet es sich auch durch Einwirkung der schwefligen Säure.

γ, γ' -Dioxy- α, β' -dichinolyl (Formel VII).

Die rohe Chinacridonsäure wird in Portionen zu je 5 g mit der dreifachen Menge 20 proz. Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 4—6 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Beim Öffnen der erkalteten Röhren entweicht unter starkem Druck Kohlensäure. Der grobkörnig-krySTALLINISCHE Röhreninhalt wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, in Natronlauge gelöst und zur völligen Beseitigung geringer Mengen einer leicht flüchtigen Base, deren wäßrige Lösung mit Eisenchlorid einen graublauen Niederschlag bildet, kurze Zeit im Dampfstrom destilliert. Der alkalische Destillationsrückstand wird heiß filtriert, wodurch geringe Mengen verkohlter Substanz entfernt werden; aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz des Dioxy-dichinolyls in verfilzten, äußerst feinen, weißen, voluminösen Nadeln. Nun wird an der Saugpumpe filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge umkrystallisiert, die Krystallmasse abgesaugt, ausgewaschen, durch Behandeln mit Essigsäure vom Natrium-Ion befreit und schließlich aus einem organischen Lösungsmittel, z. B. Aceton, Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Es kann auch durch Lösen in Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde, gereinigt werden; indem nachher das Ammoniak durch Destillation beseitigt wird, krystallisiert der Körper aus.

0.2027 g Sbst.: 0.5580 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 9.8 ccm N (15.5°, 735 mm).

C₁₈H₁₂O₂N₂ (288.12). Ber. C 74.96, H 4.21, N 9.72.

Gef. » 75.07, » 5.41, » 10.11.

Das γ, γ' -Dioxy- α, β' -dichinolyl krystallisiert in farblosen, sehr feinen Nadeln. Die Darstellung der Substanz in völlig reinem Zustand ist recht mühsam; anscheinend reine Fraktionen schmelzen bei ca. 300°; nach wiederholtem Umkrystallisieren erhöht sich der Schmelzpunkt derart, daß erst bei ca. 380° eine Sinterung der nächst den Wänden liegenden Partikeln einsetzt, die Hauptmasse aber erst bei 430° schmilzt. In sämtlichen organischen Solvenzien ist der Körper nur äußerst schwer löslich; etwas leichter löslich ist er in Eisessig und Nitrobenzol. In Wasser praktisch unlöslich, löslich in Alkaliläugen und Ammoniak mit starker bläulicher Fluorescenz; in Säuren,

z. B. in Salzsäure nach Maßgabe der wachsenden Konzentration steigend leichter löslich. Die bläuliche Fluorescenz der reinen alkoholischen Lösung ist kaum sichtbar, nach Zusatz der geringsten Spur von Ammoniak tritt sie indes äußerst lebhaft auf.

Die Alkalisalze des Dioxy-dichinolyls werden sehr leicht hydrolysiert; mit der Theorie verträgliche Analysenresultate konnten nur beim

Kaliumsalz unter Einhalten bestimmter Darstellungsbedingungen erhalten werden. Dieses mußte durch Lösen von 1 Tl. Substanz in 120 Tln. siedender 20-proz. Kalilauge bereitet, unter Vermeidung des Auswaschens mit Wasser, unmittelbar nach energischem Absaugen und Auspressen zwischen porösen Porzellanplatten analysiert werden.

0.4930 g Sbst. (bei 120°): 0.1112 g H₂O. — 0.2583 g Sbst.: 0.0967 g K₂SO₄.

C₁₈H₁₀O₂N₂K₂ + 6 aq. Ber. H₂O 22.87, K 16.56.
Gef. » 22.51, » 16.80.

α, β-Dichinolyl (Formel VIII).

Durch Zinkstaub-Destillation des Dioxy-dichinolyls oder der Chinacridonsäure gelangt man zur sauerstofffreien Base, zum α, β-Dichinolyl. Es wurden dabei in üblicher Weise Portionen von je 2 g Substanz mit der 15-fachen Quantität Zinkstaub im Wasserstoffstrom bei Rotglut behandelt. Die Destillate wurden in Alkohol gelöst, filtriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen; hierbei bleiben ungelöst geringe Mengen rötlich gefärbter Nebenprodukte auf dem Filter zurück, welche besonders bei der Destillation der Chinacridonsäure auftreten; die ätherischen Lösungen wurden mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2524 g Sbst.: 0.7826 g CO₂, 0.1101 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 739 mm).

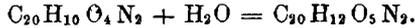
C₁₈H₁₂N₂ (256). Ber. C 84.37, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 84.56, » 4.84, » 11.66.

Dieses Dichinolyl erwies sich bei unmittelbarem Vergleichen mit Präparaten, die aus Chinolin durch Einwirkung von Natrium dargestellt wurden, in allen Eigenschaften völlig identisch; die Schmelzpunkte der Mischungen beiderlei Substanzen zeigten keine Depression.

Dichinolonylen-glykolsäure (Formel XI).

Die Einwirkung der wäßrigen Kalilauge auf das rote Diketo-chinacridon liefert je nach der Konzentration der Lauge verschiedene Produkte: die 2 1/2-prozentige Lauge ergibt Dichinolonylen-glykolsäure, C₂₀H₁₂O₅N₂; stärkere Lauge, also z. B. 10-prozentige, führt zum Dichinolonylen-carbinol (Formel XII) bezw. zum entsprechenden Keton.

Die hier obwaltenden Verhältnisse haben viel Ähnlichkeit mit denjenigen beim Phenanthrenchinon; die Entstehung der Dichinolonylen-glykolsäure wird in einfacher Gleichung durch Addition einer Molekel Wasser veranschaulicht:



Das Diketo-chinacridon, womöglich unmittelbar nach seiner Isolierung noch in feuchtem Zustand, wird mit der 40-fachen Masse 2½-proz. Kalilauge in einer Porzellanschale unter fortwährendem Ergänzen des verdampfenden Wassers mehrere Tage gekocht. Das rote Chinon, welches durch Kalilauge sofort schwarz gefärbt wird, nimmt mit der Zeit schokoladebraune Färbung an und geht teilweise langsam als Dichinolonylen-glykolsäure in Lösung. Man filtriert von Ungelöstem, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, wodurch ein voluminöser, fast weißer, flockiger Niederschlag gefällt wird, der nach 12-stündigem Stehen sich zu größeren, gelblichen Kryställchen umformt. Der Niederschlag wird durch Dekantieren, sodann auf dem Filter möglichst gut ausgewaschen und getrocknet. Da er in organischen Solvenzien praktisch unlöslich ist, wurde er in diesem rohen Zustande analysiert.

0.24275 g Sbst.: 0.5959 g CO₂, 0.08125 g H₂O. — 0.25875 g Sbst.: 17.5 ccm N (15.5°, 741 mm).

C₂₀H₁₂O₅N₂ (360). Ber. C 66.67, H 3.33, N 7.78.
Gef. » 66.99, » 3.71, » 7.71.

Die Dichinolonylen-glykolsäure ist in niedrig siedenden, organischen Solvenzien praktisch unlöslich. Bei höheren Temperaturgraden verliert sie leicht Kohlensäure und geht in das Dichinolonylen-carbinol über. Deswegen kann nicht von einem die Säure charakterisierenden Schmelzpunkt gesprochen werden: Zwischen 150—250° nimmt die Substanz intensivere, orange Färbung an, erleidet nachher bis 400° keine weitere sichtbare Veränderung und schmilzt erst als Dichinolonylen-carbinol bei 456—459°. Die Abspaltung der Kohlensäure kann bereits bei längerem Erhitzen in alkalischer Lösung erfolgen; dadurch erklärt sich, daß in der Regel die beiden Verbindungen, Dichinolonylen-glykolsäure und Dichinolonylen-carbinol, nebeneinander entstehen; insbesondere ist es unmöglich, die Reaktion derart zu leiten, daß als ausschließliches Produkt Dichinolonylen-glykolsäure entstehe.

Die Lösungsfarbe der Dichinolonylen-glykolsäure in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot.

Dichinolonylen-carbinol (Formel XII).

1 Tl. rotes Diketochinacridon wird mit 30 Tln. 10-proz. Kalilauge unter Ersetzung des verdampfenden Wassers in einer Porzellanschale solange gekocht, bis die Lösung hellrote Farbe angenommen und die

Ausscheidung rötlicher Kryställchen des Kaliumsalzes eingesetzt hat. Dies erfordert mindestens 24 Stdn. Zeit. Die Reaktionsmasse wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, aufgeköcht und filtriert und die auf dem Filter zurückbleibenden Massen bis zum Erschöpfen mit kochendem Wasser behandelt. Aus den Filtraten krystallisiert fast quantitativ das in kaltem Wasser praktisch unlösliche Kaliumsalz, welches durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das freie Dichinolonylen-carbinol als flockige Ausscheidung feiner Nadeln ergibt, welche nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen zur Analyse gelangten.

0.19775 g Sbst.: 0.5240 g CO₂, 0.06725 g H₂O. — 0.1683 g Sbst. 13.8 ccm N (23°, 730 mm).

C₁₉H₁₂O₃N₂ (316). Ber. C 72.15, H 3.79, N 8.88.

C₁₉H₁₀O₃N₂ (314). » » 72.61, » 3.18, » 8.92.

Gef. » 72.34, » 3.77, » 8.86.

Orangerote Nadeln vom Schmp. 456—459°. In den meist gebrauchten Solvenzien, auch in Nitrobenzol unlöslich; löslich in kochendem Chinolin mit carminroter Farbe. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist weingelb, bei höheren Sättigungsgraden orange; aus solchen Lösungen scheiden sich nach Eingießen in Wasser rostfarbene Flocken aus.

Kaliumsalz, C₁₉H₁₁O₃N₂K + 2H₂O. Feine, rote Nadeln; in Wasser sehr schwer löslich.

0.323 g Sbst. (bei 125°): 0.03025 g H₂O; 0.0730 g K₂SO₄.

C₁₉H₁₁O₃N₂K + 2aq. Ber. 2H₂O 9.20, K 9.97.

Gef. » 9.36, » 10.12.

Lwów, im November 1918. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

**62. St. von Niementowski und Ed. Sucharda:
Synthesen des 1.3-Dioxy-benzo-2.5-naphthyridins und eines
neuen angularen fünfkernigen Ringsystems, des Dichino-
pyridons.**

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków in der Sitzung vom
11. November 1918.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

Unlängst haben wir an anderer Stelle mitgeteilt, daß durch Einwirkung der Anthranilsäure auf das *symm.* Trioxy-pyridin