

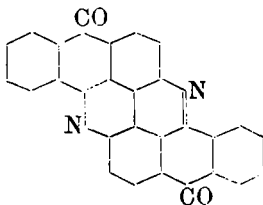
niumsalze sich von sehr starken, den Acridolen isomeren farbigen Basen ableiten, die ihrer Natur nach den quaternären Ammoniumbasen verwandt, also Stickstoffbasen sein müssen, und sich nur sehr leicht zu den Carbinolen (den Pseudobasen) isomerisieren. Solange diese grundlegende Tatsache von Gomberg nicht berücksichtigt und diese Isomerisation mit Hilfe der Carboniumtheorie nur durch Annahme wasserlöslicher, nicht hydrolytisch, sondern elektrolytisch gespaltenen Carboniumsalze und sogar stark basischer alkaliähnlicher Carboniumhydrate erklärt werden kann — was meines Erachtens nicht möglich ist —, so lange wird man an der alten wohlbegründeten Auffassung festhalten müssen, daß die Salze und die primären Basen der Acridinreihe echte Ammoniumsalze und echte Ammoniumbasen sind.

48. K. Holdermann und R. Scholl: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. XII¹⁾. Über die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Flavanthren, nebst Anmerkungen über die Elementaranalyse kohlenstoffreicher, schwer verbrennlicher Körper.

[Aus dem Chemischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Zur weiteren Charakterisierung des von R. Bohn entdeckten Flavanthrens, dessen Konstitution nach der von Scholl und Mansfeld ausgeführten Synthese²⁾ durch die Formel



wiederzugeben ist, haben wir schon vor längerer Zeit die folgenden kurzen Versuche ausgeführt, deren Wiedergabe sich aus äußeren Gründen bis heute verzögert hat.

¹⁾ XI. Mitteilung: diese Berichte **41**, 2534 [1908].

²⁾ Diese Berichte **40**, 1691 [1907].

1. Dinitro-dinitroso-dioxy-flavanthren.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nimmt Flavanthren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung als Nitrat in orangegelbe Lösung, wirkt aber selbst bei Siedehitze nur langsam, nitrierend und unter Entwicklung brauner Dämpfe, darauf ein. Wesentlich rascher erfolgt die Einwirkung bei Verwendung einer siedenden Mischung von Salpetersäure (1.52) und konzentrierter Schwefelsäure.

30 g Flavanthren wurden mit 300 g Salpetersäure (1.52) und 120 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stunde beginnt in der klaren Lösung die Ausscheidung eines gelben Krystallpulvers, dessen Menge sich nach achtstündigem Kochen anscheinend nicht mehr vermehrt, während die Entwicklung brauner Dämpfe langsam weiter geht. In der nach achtstündigem Kochen erhaltenen Reaktionsflüssigkeit sind mindestens 3 sich durch verschiedene Zahl der Nitro-, Nitroso- und Hydroxylgruppen von einander unterscheidende Körper enthalten. Wir haben uns nur mit dem in konzentrierter Salpetersäure am schwersten löslichen und daher leicht rein zu gewinnenden Anteile befaßt.

Man kann sich zur Gewinnung desselben entweder des aus der erkalteten Nitrierflüssigkeit ausgeschiedenen Anteiles allein bedienen und diesen zur Entfernung der leichter löslichen Beimengungen noch einige Zeit mit kalter konzentrierter Salpetersäure (1.52) digerieren, oder man rührt, wie wir es im Folgenden getan, die Nitrierflüssigkeit samt Niederschlag in 1 l Wasser ein, saugt vom orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht diesen gut mit Wasser aus, trocknet bei 100° und schüttelt nun mit 10 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 etwa 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur. Die Mutterlauge wird durch ein Asbestfilter abgesaugt¹⁾, der Rückstand mit wenig Salpetersäure (1.52), dann mit Eisessig und Äther ausgewaschen, zur Entfernung hartnäckig anhaftender Salpetersäure mit verdünnter essigsaurer Natriumacetatlösung aufgeköcht, von der Flüssigkeit getrennt, mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Verbindung bildet ein gelbes, lockeres, aus mikrokristallinischen, unregelmäßig geformten Blättchen bestehendes, beim Reiben

¹⁾ Aus den im Filtrate befindlichen, leichter löslichen Anteilen kann der kohlenstoffreichere (gef. C 59.1, H 1.72) durch Eisessig als orangerotes Pulver ausgefällt werden, während der kohlenstoffärmere (gef. C 54.3, H 1.61) in Lösung bleibt und aus dem neuen Filtrate bei Zusatz von Wasser als hellgelber Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser läßt sich durch siedendes Aceton weiter zerlegen. Der in Aceton lösliche Anteil war zugleich der kohlenstoffärmste (gef. C 52.0, H 1.7).

stark elektrisch werdendes Pulver. Ausbeute $\frac{1}{6}$ vom angewandten Rohprodukte. Bei der Elementaranalyse wurden nur bei Einhaltung bestimmter, in der Anmerkung ¹⁾ mitgeteilter Vorsichtsmaßregeln brauchbare Werte erhalten.

0.1602 g Sbst.: 0.3341 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.1877 g Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 757 mm).

C₂₈H₈O₁₀N₆. Ber. C 57.14, H 1.36, N 14.28.

Gef. » 56.88, » 1.59, » 14.05.

Die Verbindung ist unlöslich in den gebräuchlichen tiefsiedenden Mitteln, sehr schwer in siedendem reinem Nitrobenzol und krystallisiert daraus beim Erkalten. Sehr schwer löst sie sich auch in siedender Salpetersäure (1.52) mit orangegelber, sowie in konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Im Laufe der Untersuchungen über Flavanthren und andere hochmolekulare Ringgebilde der Anthracenreihe, sowie deren Abkömmlinge haben sich bei der Elementaranalyse wiederholt Schwierigkeiten ergeben, indem nach dem gewöhnlichen Verfahren bis zu 2% an Kohlenstoff und bis zu 3% an Stickstoff zu wenig gefunden wurden (vergl. auch diese Berichte 37, 4438 [1904]). Die Ursache dieses Übelstandes wurde darin erkannt, daß in beiden Fällen Substanz in angrenzende Zonen des Kupferoxyds hinein destillierte und dort z. T. an der Oberfläche, z. T. in den feinen Poren des Kupferoxyds zersetzt wurde, so zwar, daß auch nach völliger Reduktion des Kupferoxyds in einer bestimmten Zone noch ein beträchtlicher Überschuß an abgeschiedenem Kohlenstoff vorhanden war. Dieser Kohlenstoff bleibt bei den Verbrennungen, soweit er in den Poren des Kupfers bzw. Kupferoxyds abgelagert ist, selbst bei stundenlanger starker Glut im Sauerstoffstrome unverbrannt. Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung bleibt er seiner ganzen Menge nach unverbrannt und führt entsprechend seinem Stickstoffgehalte zu mehr oder weniger fehlerhaften Analysenwerten.

Was die Verbrennungen anlangt, so verschwinden die genannten Schwierigkeiten bei Einhaltung des Dennstedtschen Ganges der Elementaranalyse (M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. 2. Auflage Hamburg 1906). Diese Methode liefert ganz fehlerfreie Resultate. Da aber der allgemeinen Einführung dieses Analysenganges in Unterrichtslaboratorien gewisse Bedenken entgegenstehen, ist es nicht bedeutungslos, daß man, wie auf eine Anregung des Hrn. Dr. R. Weitzenböck hin festgestellt wurde, auch nach dem alten Verfahren ohne die geringste Schwierigkeit zu fehlerfreien Werten gelangt, wenn man zwischen Schiffchen und Kupferoxyd — beiderseits unmittelbar angrenzend — einen Dennstedtschen Kontaktstern aus Platin (l. c. S. 19) einschaltet und diesen von Anfang an auf deutliche Rotglut erhitzt. Dann gelangt entweder überhaupt keine Substanz in das Kupferoxyd, oder ihre Menge bleibt so gering, daß das Kupferoxyd vollkommen ausreicht, sie sofort zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen.

Was die volumetrische Stickstoffbestimmung betrifft, so hat sich ergeben, daß der Stickstoff in den angezogenen Fällen nur dadurch völlig ausgetrieben

säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rötlicher Farbe und schwach gelbroter Fluorescenz.

Durch siedende verdünnte Alkalilauge schwer angreifbar, gibt sie beim Kochen mit 25-prozentiger oder Erwärmen mit 50-prozentiger Kalilauge leicht ein schwarzes Kaliumsalz. In siedendem Pyridin oder Chinolin löst sie sich, wohl unter Salzbildung, schwer mit grüner Farbe, die nach kurzem Kochen mit einigen Tropfen Benzoylchlorid — offenbar infolge von Benzoylierung — in olivbraun umschlägt. Durch wäßrige schweflige Säure wird die Verbindung auch bei Siedehitze nicht verändert, im Gegensatz zu dem nicht mit Salpetersäure extrahierten Rohprodukte, das durch schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort olivgrün, beim Erhitzen

werden kann, daß man für eine vollständige Verbrennung der in das teilweise reduzierte Kupferoxyd eingebetteten stickstoffhaltigen Kohle Sorge trägt. Das kann wiederum nach Dennstedt (M. Dennstedt, Entwicklung der organ. Elementaranalyse. Stuttgart 1899) geschehen, indem man den Stickstoff in der gleichen Probe mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Da aber diese Methode wegen der großen Menge sich beimengenden Sauerstoffs recht umständlich ist, habe ich folgenden Weg eingeschlagen, der auch nach dem alten Verfahren in allen Fällen zu guten Resultaten führte.

Es wurde etwa 1 g Kaliumchlorat in einem Porzellanschiffchen in das vordere, dem Hauptrohre zugewandte Ende des seitlichen, den Magnesit oder das Bicarbonat enthaltenden Rohres gebracht. Sobald die Stickstoff-Entwicklung nach dem gewöhnlichen Verfahren beendet war, wurde, stets bei starker Glut des Hauptrohres, die Kohlendioxyd-Entwicklung abgestellt, die Flamme unter dem Kaliumchlorat entzündet und die Sauerstoff-Entwicklung so lange fortgesetzt, bis sich ein Überschuß des Gases an der beginnenden Schwärzung der Kupferspirale im vordersten Teile des Hauptrohres zu erkennen gab. Der Stickstoffrest wurde dann durch Neubeleben des Kohlendioxydstroms ins Azotometer übergetrieben. Wie die Prüfung mit alkalischem Pyrogallol ergab, gelangt unter diesen Bedingungen keine nachweisbare Menge Sauerstoff ins Azotometer. Auch lieferten Kontrollbestimmungen mit bekannten Substanzen normale Werte.

Über die Beseitigung solcher Schwierigkeiten bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Nach H. Meyers »Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen«, 2. Aufl., S. 187 [1909] verbrennt man solche Substanzen mit Bleichromat oder einer Mischung von Kupferoxyd mit Bleichromat oder Quecksilberoxyd oder arseniger Säure. Vor diesem Verfahren hat das hier benutzte den Vorteil, daß man beim Verbrennen im beiderseits offenen Rohre an der gewöhnlich benutzten Füllung mit Kupferoxyd nicht das geringste zu ändern braucht und das Kupferoxyd durch keine fremden Beimengungen verunreinigt.

Scholl.

dunkelgrün wird, auch an der Sonne rasch vergrünt, also offenbar sehr empfindliche chinoide Gruppen enthält.

Durch Behandeln mit heißer alkalischer Hydrosulfitlösung wird die feingepulverte Substanz leicht unter Bildung der blauen Küpe des Tetramidodioxyflavanthrens (siehe unten) reduziert.

Wie sich aus dem Vergleiche der empirischen Formel $C_{23}H_8O_{10}N_6$ mit den angeführten Eigenschaften der Verbindung, insbesondere auch aus der Betrachtung ihrer im Folgenden kurz beschriebenen Reduktionsprodukte und sonstigen Derivate ergibt, ist sie als Dinitro-dinitroso-dioxy-flavanthren zu betrachten. Über die Stellung der einzelnen Gruppen läßt sich nur soviel aussagen, daß sich die Nitrogruppen wahrscheinlich in den α -Stellungen des Anthrachinonkernes befinden¹⁾, wodurch die Leichtigkeit, mit der sie durch Arylidogruppen ersetzt werden, eine Erklärung fände.

Tetramido-dioxy-flavanthren.

2 g Dinitrodinitrosodioxyflavanthren wurden mit 300 ccm verdünnter Schwefelammoniumlösung und 100 ccm verdünnten Ammoniaks 6 Stunden an der Turbine im siedenden Wasserbade erhitzt, unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers. Der mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschene, eine indigoähnliche, kupferglänzende Masse bildende Niederschlag wurde durch mehrstündiges Schütteln mit 70 ccm konzentrierter Schwefelsäure zum größten Teil in Lösung gebracht, die Lösung filtriert und das Reduktionsprodukt durch Eingießen des Filtrats in Eiswasser in reiner Form wieder ausgefällt. Zur Entfernung salzartig gebundener Schwefelsäure wurde einige Minuten mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, dann getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1480 g Sbst.: 0.3659 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1965 g Sbst.: 29.0 ccm N (23°, 724 mm).

$C_{23}H_{16}O_4N_6$. Ber. C 67.20, H 3.20, N 16.81.

Gef. » 67.42, » 3.21, » 16.21.

Die Verbindung löst sich auch in hochsiedenden Mitteln äußerst schwer. Beim Erwärmen mit alkalischer Hydrosulfitlösung liefert sie eine dunkelblaue Küpe wie Flavanthren, deren Ausfärbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft in schwarzblau übergehen und dann durch verdünnte Salzsäure grün (Chlorhydrat), beim darauffolgenden Auswässern wieder schwarzblau werden (Dissoziation). Durch kurzes Erhitzen der gefärbten Baumwolle mit Bromwasser wird die Färbung reinschwarz und nun durch Säuren nicht mehr verändert.

¹⁾ Vergl. D. R. P. 106227; Kaufler, diese Berichte 37, 65 [1904].

Dianilido-dinitroso-dioxy-flavanthren.

Bildet sich durch zweistündiges Kochen von Dinitrodinitrosodioxy-flavanthren mit 20 Tln. Anilin. Es entsteht eine grüne Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei grüner Nadeln erstarrt. Durch Umkrystallisieren, zuerst aus etwa 250 Tln. siedendem Nitrobenzol, dann aus 150 Tln. siedendem Anilin, erhält man eine aus büschelförmig zusammengewachsenen, grünen Nadeln bestehende, verfilzte Masse. Die Verbindung löst sich rotbraun in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1591 g Sbst.: 0.4164 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 721 mm).

C₄₀H₂₀O₆N₆. Ber. C 70.59, H 2.94, N 12.35.
Gef. » 71.38, » 3.26, » 11.83.

Sie gibt mit alkalischer Hydrosulfidlösung erwärmt nur schwer eine hellblaue Küpe, deren Färbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft ihren blauen Ton behalten, also nicht mehr die Ausgangssubstanz, sondern offenbar deren Reduktionsprodukt, das Dianilido-diamido-dioxy-flavanthren, enthalten. Durch verdünnte Salzsäure wird die Färbung grün, durch Essigsäure nicht verändert.

Tetratoluido-dinitroso-flavanthren (?)

2.6 g Dinitrodinitrosodioxyflavanthren wurden mit 50 g *p*-Toluidin unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es entsteht auch hier alsbald eine grüne Lösung, deren Farbe allmählich, unter zunehmender Abscheidung von Krystallen, nach blau umschlägt. Nach 16-stündigem Sieden wurde heiß abgesaugt und der Rückstand aus 200 Tln. siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert: blauschwarzes, beim Zerreiben Kupferglanz annehmendes Krystallpulver, unlöslich in heißer alkalischer Hydrosulfidlösung.

0.1344 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 749 mm).

C₅₆H₃₈O₄N₈. Ber. C 75.85, H 4.29, N 12.64.
Gef. » 76.46, » 4.36, » 12.96.

Durch nochmaliges 8-stündiges Behandeln mit siedendem *p*-Toluidin wurde die Verbindung, wie sich aus erneuten Analysen ergab, nicht weiter verändert.

Graz, Januar 1910.