

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVII. Dinitro-, Diamino- und Dioxyderivate des Pentazendichinons-5, 7, 12, 14

Von

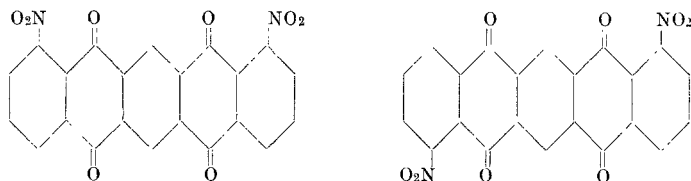
Guido Machek

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Anschließend an die Arbeiten über das lineare Pentazendichinon, welche die Einführung von Substituenten zum Ziele haben, bzw. zu einem substituierten Dichinon führen¹, möge hier ein Bild über das Verhalten dieses beim Nitrieren und anschließenden Ersatz der Nitrogruppen durch Amino-, bzw. Oxygruppen gegeben werden. Letztere Arbeiten wurden zum Teile schon von Seka und Mitarbeitern (Mitteilung X und XI) durchgeführt, wenn auch vielfach auf anderem Wege.

Die Nitrierung des Pentazendichinons führte Seka zu Mono- und Dinitroderivaten. Zweck vorliegender Arbeit war die Gewinnung von Biderivaten. Es wurde deshalb durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gleich darauf hingezielt, dabei aber abweichend von Seka in stark schwefelsaurer Lösung nitriert, ähnlich wie es vorversuchend erstmalig Philipp i und Seka² durchgeführt haben. Auffällig war, daß auch unter den immerhin geänderten Bedingungen stets in weitaus überwiegendem Maße dieselben zwei Dinitrokörper erhalten wurden, wie sie Seka beschreibt, womit natürlich die Bildungsmöglichkeit einer größeren Anzahl von Isomeren nicht ausgeschlossen sein soll; vielleicht liegt aber darin ein Fingerzeig bezüglich der Struktur der beiden Dinitrokörper. Gilt beim Pentazendichinon dasselbe wie beim Anthrachinon, so dürften auch hier durch direkte Nitrierung nur α -ständige Nitrogruppen einführbar sein. Es erhielten dann unter diesem Gesichtspunkte die beiden Dinitrokörper folgende Formelbilder:



¹ E. Philipp i und Mitarbeiter: Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 87; 42, 1921, S. 3; 43, 1922, S. 567; 45, 1925, S. 267, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1928, S. 87; 130, 1921, S. 3; 131, 1922, S. 567; 133, 1928, S. 267. R. Seka und Mitarbeiter: Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 593, 601 und 611. F. Hernler und Mitarbeiter: Mitteilung XV und XVI voranstehend. Diesbach und Janzen, Helv. chim. Acta 9, 1928, S. 724.

² E. Philipp i und R. Seka, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 630.

Bestehen obige Formeln zu Recht, so bleibt noch die Frage offen, welchem der beiden Isomere die eine, welchem die andere Konstitution zuzuschreiben ist, eine Frage, deren Beantwortung späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Die Reduktion der Dinitrokörper wurde von Seka mittels alkalischer Zinnchlorürlösung durchgeführt; dabei ist es, wie der Genannte angibt, nicht leicht, reduktive Veränderungen im Pentazendichinongerüst auszuschalten, Angaben, die auch eine nicht veröffentlichte Arbeit von T. Auer durch eine Reihe von Versuchen bestätigte. Bereits früher wurde versucht, sich bei Reduktionen an Stelle des Zinns, des Natriumhydrosulfits (Küpensalz, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oder des Natriumsulfhydrates zu bedienen, besonders bei chinonartigen Verbindungen³. Ein gleiches wurde hier unternommen und führte zu gutem Erfolg. Sowohl bei Anwendung des einen, wie des anderen Reduktionsmittels wurden die den Nitrokörpern entsprechenden Aminokörper erhalten. Bedient man sich des Natriumhydrosulfits, so gelingt es allerdings auch bei diesem Reduktionsmittel nur unter ganz bestimmten, durch eine Reihe von Versuchen erprobten Bedingungen, eine tiefer greifende Veränderung am Dichinongerüst zu vermeiden. Jedenfalls war es hier auf Grund der Analysen nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob die reinen Diaminokörper oder um zwei Wasserstoffatome reichere Aminokörper entstehen. Seka glaubte, bei Reduktion des schwerer löslichen Dinitrokörpers (Z. P. 400°) einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Aminokörper in der Hand zu haben. Einwandfrei konnte diese Frage bei Anwendung von Natriumsulfhydrat geklärt werden. Der eine Dinitrokörper (Z. P. über 400°) lieferte dabei allemal einen ober 450° sich zersetzenden, der andere (Z. P. 346—350°) einen bei 389—390° sich zersetzenden Diaminokörper. Die Analyse beider zeigte, wie im experimentellen Teil zu ersehen ist, daß dabei keine Veränderung am Dichinongerüst eintritt, d. h. der reine Diaminokörper vorliegt, was ja bei Anwendung des schwach wirkenden, die Chinogruppen nicht angreifenden Natriumsulfhydrates vorauszusehen war. Die übereinstimmenden Eigenschaften des von Seka beschriebenen Aminokörpers, mit dem so erhaltenen machen es wahrscheinlich, daß die beiden identisch sind, mithin bei Reduktion unter gemäßigten Bedingungen das Dichinongerüst nicht angegriffen wird. Schließlich hat der Gebrauch des Natriumsulfhydrats noch den Vorteil, daß die Aminokörper in sehr guter Ausbeute nahezu analysenrein erhalten werden. Auch macht die endgültige Reinigung durch Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol oder durch Hochvakuumsublimation keine Schwierigkeiten und verläuft befriedigend. Auffallend war, daß die Reduktion des im Nitrobenzol leichter löslichen Dinitrokörpers (Z. P. 346—350°) mittels Natriumsulfhydrats, wie übrigens auch mit Natriumhydrosulfid,

³ K. Braß und E. Ferber, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 541.

schärfere Bedingungen erforderte, als der schwerer lösliche Dinitrokörper (Z. P. über 400°).

Beide Aminokörper geben beim Diazotieren sowohl in schwefel- als auch in salzsaurer Lösung eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. Zur Gewinnung der Oxykörper ist es, wie meist, günstiger, in schwefelsaurer Lösung zu arbeiten. Besser erwies es sich, dabei in verdünnter, gekühlter Lösung zu diazotieren und nicht in konzentrierter, wie es wegen der großen Beständigkeit der Diazoniumsalze bei den Anthrachinonabkömmlingen vielfach wünschenswert erscheint. Durch Verkochen der Diazoniumlösung lassen sich die Oxykörper gewinnen, die sich in ihren Eigenschaften kaum unterscheiden, ausgenommen im auffällig unterschiedlichen Verhalten bei der Sublimation und im Schmelzpunkt. Jedenfalls zeigen beide Oxykörper bezüglich ihres Aussehens, ihrer Eigenschaften, nicht zuletzt bezüglich ihres Schmelzpunktes keine Ähnlichkeit mit den linearen 6, 13-Dioxy-pentazendichinon-5, 7, 12, 14 (nach Hartenstein lin. Pentazentrichinon-5, 6, 7, 12, 13, 14)⁴, über dessen Konstitution in einer der vorhergehenden Arbeiten (F. Hernler und O. Sommer: Zur Kenntnis der Pentazenreihe XV) berichtet wird. Diese Tatsache trägt ihrerseits zur Konstitutionsaufklärung der hier beschriebenen Pentazenderivate bei, derzufolge auch für die Dinitro- und Diaminokörper die Mesostellung (6, 13) ausgeschlossen erscheint, so daß die zwei eingangs erwähnten Konstitutionsbilder an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Experimenteller Teil.

Dinitropentazendichinone.

5 g durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol gereinigtes Pentazendichinon (F. P. 409°, korr.) wird in 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure portionenweise eingetragen und hernach bei ca. 65° (Badtemperatur) zur Lösung gebracht; in diese trägt man bei obiger Temperatur langsam 20 cm³ Salpetersäure ($d = 1.51$) ein und hält durch 10 Minuten unter öfterem Umrühren auf dieser Temperatur. Schon beim Eintragen der Salpetersäure scheidet sich der gelb gefärbte Nitrokörper zum größten Teil aus; das Reaktionsprodukt bleibt über Nacht stehen, wird hernach unter Umrühren in die zehnfache Menge Wasser gegossen und wieder über Nacht stehen gelassen; anschließend wird einige Male mit Wasser dekantiert, nun abgesaugt, bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gewaschen, mit Alkohol und Äther, dann im Vakuum (40 mm) durch Darübersaugen trockener Luft bei 140–150° getrocknet; die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6.2 g (97.9% der Theorie). Die Trennung der Isomeren wurde,

⁴ Diss. Jena 1892, S. 6, 7, 8.

wie Seka angibt, ausgeführt und lieferte 2.20 g (43.10% der Theorie) an in Nitrobenzol schwer löslichem und 2.34 g (45.82% der Theorie) an in Nitrobenzol leicht löslichem Dinitrokörper. Der schwerer lösliche wurde neuerdings aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit Pyridin ausgekocht und wieder umkristallisiert, dabei in distelförmig angeordneten Nadeln und Blättchen erhalten; er zeigt den von Seka angegebenen Zersetzungspunkt (über 400°) und dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Analyse:

5.316 mg Substanz gaben 12.002 mg CO₂, 0.802 mg H₂O
 5.570 mg " " 0.339 cm³ N (706 mm, 21°).
 C₂₂H₈N₂O₈. Ber. C 61.78, H 1.88, N 6.55%.
 Gef. C 61.57, H 1.69, N 6.56%.

Das in Nitrobenzol leichter lösliche Isomere zeigt in geschlossener Kapillare den Zersetzungspunkt 346—350° und die von Seka angegebenen Löslichkeitsverhältnisse; es läßt sich aus Essigsäureanhydrid, besser noch aus wenig Nitrobenzol umkristallisieren und erscheint dabei in wohlausgebildeten Lanzetten.

Analyse:

4.785 mg Substanz gaben 10.835 mg CO₂, 0.795 mg H₂O
 5.437 mg " " 0.333 cm³ N (706 mm, 16°).
 Gef. C 61.76, H 1.86, N 6.72%.

Nicht unerwähnt bleibe, daß beide Nitrokörper im Hochvakuum (0.02—0.05 mm, ca. 300°), wie die Analyse bewies, unzersetzt sublimierbar sind, sich dabei in ihrer Farbe wohl unterscheidend; der sich höher zersetzende ist graugelb, der andere gelb gefärbt.

Diaminopentazendichinone.

Aus der großen Anzahl von Versuchen, welche durch Reduktion der Dinitrokörper mittels Natriumhydrosulfits die Gewinnung der entsprechenden Diaminokörper zum Ziele hatten, seien hier nur jene zwei angeführt, unter deren Bedingungen die besten Erfolge erreicht wurden. Gleich zuvor sei bemerkt, daß bei Nichteinhaltung der angeführten Bedingungen, so bei Überschreitung derselben, eine reduktive Veränderung des Chinonskelettes nicht zu vermeiden ist; die Ausbeuten an Rohprodukt waren gut, dessen Reinigung aber wegen erheblicher Verluste wenig zufriedenstellend. Auch konnten die Diaminokörper aus Nitrobenzol nur in feinstkristallinischem, fast schwarzvioletter Zustand erhalten werden. Ferner ist der große Überschuß an Hydrosulfit, der angewendet werden mußte (20fach molare Menge des wertbestimmten Kupensalzes), nicht erfreulich. Dies alles stellt diese Methode gegenüber der bereits eingangs erwähnten, mit Natriumsulphydrat bewirkten Reduktion in den Schatten.

I. Reduktion des schwer löslichen Dinitropentazendichinons.

(Z. P. über 400°.)

A. Mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung.

1 g Dinitrokörper wird in 250 cm³ Natronlauge (5%ig) eingetragen; in diese Suspension wird bei ca. 50° eine frisch bereitete Lösung von 12.5 g Natriumhydrosulfit in 250 cm³ Wasser eingegossen und anschließend bei 50—55° (Badtemperatur) unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff 15 Minuten am Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit ist anfangs rotviolett schillernd, wird dann bräunlich, schlägt allmählich über ein schmutziges in ein reines Grün um; nun wird am Brunnen gekühlt, mit Wasser verdünnt und anschließend über Nacht Luft durchgeblasen. Nach dem Absaugen wird mit Wasser geschlämmt, mit stark verdünnter Salzsäure eine Stunde am Wasserbad digeriert, neuerlich abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen; nach dem Trocknen im Vakuum erhält man den Aminokörper körnig schwarzviolett bei einer Ausbeute bis zu 90% der Theorie. Z. P. ober 450°.

Analyse (abzüglich 0.6% Asche):

5.795 mg Substanz gaben 15.153 mg CO₂, 1.702 mg H₂O4.600 mg " " 0.328 cm³ N (703 mm, 16°).C₂₂H₁₂N₂O₄. Ber. C 71.72, H 3.23, N 7.61%.C₂₂H₁₄N₂O₄. Ber. C 71.34, H 3.81, N 7.57%.

Gef. C 71.31, H 3.28, N 7.79%.

B. Mit Natriumsulphydrat.

1 g Dinitrokörper wird mit wenig Wasser in einer Achat- schale geschlämmt und dann mit ungefähr 200 cm³ Wasser in eine Stöpselflasche gespült; dazu werden rasch 200 cm³ einer frisch bereiteten Natriumsulphydratlösung (200 cm³ 5%iger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff sättigen, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff vertreiben und wenn nötig abfiltrieren) gebracht; es wird schnell verschlossen und ungefähr 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt dunkel färbt. Anschließend läßt man noch 18—20 Stunden stehen, verdünnt dann etwas mit Wasser, kocht einmal auf und leitet über Nacht Luft durch, zumindest aber so lange, bis die Lösung nicht mehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Nun wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, in der Achat- schale mit kaltem Wasser geschlämmt, aufgeköcht, mit stark verdünnter Salzsäure einige Zeit am Wasserbad und auch auf freier Flamme digeriert; das Schlämmen und Aufkochen wird wiederholt und nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet; zur Entfernung eventuell vorhandenen Schwefels wird mit warmem Schwefelkohlenstoff digeriert; dieser durch Äther und Alkohol entzogen und jetzt im

Vakuum bei 130—140° getrocknet. Ausbeute an violetter Aminokörper: 0.82 g (95.37% der Theorie). Schon dieses Rohprodukt ergab einwandfreie Analysenwerte (abzüglich 0.5% Asche):

5.434 mg	Substanz	gaben	14.327 mg	CO ₂ ,	1.542 mg	H ₂ O
5.005 mg	"	"	0.366 cm ³	N	(707 mm,	20°).
	C ₂₂ H ₁₂ N ₂ O ₄	(Diaminokörper).		Ber. C	71.72,	H 3.23, N 7.61%.
	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₄	(" + 2H).		Ber. C	71.34,	H 3.81, N 7.57%.
				Gef. C	71.91,	H 3.18, N 7.91%.

Der Aminokörper kristallisiert aus heißem Nitrobenzol in feinen dunkelblauvioletter Nadeln, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, beim Verdünnen rot werdend, schließlich erfolgt rotviolette Ausflockung. Sein Zersetzungspunkt liegt unscharf ober 450°.

Er läßt sich im Hochvakuum (0.02—0.05 mm) bei 300—310° sublimieren, dabei einen prachtvollen, dunkelblauvioletter, sammetartigen Beschlag bildend; unter dem Mikroskop dunkelblauviolette Nadeln.

Analyse:

2.993 mg	Substanz	gaben	7.895 mg	CO ₂ ,	0.886 mg	H ₂ O
4.980 mg	"	"	0.367 cm ³	N	(702 mm,	17.5°).
				Gef. C	71.94,	H 3.31, N 7.98%.

II. Reduktion des leicht löslichen Dinitropentazendichinons.

(Z. P. 346—350°.)

A. Mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung.

1 g Dinitrokörper wird in derselben Menge Natronlauge, wie beim anderen Isomeren angegeben, suspendiert und wie dort mit 12.5 g Natriumhydrosulfit zusammengebracht; die Reduktion wird dann bei 60° (Badtemperatur) durch 20 Minuten analog durchgeführt; die Weiterbehandlung ist dieselbe, wie oben beschrieben wurde; auch die Ausbeute war analog. Der Zersetzungspunkt liegt unter 400°.

Analyse (abzüglich 0.66% Asche):

4.961 mg	Substanz	gaben	12.952 mg	CO ₂ ,	1.597 mg	H ₂ O
6.227 mg	"	"	0.436 cm ³	N	(703 mm,	14.5°).
	C ₂₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	(Diaminokörper).		Ber. C	71.72,	H 3.23, N 7.61%.
				Gef. C	71.20,	H 3.60, N 7.69%.

B. Mit Natriumsulhydrat.

Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie beim isomeren Dinitrokörper; die Reduktionsbedingungen mußten etwas gesteigert werden. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst etwa 30 Stunden sich selbst überlassen, wobei Dunkelfärbung eintrat, dann wurde in der Schüttelmaschine eine Stunde geschüttelt, anschließend am Wasserbad unter gleichzeitigem Einleiten von

Schwefelwasserstoff bei 65—70° eine Stunde erwärmt und im Gasstrom erkalten gelassen. Wieder wurde drei Stunden geschüttelt, das Erwärmen nochmals $\frac{3}{4}$ Stunden lang wiederholt und neuerdings 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen und Durchblasen von Luft wurde analog weiterbehandelt. Aus 1 g Dinitrokörper wurden 0.8 g violetter Diaminokörper erhalten (93.04% der Theorie).

Analyse (abzüglich 0.57% Asche):

3.996 mg Substanz gaben 10.525 mg CO₂, 1.264 mg H₂O

4.538 mg " " 0.334 cm³ N (706 mm, 21°).

Gef. C 71.87, H 3.54, N 7.94%.

Die Löslichkeit dieses Aminokörpers ist um ein wenig größer als beim anderen; er löst sich schwer in heißem Chloroform, Essigester, Azeton und Eisessig, ist löslich in heißem Essigsäureanhydrid (dunkelorange), in heißem Pyridin (dunkelweinrot), in heißem Nitrobenzol (orange), in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Aus Nitrobenzol kristallisiert er in fein geschwungenen, verfilzten, dunkelrotvioletten Nadeln; in konzentrierter Schwefelsäure verhält er sich wie der ihm isomere Aminokörper. Zum Unterschied von diesem ist er in konzentrierter, kalter Salzsäure weitgehend löslich und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in weinrotvioletten Flocken aus.

Auch er läßt sich unzersetzt im Hochvakuum bei 280—290° sublimieren, bildet hiebei einen rotvioletten, sammetartigen Beschlag, der im Mikroskop dunkelrotviolette Stäbchen erkennen läßt, sich also deutlich von seinem Isomeren unterscheidet. Der Zersetzungspunkt liegt bei 389—390°.

Analyse:

3.566 mg Substanz gaben 9.399 mg CO₂, 1.073 mg H₂O

5.091 mg " " 0.369 cm³ N (706 mm, 20°).

C₂₂H₁₂N₂O₄ (Diaminokörper). Ber. C 71.72, H 3.23, N 7.61%.

Gef. C 71.88, H 3.37, N 7.84%.

Dioxypentazendichinone.

1. Diazotierung des Diaminopentazendichinons vom Z. P. über 450°.

0.5 g Diaminokörper werden in einer kalten Mischung von 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 30 cm³ Wasser weitgehend gelöst; hiezu wird in geringem Überschuß (ungefähr 6 cm³) bei Eiskühlung Tropfen für Tropfen einer Natriumnitritlösung (1 Teil Natriumnitrit in 10 Teilen Wasser) gebracht, zum wenigsten aber jedenfalls so viel, bis die Reaktion auf salpetrige Säure auch nach längerem Stehen nicht verschwindet; während der Diazotierung gehen auch die letzten Anteile noch ungelösten Aminokörpers als Diazoniumsalz in Lösung, die dabei orangegelbe Farbe zeigt. Die Diazoniumlösung wird zunächst ohne zu verdünnen längere Zeit am Wasserbad und auch am

Drahtnetz erhitzt, wobei das abdunstende Wasser ergänzt wird, während sich der Oxykörper abscheidet. Wenn das Schäumen der Flüssigkeit aufhört, wird in das 10fache Volumen Wasser gegossen und anschließend am Wasserbad, endlich am Drahtnetz gründlich verkocht; nach dem Absaugen wird mit heißem Wasser gewaschen, mit kaltem Wasser geschlämmt, aufgeköcht, mit Salzsäure stark angesäuert und so einige Zeit am Wasserbad und auf freier Flamme digeriert; das Schlämmen, Aufkochen und Waschen wird wiederholt und dann mit Alkohol und Äther schließlich vakuumgetrocknet. Die Ausbeute an alizarinartig gefärbtem Oxykörper beträgt 0.47 g (84.27% der Theorie). Er ist nur in heißem Pyridin und Nitrobenzol mit brauner Farbe löslich, daraus in drusenartigen Kristallspeichen und Nadeln kristallisierend; in den anderen Lösungsmitteln ist er nur sehr schwer oder ganz unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelroter Farbe. Im Hochvakuum kann er am besten bei 270° sublimiert werden, eine ziegelrote Substanz bildend. Sein Schmelzpunkt liegt unscharf bei 375—380°, nachdem er bei ungefähr 320° dunkel wird und unter Zersetzung teilweise sublimiert. Ist schon der ihm entsprechende Aminokörper sehr schwer verbrennbar, so ist der Oxykörper auffällig noch schwerer verbrennbar. Nur nach Durchmischung mit Kupferoxyd, wie im Bajonettrohr, und unter Zuhilfenahme eines Platinkontaktes gab der stickstofffreie Körper bei der Verbrennung brauchbare Werte.

Analyse:

3.147 mg Substanz gaben 8.195 mg CO₂, 0.913 mg H₂O
 2.133 mg " " 5.562 mg CO₂, 0.555 mg H₂O.
 C₂₂H₁₀O₆. Ber. C 71.34, H 2.72%.
 Gef. C 71.02, 71.12; H 3.24, 2.91%.

In Alkalien ist er mit rotvioletter Farbe nur sehr schwer löslich, dabei das Alkalisalz bildend. Wird er in alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit verköpft, so bildet er zunächst eine schmutzigrüne, dann bräunliche, schließlich blaugrüne Küpe, aus der sich durch Luftoxydation das blauviolette Natriumsalz ausscheidet. Die Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff war wegen der praktischen Unlöslichkeit in kaltem Pyridin undurchführbar.

2. Diazotierung des Diaminopentazendichinons vom Z. P. 389—390°.

Der Ersatz der Aminogruppen durch die Oxygruppen wurde bei diesem Körper in Übereinstimmung mit seinem oben beschriebenen Isomeren durchgeführt, die Mengenverhältnisse und die Aufarbeitung waren dieselben und sei deshalb auf das dort Gesagte verwiesen; die Ausbeute war, wohl zufallsweise, noch besser und betrug 96% der Theorie. Das erhaltene Produkt unterscheidet sich vom isomeren durch eine etwas dunklere Farbe. Zur Reinigung erwies es sich am besten, in siedendem

Nitrobenzol zu lösen, vom Ungelösten abzusaugen und hernach das Nitrobenzol mit Wasserdampf abzublasen; eine andere Möglichkeit war, den in Nitrobenzol gelösten Oxykörper durch Benzol auszufällen. Allemal wird der Oxykörper als rotbraune Substanz erhalten; die Reinigung ist aber sehr unbefriedigend und mit großen Verlusten verbunden; auch die Sublimation im Hochvakuum verläuft hier nur sehr zähe, am besten bei etwa 300°. Unter dem Mikroskop zeigt dieser Oxykörper gelbe, geschwungene und astförmig verzweigte Stäbchen. Bezüglich Löslichkeit unterscheidet er sich kaum von dem ihm isomeren. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich etwas schwerer als jener mit rotbrauner Farbe. Er schmilzt bei 304–305°, dunkelt zuvor bei ca. 270°, sich dabei teilweise zersetzend.

Analyse des stickstofffreien Oxykörpers (abzüglich 0·63% Asche):

3·153 mg Substanz gaben 8·261 mg CO₂, 0·772 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₆. Ber. C 71·34, H 2·72%.

Gef. C 71·46, H 2·74%.

Zum Schluß möge noch eine kurze tabellarische Zusammenstellung über die wichtigsten Merkmale der vorhergehend behandelten Körper Platz finden.

	Z. P.	Farbe	Kristallform	Lösung in konz. H ₂ SO ₄	Sublimation bei 0·02–0·05 mm
Nitrokörper I	ober 400°	graugelb	distelförmige Nadeln und Blättchen	hellgelb (warm)	300°
Nitrokörper II	346–350°	gelb	Lanzetten	gelb (warm)	300°
Aminokörper I	ober 450°	dunkelblau- violett	Nadeln	gelbbraun	300–310°
Aminokörper II	389–390°	dunkelrot- violett	verfilzte Nadeln	gelbbraun	280–290°
Oxykörper I	375–380°	ziegelrot	Spieße und Nadeln	dunkelrot	270°
Oxykörper II	304–305°	rotbraun	astförmige Stäbchen	braunrot	300°