

bewerkstelligt, dass man das Nitroproduct in ein zum Sieden gebrachtes Gemisch von rauchender Salzsäure und der vierfachen Menge granulirten Zinns einträgt. Das Nitroproduct wird unter Aufschäumen sehr schnell reducirt und scheidet sich in weissgrauen Flocken aus, die nach kurzer Zeit abfiltrirt und auf Porcellan getrocknet werden. Die Tetrachloranthranilsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen sehr leicht in gewöhnlichem Alkohol mit röthlicher Farbe. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen der Säure mit Wasser wird dieselbe fast farblos erhalten. Die Analyse ergab:

|    | Gefunden | Berechnet<br>für $C_6Cl_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2H$ |
|----|----------|---|
| Cl | 51.72    | 51.63 pCt.  |
| C  | 30.66    | 30.54 »   |
| H  | 0.92     | 1.09 »  |

Von den Salzen der Tetrachloranthranilsäure fallen das Calcium-, Baryum- und Kupfersalz beim Versetzen einer wässrigen Lösung von tetrachloranthranilsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Kupferacetatlösung, als in Wasser unlösliche Flocken aus.

Tetrachloranthranilsaurer Kalk,  $Ca(C_6Cl_4N H_2 \cdot CO_2)_2$ , bei  $125^\circ$  getrocknet:

|    | Gefunden | Berechnet<br>für $Ca(C_6Cl_4NH_2 \cdot CO_2)_2$ |
|----|----------|---|
| Ca | 6.50     | 6.80 pCt.                                       |

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

### 515. C. Liebermann und Otto N. Witt: Ueber Azine des Chrysochinons.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der, wie es scheint, allgemeinen Anwendbarkeit der Azin-reaction zur Bestimmung der Stellung von Diketonen und Diaminen lag es nahe, auch das Verhalten einiger höherer, meist zu den *o*-Diketonen gezählten Chinone (Chryso-, Pyren-, Pice-Chinon) vermittelst der genannten Reaction zu untersuchen.

Das Chrysochinon liefert mit grosser Leichtigkeit wohl charakterisierte Azine, wenn man es mit Orthodiaminen in essigsaurer oder, noch besser, in wässrig-alkoholischer Bisulfitlösung zusammenbringt. Das zu den Versuchen benutzte Chinon war durch wiederholte Kry-

stallisation aus Eisessig gereinigt und seine Reinheit durch die Analyse controllirt worden.

### Chrysotoluazin.

Die Darstellung dieses Körpers gelang am besten bei Anwendung der nachfolgenden Versuchsbedingungen:

Je 2.5 g Chrysochinon (1 Mol.) wurden mit 10 ccm käuflicher Bisulfitlauge im Mörser verrieben, durch Zusatz von 50 ccm siedenden Wassers und 50 ccm Alkohol in Lösung gebracht und die Lösung filtrirt.

Andererseits wurden 2 g salzsäuren Orthotolylendiamins (1 Mol.) in 20 ccm Wasser gelöst und mit 2 g essigsäuren Natrons und 5 ccm Eisessig versetzt.

Beide Lösungen wurden vermischt und auf dem Wasserbade langsam erwärmt. Die Flüssigkeit trübe sich alsbald und schied das neue Azin in reichlicher Menge aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Benzol umkristallisiert, in welchem es in der Wärme leicht, in der Kälte nur sehr wenig löslich ist.

So wurde der Körper in kleinen goldgelben, schimmernden Nadeln erhalten, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlich violetter Farbe lösen. Diese Lösung wird auf Wasserzusatz orange, mehr Wasser bewirkt eine weissliche Fällung von freiem Azin. Bei hoher Temperatur sublimirt das Azin unter theilweiser Verkohlung.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

|         | Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | Gefunden   |
|---------|---|------------|
| C       | 87.21   | 87.23 pCt. |
| H       | 4.65  | 4.97 "     |
| N       | 8.14  | — "        |
| 100.00. |   |            |

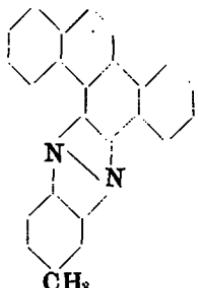
### Chrysonaphtazin.

Dieser Körper wurde aus Chrysochinon und Orthonaphthylendiamin in genau derselben Weise wie der vorige dargestellt. Er bildet ein gelbes, mikrokristallinisches, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver. Seine Schwefelsäurereaction ist bläulicher als die des Toluolderivates. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung controllirt.

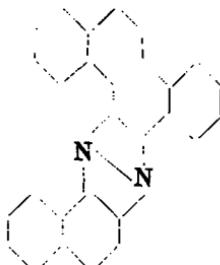
|   | Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | Gefunden  |
|---|---|-----------|
| N | 7.31  | 7.26 pCt. |

Die Existenz und die Eigenschaften dieser Verbindungen bestätigen aufs Neue die vollkommene Analogie des Chrysochinons mit dem Phenanthrenchinon bezw. der diesen Chinonen zu Grunde liegenden

Kohlenwasserstoffe. Dementsprechend wäre das Chrysochinon als Naphtylenphenyldiketon aufzufassen und den soeben beschriebenen Azinen kämen die rationellen -Formeln



und



zu, von denen sich namentlich die zweite durch die grosse Zahl der unter sich verketteten geschlossenen Ringe auszeichnet.

Im Anschluss an diese Versuche wurden auch Pyren- und Picechinon in gleicher Weise auf ihr Verhalten gegen Orthodiamine geprüft.

Das erstere lieferte keinerlei azinartige Verbindungen.

Das Picechinon war aus Braunkohlentheerpicen dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert worden. Bei der Analyse erwies es sich als ziemlich rein:

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 85.71     | 85.14 pCt. |
| H | 3.89      | 4.31 »     |

Da dieses Chinon mit Bisulfatlösung keine Doppelverbindung bildet, so wurden die auf Azinbildung abzielenden Versuche in essigsaurer Lösung vorgenommen. Dabei wurde das Chinon rasch und energisch von den Orthodiaminen angegriffen. Es gelang auch aus dem Reactionsproduct geringe Mengen von Körpern zu isolieren, welche ihren Eigenschaften nach zu den Azinen gehören. Die Hauptmenge der gebildeten Substanz aber bestand regelmässig aus theerigen Schmieren. Es war uns daher nicht möglich, aus den geringen Mengen des uns zu Gebote stehenden Chinons eine zur Reindarstellung und Analyse ausreichende Menge von Picetolu- oder Picenaphthazin darzustellen.

Es scheint somit das Picechinon zu denjenigen Chinonen zu gehören, welche, wie das  $\beta$ -Naptochinon, zwar Azine liefern, dabei aber durch sehr schlechte Ausbeuten und starke Theerbildung sich von den normalen Orthodiketonen unterscheiden.