

Zusammenfassung.

Wie der Luftstrom aus einer Verbrennungsvorrichtung mit angeheizter Röhre stets Wasser-Spuren fortführt, ist auch Freiheit von Kohlensäure äußerst schwer und nur bei besonderen Vorsichts-Maßnahmen vollständig zu erreichen.

Die Versuche sprechen dafür, daß manche Hartglas-Röhren bei starkem Erhitzen selbst Kohlensäure-Spuren abgeben können, die aber praktisch stets ohne Belang sein dürften.

Die Zufuhr von Spuren organischer Substanzen aus dem Luft-Behälter und Leitungssystem wird durch die Wärmewirkung des Verbrennungsofens gefördert.

Käufliches Kupferoxyd zur Analyse kann alkalische Verunreinigungen enthalten, denen bei Verbrennung kleiner Substanzmengen eine viel größere Bedeutung zukommt als in der Makro-analyse. Der Reinheit des Kupferoxyds wäre daher heute eine erhöhte Beachtung zu schenken.

452. Ernst Börnstein, Herbert Schliewienschky und Georg Victor Szczesny-Heyl: Über Fritzsches Reagens (β -Dinitro-anthrachinon)¹⁾.

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Im Jahre 1869 beschrieb Fritzsche²⁾ das durch Nitrieren von Anthracen mit Salpetersäure von ihm erhaltene β -Dinitro-anthrachinon und die aus diesem mit einigen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen — Anthracen, Chrysen, Stilben — entstehenden Doppelverbindungen. An diese Mitteilung, die nur durch wenige Angaben in der seitdem erschienenen Literatur³⁾ ergänzt wurde, haben wir angeknüpft, um Art und Umfang der Fähigkeit des Dinitroproduktes zur Bildung solcher Doppelverbindungen eingehender zu studieren. Anlaß dazu bot der Wunsch des einen von uns, womöglich auf diesem Wege einwandfrei festzustellen, ob das von ihm vor vielen Jahren⁴⁾ bei der Tieftemperatur-Destillation einer mageren Steinkohlenart gefundene *iso*-Methyl-anthracen identisch oder isomer mit dem noch früher⁵⁾ von ihm aus technischem Methyl-anthrachinon aus (Hochtemperatur-) Steinkohlenteer erhaltenen Methyl-anthracen sei. Es möge hier gleich hinzugefügt werden, daß sich tatsächlich durch die Doppelverbindungen die Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe nachweisen ließ, so daß man das Methyl-anthracen aus Hochtemperatur-Teer als β -, das bei der Tieftemperatur-Destillation gewonnene als α -Modifikation bezeichnen kann.

Aber schon bei der Darstellung des Reagens zeigten sich Schwierigkeiten und die Notwendigkeit, die Vorschrift Fritzsches zu berichtigen

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung auf der diesjährigen Kieler Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker (Z. Ang. **39**, 678) wird durch obige Zeilen ergänzt und in einigem berichtet.

²⁾ Ztschr. f. Chemie **1869**, 114; J. pr. [1] **101**, 340 [1867], **105**, 129 [1868].

³⁾ Anderson, A. **122**, 302; E. Schmidt, J. pr. [2] **9**, 250; Nölting und Wortmann, B. **39**, 640 [1906].

⁴⁾ B. **39**, 1238 [1906]. ⁵⁾ B. **15**, 1821 [1882].

und zu ergänzen. Wenn man nämlich nach seiner Angabe je 15 g Anthracen in ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.38—1.40) und 2500 ccm Wasser einträgt, schüttelt, bis alles Anthracen in eine flockige Masse verwandelt ist, dann kocht, solange noch rote Dämpfe entweichen, heiß filtriert und je 1 g des Rückstandes in 1 l Alkohol von 95% löst, so erhält man allerdings die von ihm beschriebenen gelben Nadeln vom Schmp. 280°, die auch mit den genannten Kohlenwasserstoffen die beschriebenen farbigen Doppelverbindungen geben.

Bei näherem Zusehen aber erweist sich die Nitroverbindung als keineswegs rein, sondern so stark mit nebenbei entstandenem Anthrachinon vermischt, daß auch die aus den gemischten Lösungen dieses Produktes und der Kohlenwasserstoffe ausfallenden Doppelverbindungen mit noch viel Anthrachinon vermengt sind und sich davon nicht trennen lassen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren des nitrirten Produktes aus Eisessig gelangte man aber schließlich zu den reingelben, stickstoff-freien Nadeln des Anthrachinons. Zu einem Reaktionsprodukt, aus dem sich das reine β -Dinitro-anthrachinon gewinnen läßt, gelangt man erst, wenn man mit viel stärkerer Säure arbeitet, d. h. die 500 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) mit nur 250 ccm Wasser verdünnt⁶⁾. Wenn man damit nach Fritzsches Vorschrift oxydiert und die Reaktionsflüssigkeit noch heiß filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten ein Niederschlag ab, der die gesuchte Nitroverbindung enthält. Durch wiederholtes Auskochen dieses Rohproduktes mit Alkohol, bis dieser nur noch schwach rötlichgelb (nicht mehr rot) gefärbt abläuft, und Umkrystallisieren, am besten aus Eisessig, erhält man die Substanz in Form von blaß graubräunlichen, silberglänzenden Blättchen. Diese schmelzen bei 280—281°, sind ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Aceton und scheiden sich beim Erkalten dieser beiden Lösungsmittel in derselben Form wieder aus. In Benzol, Toluol und Xylol ist die Verbindung mäßig löslich, in Alkohol, Äther und Chloroform sehr wenig. Die Ausbeute beläuft sich bei diesem Verfahren auf nicht mehr als 2—3% d. Th. In dieser Form läßt sich der Körper als Reagens verwenden, völlig rein aber ist er so immer noch nicht, das wird er erst nach dem Durchgange durch die Doppelverbindung mit einem Kohlenwasserstoff. So schied er sich beim Umkrystallisieren der Doppelverbindung mit Dimethyl-anthracen aus Benzol (s. u.) durch Dissoziation in feinen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 290—291° (unt. Zers.) aus, die nun das β -Dinitro-anthrachinon im Zustande völliger Reinheit darstellen. Eine volumetrische Mikro-Bestimmung des Stickstoffs in dieser Substanz bestätigte das:

0.0029 g Sbst.: 0.245 ccm N (19°, 736 mm) = 0.216 ccm N (0°, 760 mm) = 0.00027 g = 9.31% N. — Die Formel $C_{14}H_6N_2O_6$ verlangt 9.39% N.

Dieses „Reagens“ nun gibt mit einer Anzahl organischer Substanzen der verschiedensten Art die mehr oder weniger schwer löslichen Doppelverbindungen, die durch charakteristische Farbe und Krystallform ausgezeichnet sind. Um sie zu erhalten, genügt es in der Regel, die heißen Lösungen der beiden Komponenten zu vereinigen, worauf die gewünschten

⁶⁾ Die Angabe in Beilstein, III. Aufl., 3, 410 (250 ccm Wasser) stimmt nicht mit der deutschen Publikation Fritzsches (a. a. O.) überein, in der 2500 ccm Wasser vorgeschrieben werden. Das russische Original, nach dem vielleicht Beilstein zitiert hat, war uns nicht zugänglich. In Beilstein, IV. Aufl., S. 795 steht 2500.

Körper sofort oder beim Erkalten sich krystallinisch ausscheiden. Als Lösungsmittel eignen sich in den meisten Fällen Benzol und seine Homologen Toluol und Xylol, je nach der geringeren oder größeren Löslichkeit der angewandten Substanzen; in Einzelfällen bietet auch die Anwendung von Eisessig Vorzüge. Zur Entfernung von unverbundenen Überschüssen der Komponenten wurden die Substanzen gewöhnlich noch einmal aus dem angewandten Lösungsmittel umkrystallisiert und zur Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol abgespült.

Während Fritzsche nur Kombinationen mit Kohlenwasserstoffen beschreibt, haben wir neben solchen auch andere Verbindungen der verschiedensten Typen geprüft und besonders mit hochmolekularen und mehrwertigen Amino-basen Doppelverbindungen erhalten können. Ob sich solche bilden, kann man gewöhnlich schon aus der beim Auflösen der Komponenten auftretenden Färbung der Flüssigkeit erkennen, wenngleich es in Einzelfällen, wahrscheinlich wegen der Leichtlöslichkeit der Doppelverbindung, nur bei der Färbung bleibt und keine Ausscheidung einer festen Substanz zustande kommt. Eine einigermaßen sichere Regel, welche Art von Körpern solche Verbindungen bildet und welche nicht, ließ sich von unseren Beobachtungen leider nicht ableiten; ob die Möglichkeit der Addition das Vorhandensein irgendwelcher bestimmten Atomgruppierung voraussetzt, war nicht zu erkennen.

Schwierig gestaltete sich die Feststellung der Molekular-Verhältnisse, unter denen sich die Additionen vollziehen. Fritzsche gibt für die drei von ihm beschriebenen Verbindungen das Verhältnis 1:1 an, das man ja auch für das wahrscheinlichste halten möchte, er bringt aber keinen Beweis. Die Ausführung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen versprach bei den wenig differierenden Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen für verschiedene Molekular-Verhältnisse wenig Aussicht auf entscheidende Ergebnisse, Molekulargewichts-Bestimmungen nach den gewöhnlichen Methoden der Siedepunkts-Erhöhung und Schmelzpunkts-Erniedrigung wegen der hohen Molekulargewichte und der geringen Löslichkeit aller der Verbindungen ebensowenig. Einige Molekulargewichts-Bestimmungen mit Campher nach Rast zeitigten zweifelhafte Ergebnisse, wahrscheinlich wegen zu geringer Löslichkeit der Körper im Campher. Aber schließlich führten volumetrische Stickstoff-Bestimmungen nach der Mikro-Methode zu einwandfreien Zahlen, die in allen untersuchten Fällen für die verschiedenen Typen das einfache Molekular-Verhältnis 1:1 festlegten.

Im Folgenden sind die dargestellten Doppelverbindungen im einzelnen aufgeführt und beschrieben; die drei mitaufgeführten Körper, die schon Fritzsche auffand, sind mit (Fr.) bezeichnet.

Anthracen (Fr.): Aus Benzol erhalten, daraus krystallisierbar. Violette Blättchen. Schmp. 263—264°.

α -Methyl-anthracen (aus Steinkohlen-Urteer, Schmp. 202—204°): Aus Benzol, orangefarbene Warzen, Schmp. 259°.

β -Methyl-anthracen (aus Methyl-anthrachinon, Schmp. 203°): Aus Benzol in Form violettgrüner Nadeln und flacher Prismen ausfallend, in heißem Benzol mit hellgelbbrauner bis kirschroter Farbe (je nach der Konzentration) löslich, daraus tiefgrüne Prismen und Blättchen, Schmp. 219°.

1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthracen (aus Toluol, Chloroform und Aluminiumchlorid, Schmp. 240°): Aus Eisessig, violette Nadeln, Schmp.

224–225⁰; beim Umkrystallisieren aus Benzol unter Grünfärbung und Abscheidung von β -Dinitro-anthrachinon zerfallend. Die Nitroverbindung scheidet sich dabei zunächst in grün gefärbten Krystallen aus, die sich durch erneute Krystallisation aus Benzol in blaß goldgelbe, feinste Nadelchen vom Schmp. 290–291⁰ und von größter Reinheit umwandeln (s. oben).

1,3,6,8-Tetramethyl-anthrachinon (aus Xylol, Methylendichlorid und Aluminiumchlorid, Schmp. 172–173⁰)⁷⁾: Aus Benzol feine, tiefgrüne lange Nadeln, Schmp. 260–261⁰ unter Zersetzung.

Dibrom- β -Methyl-anthracen: Aus Xylol feine, blutrote, lange Nadeln, Schmp. 241⁰ unter Zersetzung.

Phenanthren: Aus Toluol orangerote, feine, lange Nadeln, Schmp. 218–219⁰, beim Krystallisieren aus Eisessig zersetzlich.

Acenaphthen: Aus Eisessig gelbrote Nadeln, Schmp. 227–230⁰, beim Krystallisieren aus Benzol zersetzlich.

Carbazol: Aus Benzol violette Blättchen, Schmp. 260–261⁰.

Stilben (Fr.): Aus Benzol ziegelrote, rechtwinklige Tafeln, Schmp. 248⁰.

Chrysen (Fr.): Aus Benzol orangerote Nadeln, Schmp. gefunden 302–303⁰ (Schmidt findet 294⁰).

Reten: Aus Benzol oder Toluol orangerote, feine Nadeln, Schmp. 225–226⁰.

0.00651 g Sbst.: 0.33 ccm N (19⁰, 721 mm) = 0.286 ccm N (0⁰, 760 mm) = 0.000359 g = 5.51 % N. — 0.005331 g Sbst.: 0.255 ccm N (20⁰, 731 mm) = 0.228 ccm N (0⁰, 760 mm) = 0.000286 g = 5.73 % N. — Die Formel C₁₄H₈N₂O₆, C₁₈H₁₈ verlangt 5.26 % N.

Diphenylamin: Aus Xylol in der Aufsicht schwarze, in der Durchsicht tiefbraune Blättchen und Prismen, gepulvert dunkelgrün, Schmp. 243–244⁰ unter Zersetzung.

Di-*p*-tolylamin: Aus Benzol dunkelgrüne rechteckige Blättchen, im auffallenden Licht irisierend, Schmp. 212–213⁰, beim Umkrystallisieren zerfallend.

Di- β -naphthylamin: Aus Xylol grasgrüne, feine Nadeln, zu verzweigten Aggregaten angeordnet, Schmp. 176–177⁰.

0.002907 g Sbst.: 0.197 ccm N (20⁰, 736 mm) = 0.1729 ccm N (0⁰, 760 mm) = 0.000218 g = 7.43 % N. — Die Formel C₁₄H₈N₂O₆, C₂₀H₁₈N₂ verlangt 7.40 % N.

Xenylamin: Aus Benzol olivengrüne Prismen, Schmp. 241⁰.

Benzidin: Aus Xylol dunkelviolette Blättchen, Schmp. 240–241⁰.

o-Tolidin: Aus Xylol schwarzbraune, glänzende Nadeln, Schmp. 202⁰.

0.003067 g Sbst.: 0.316 ccm N (20⁰, 723 mm) = 0.2717 ccm N (0⁰, 760 mm) = 0.000339 g = 11.05 % N. — Die Formel C₁₄H₈N₂O₆, C₁₄H₁₈N₂ verlangt 10.98 % N.

Weiter untersucht wurden, ohne daß eine Doppelverbindung entstand: Diphenyl, Di-*p*-tolyl, Fluoren, Diphenyl-methan, Triphenyl-methan, Naphthalin, Naphthalin-tetrahydrid, Naphthalin-dekahydrid, Acetophenon, Benzophenon, Cumarin, Isatin, Azobenzol, Azoxybenzol, Diphenylsulfid, Diphenolsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon, Carbanilid, Sulfo-carbanilid, Pyridin, Chinolin, Indol, Acridin, die drei Phenylendiamine und Naphthidin.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

⁷⁾ Frühere Angabe 162–163⁰ (Friedel und Crafts, A. ch. [6] 2 268).