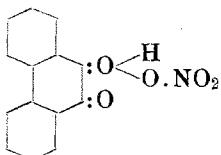


51. F. Kehrmann und M. Mattisson: Ueber ein Nitrat
des Phenanthrenchinons.

(Eingegangen am 13. Januar 1902.)

Gelegentlich des Studiums der Nitrophenanthrenchinone hat der Eine von uns vor längerer Zeit beobachtet, dass sich die Eisessiglösung des Chinons auf Zusatz von Salpetersäure schön roth färbt. Mit Rücksicht auf die Mittheilung von von Baeyer und Villiger¹⁾, welche eine Verbindung des gewöhnlichen Chinons mit Phosphorwolframsäure beschreiben, haben wir diese Beobachtung weiter verfolgt und gefunden, dass es leicht gelingt, ein schön krystallisiertes Nitrat des Phenanthrenchinons darzustellen. Man mischt gepulvertes Chinon mit soviel farbloser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4, dass ein dünner Brei entsteht, erwärmt, bis alles mit rother Farbe in Lösung gegangen ist, und lässt erkalten. Man erhält eine prächtige Krystallisation langer, glänzender Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats, welche sich aus starker Salpetersäure umkrystallisiren lassen, durch Wasser jedoch sofort zerlegt werden. Zur Analyse wurde die Verbindung über Glaswolle abgesaugt und in einem mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator einige Tage hindurch belassen. Dann wurde die rasch zwischen zwei Uhrgläsern abgewogene Substanz mit Wasser zersetzt, das abfiltrirte und bei 100° getrocknete Chinon gewogen, das Filtrat genau mit verdünnter Kalilauge neutralisiert und als Kalumnitrat bestimmt. Die Analysen, welche wegen der grossen Hygroscopicität des Salzes und der Schwierigkeit, das Trocknen über Schwefelsäure im richtigen Moment zu unterbrechen, nur annähernde Resultate geben konnten, lassen darüber keinen Zweifel, dass ein Mononitrat von der wahrscheinlichen Formel



vorliegt.

$C_{14}H_8O_2 \cdot HNO_3$. Ber. Chinon 76.75, Salpetersäure 23.25.
Gef. " 77.70, " 21.93, 22.79.

Weniger leicht lässt sich ein Sulfat desselben Chinons in rothen Nadeln erhalten. Wenn man die Farbreactionen des Phenanthrenchinons betrachtet, kommt man zum Schluss, dass dasselbe zwei Reihen von Salzen bildet. Die Lösung in englischer Schwefelsäure

¹⁾ Diese Berichte 34, 2697 [1901].

ist gelblich-grün gefärbt und enthält offenbar ein Salz, an dessen Bildung beide Sauerstoffatome betheiligt sind. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so wird die Lösung schön gelblich-roth, und das dem rothen Nitrat entsprechende Sulfat, welches viel löslicher ist als dieses, krystallisiert bisweilen in langen, rothen Nadeln. Verdünnt man noch weiter mit Wasser, so tritt schliesslich vollkommene Hydrolyse unter völliger Ausfällung des Chinons ein.

Noch schöner als bei dem Phenanthrenchinon lässt sich die Existenz von zwei charakteristisch gefärbten Salzreihen bei dem Chrysochinon zeigen. Die Lösung dieses Körpers in englischer Schwefelsäure ist prachtvoll violetstichig blau (zweisäuriges Salz). Verdünnt man nun vorsichtig mit Wasser, so tritt ein Moment ein, wo die Lösung eine chocoladenbraune Farbe annimmt und, bei richtig gewählter Concentration, zu einem Brei feiner, dunkelbrauner Nadelchen (einsäuriges Salz) erstarrt. Durch viel Wasser werden diese dann in freie Säure und hell ziegelrothes Chinon zerlegt.

Da die Orthochinone die Prototype einer grossen Anzahl von Farbstoffen sind, so bieten ihre Salze ein specielles Interesse, und werden wir daher in der angedeuteten Richtung weitere Versuche anstellen.

Genf, 10. Januar 1902. Chemisches Universitätslaboratorium.

**52. Heinrich Biltz und Thankmar Arnd:
Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil.**

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

Vor Kurzem veröffentlichte Posner¹⁾ in diesen Berichten eine Untersuchung über die Einwirkung von Semicarbazid auf Diketone, zu der ein Schüler, Hr. Fackelmann, den experimentellen Theil geliefert hatte. Wir sehen uns genöthigt, den Angaben des experimentellen Theiles entgegen zu treten, insoweit sie die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil betreffen.

Hr. Fackelmann fand, dass beide Körper bei Zimmertemperatur nicht zur Einwirkung auf einander zu bringen sind. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit einem Mol.-Gew. Semicarbazidechlorhydrat und Natronlauge auf 60° erhielt er ein gelbes Benzilmonosemicarbazon vom Schmp. 164—165°; beim Kochen mit zwei Mol.-Gew. Semicarbazid aber statt des erwarteten Benzildisemicarbazons ein zweites Benzilmonosemicarbazon vom Schmp. 211°.

¹⁾ Tb. Posner, diese Berichte 34, 3973 [1901]. Paul Fackelmann, Dissertation, Greifswald 1901.