

265. Fritz Ullmann und Rudolf Maag: Ueber Chinaeridon.

[Vorläufige Mittheilung.]

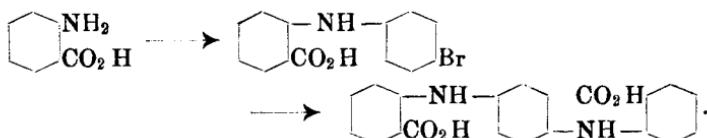
(8. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.)

[Aus dem techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1906; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

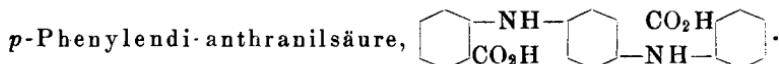
Condensirt man *o*-Chlorbenzoësäure mit *p*-Phenylendiamin bei Gegenwart von Spuren von Kupfer, so bleibt die Reaction bei der Bildung von *p*-Aminodiphenylaminicarbonsäure¹⁾ stehen, und es gelingt nicht, diese Säure mit einem zweiten Molekül *o*-Chlorbenzoësäure in Reaction zu bringen, behufs Gewinnung der *p*-Phenylendianthranilsäure.

Verhältnissmässig gut lässt sich aber diese Säure durch Condensation von *p*-Dibrombenzol mit Anthranilsäure unter Zuhülfenahme von Kupfersalzen als Katalysator darstellen²⁾:



Als Zwischenproduct bildet sich Bromphenylantranilsäure.

Durch Behandeln der *p*-Phenylendiantranilsäure mit Schwefelsäure bildet sich das Chinacridon. Durch Reduction konnte daraus Chinhydroacridin gewonnen werden, das intensiv roth gefärbt ist und blaue Salze bildet. Oxydirt man es, so entsteht das gelbe Chinacridin, das wahrscheinlich die Muttersubstanz des vor einiger Zeit beschriebenen Tetranitrodiphenylchinacridins³⁾ ist. Das Chinacridin ist isomer mit dem von St. von Niementowski⁴⁾ dargestellten Product.



Wir haben eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung vorstehender Säure ausfindig zu machen. Es zeigte sich, dass auch bei Verwendung von überschüssiger Anthranilsäure immer ein gewisser Theil der *p*-Bromphenylantranilsäure unangegriffen bleibt, und dass bei zu hoher Einwir-

¹⁾ Die diesbez. Versuche wurden von Hrn. G. Rasetti ausgeführt und werden an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt. F. Ullmann.

²⁾ Vergl. die Anmeldung G. 20978 I. Goldberg und F. Ullmann: Verfahren zur Darstellung von Arylantranilsäuren.

³⁾ F. Ullmann und J. Broido, diese Berichte 39, 367 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 76 [1896].

kungstemperatur die bereits gebildete *p*-Phenylendiantranilsäure sich theilweise unter Abspaltung von Kohlensäure in Diphenyl-*p*-phenylen-diamin zersetzt.

9 g Antranilsäure, 7.7 g *p*-Dibrombenzol, 9 g Kaliumcarbonat, 0.3 g Kupferchlorür, 0.2 g Naturkupfer C und 15 ccm Amylalkohol werden während $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss im Oelbade auf $140-150^{\circ}$ erhitzt. Die Masse wird hierbei flüssig, färbt sich allmählich braun, und es scheiden sich grosse Mengen von Bromkalium aus. Nach beendigter Umsetzung wird mit Wasser verdünnt, der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen und aus der filtrirten¹⁾, braunen Lösung die gebildeten Säuren mittels Salzsäure in der Siedehitze als schwach grün gefärbte Masse abgeschieden,filtrirt, gewaschen und getrocknet (9.8 g).

Behufs Trennung der *p*-Phenylendiantranilsäure von der *p*-Bromphenylanthranilsäure wird das Gemisch mit siedendem Alkohol übergossen, durch Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak in Lösung gebracht und in der Kochhitze mit Essigsäure versetzt. Hierbei scheidet sich die Phenylendiantranilsäure in Form von Krystallblättchen aus, die durch einen Farbstoff etwas grün gefärbt sind, während die Bromphenylanthranilsäure in Lösung bleibt. Man saugt die ausgeschiedene Säure (5.7 g) heiss ab und wäscht mit Alkohol aus. Das alkoholische Filtrat wird concentrirt, und die *p*-Bromphenyl-antranilsäure durch vorsichtigen Zusatz von Wasser abgeschieden (3.8 g).

Durch weitere Condensation der so gewonnenen Bromphenylanthranilsäure mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Pottasche, Kupferchlorür und Amylalkohol kann noch eine gewisse Menge *p*-Phenylendiantranilsäure gewonnen werden.

Die *p*-Phenylendiantranilsäure wurde für die Analyse aus Pyridin umkrystallisiert und in Form von derben, silberglänzenden, schwach grünstichigen Blättchen erhalten, die sich bei 276° dunkel färben und bei 286° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Ligroin so gut wie unlöslich, in siedendem Anilin und Nitrobenzol mässig löslich und werden leicht von Pyridin in der Siedehitze mit grüner Farbe aufgenommen. Englische Schwefelsäure wird rothviolett gefärbt; setzt man etwas Salpeter oder Kalumbichromat hinzu, so wird die Lösung kirschrot.

0.1565 g Sbst.: 0.3962 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 770 mm).

¹⁾ Bei zu hoher Einwirkungstemperatur hinterbleibt das Diphenyl-*p*-phenylen-diamin als braune Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° schmilzt und alle Eigenschaften des nach anderen Methoden dargestellten Productes besitzt.

0.0715 g Sbst.: 6.5 ccm N (25°, 766 mm).

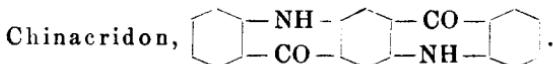
C₁₈H₁₆N₂. Ber. N 10.77. Gef. N 10.34.

$C_{20}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 68.97, H 4.59, N 8.05.
Gef. » 69.04, » 4.78, » 7.80

Die Bromphenyl-anthraniſäure wird zweckmäſsig durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin gereinigt und so in Form von gelben, sternförmig gruppirten Nadeln gewonnen, die bei 182° schmelzen. Sie werden gut in der Wärme von Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig gelöst. Ligroin und Wasser nimmt sie nicht auf. Schwefelsäure löst mit schwach blauer Farbe, die beim Erhitzen in gelbgrün umschlägt unter gleichzeitiger, stark blaugrüner Fluorescenz (Acridonbildung).

0.1616 g Sbst.: 6.8 ccm N (21° , 765 mm).

$C_{13}H_{10}O_2NBr$. Ber. N 4.79. Gef. N 4.83.



Von den verschiedenen Verfahren, die wir versucht haben, um die Phenylendianthraniſäure in Chinacridon¹⁾ überzuführen, ergab das folgende die besten Resultate:

Erwärm̄t man die Lösung von 17 g Phenylendianthraniſäure in 340 ccm concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade auf $98-100^{\circ}$, so wird die anfangs violette Lösung erst roth, dann braun, und es tritt grüne Fluorescenz auf. Nach 20 Minuten wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das in gelben Flocken ausgeschiedene Condensationsproduct filtrirt, mit Wasser nochmals aufgekocht und nach dem Absaugen bis zur neutralen Reaction zuerst mit Wasser und dann mit etwas Alkohol gewaschen. Der Rückstand wird nun direct mit ca. 270 ccm Alkohol aufgekocht und in der Siedehitze mit ca. 9 ccm 33-procentiger Kalilauge versetzt, wobei völlige Lösung eintrat. Verdünnt man nun die dunkelbraune Flüssigkeit in der Siedehitze vorsichtig mit kochendem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Chinacridon in gelben Nadeln (10 g) aus, die sich leicht filtriren lassen.

0.1371 g Sbst.: 0.3837 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 7.2 ccm N (19° , 763 mm).

$C_{20}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 76.92, H 3.84, N 8.97.
Gef. » 76.33, » 4.08, » 8.82.

Das Chinacridon bildet gelbe, glänzende Nadeln, die bei 394° (uncorr.) schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure sehr leicht mit gelber

¹⁾ Die symmetrische Structur ist nicht bewiesen, dem Chinacridon kann auch die asymmetrische Formel zukommen. Die Versuche, um die Frage zu entscheiden, sind im Gange.

Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz gelöst werden. Fügt man zu dieser Lösung einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird sie dunkler, und die Fluorescenz verschwindet. Verdünnte Essigsäure und Eisessig nehmen bei gewöhnlicher Temperatur wenig, reichliche Mengen in der Siedehitze auf. Kochender Alkohol löst wenig, auf Zusatz von starker Lauge findet sofort Lösung statt, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe und schwache blaugrüne Fluorescenz annimmt. Chloroform, Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze sehr schwer, Anilin dagegen leicht auf.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**266. L. Vanino und F. Hartl: Ueber die Bildung
colloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Oele.**

[Mittheilung aus dem Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. April 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gezeigt, dass Alkohol ein ausgezeichneter Colloidator ist. Wir haben nun auch gefunden, dass mehrere ätherische Oele sich zur Herstellung von Goldhydrosolen in vorzüglicher Weise eignen. Unter verschiedenen Bedingungen gelingt es, aus den gelben Goldchloridlösungen farbige Hydrosole herzustellen, und wir gestatten uns, hier einige Beispiele anzuführen.

Terpentinöl, mit Goldlösungen schwach erwärmt, führt zu rothen, violetten, bzw. rosafarbenen Lösungen. Nimmt man z. B. 250 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und eine Goldchloridlösung, welche 0.00905 g Gold enthält, so entsteht eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, bei 0.0045 g eine rothviolette, bei 0.0027 g eine grünblaue. Diese Versuche wurden in der Wärme ausgeführt, aber auch in der Kälte erhält man ähnliche Resultate. Bei 500 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0.0181 g Gold entsteht in der Kälte eine schwache Blaufärbung, bei 0.00905 g eine grünblaue, bei 0.00543 g eine hellblaue Farbe. In beiden Fällen besitzen die Flüssigkeiten Oberflächenschimmer. Weit schönere Farbeneffecte lassen sich aber mit grösseren Wassermengen erzielen. Bei 3 L Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0.0181 g Gold erhält man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit, die in der Wärme eine dunkelviolette Farbe annimmt; 0.00905 g Gold