

5. R. Anschuetz und G. Schultz: Ueber Phenanthrenchinon.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 29. December 1876; verl. in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Behandlung des Rohmaterials. Die fraktionirte Destillation grösserer Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus gläsernen Fraktionskolben mit Thermometer ist eine höchst mühevoll und zeitraubende Arbeit. Wir umgingen daher die Anwendung des Thermometers und verfahren in folgender Weise. Die uns zur Verfügung stehenden Theerrückstände, deren Eigenschaften wir in einer früheren Mittheilung¹⁾ angaben, wurden zunächst durch Erwärmen in eisernen glasirten Schalen von Wasser befreit. Nach dem Erkalten konnten die braunen krystallinisch erstarrten Kuchen leicht herausgelöst werden. Zur Verarbeitung auf Phenanthrenchinon verwenden wir die von 310—335° (Thermometerfaden nicht ganz im Dampf) übergehenden Antheile.

Nachdem wir nun in einer Probe ermittelt, dass der vierte Theil des, wie oben angegeben, getrockneten Rohmaterials unter 310°, die Hälfte zwischen 310—335° übergang, destillirten wir abgewogene Mengen desselben aus Glasretorten in glasirte eiserne Gefässe. Letztere standen auf der einen Schale einer Waage, deren andere mit den Gewichten für das eiserne Gefäss und die betreffende Fraktion belastet war. Sobald die Waage ins Gleichgewicht kam, wurde die Destillation unterbrochen. Verfährt man auf diese Art, so erfordert die Operation nur geringe Aufmerksamkeit und wird rasch zu Ende geführt. Um von den Theerrückständen nicht belästigt zu werden, bedeckt man die Vorlage und die Waagschale mit Fließpapier.

Darstellung reinen Phenanthrens. Da das Anthracen leichter von Oxydationsmitteln angegriffen wird als das Phenanthren, so suchten wir die Darstellung reinen Phenanthrens durch fraktionirte Oxydation zu erreichen. Indem wir die Hälfte der von Fittig und Ostermayer angegebenen Oxydationsmischung anwendeten, erhielten wir in der That ein Produkt, aus dem sich mit Aether ein Kohlenwasserstoff ausziehen liess, der sich als fast reines Phenanthren erwies. Jedoch gab er bei weiterer Oxydation noch Spuren von Anthrachinon. Dieses Resultat ist jedoch begreiflich, da wir die Operation in Schalen vorgenommen hatten, wobei sich ein Theil der Substanz leicht der Oxydation entziehen konnte. Auf obige Weise in den Besitz grösserer Mengen fast reinen Phenanthrens gekommen, gedenken wir die Phenantrencarbonsäure darzustellen und näher zu untersuchen.

Darstellung des Phenantrenchinons. Zur Oxydation der bei 310—335° siedenden Kohlenwasserstoffe bedienten wir uns der

¹⁾ Diese Ber. IX, 1401.

von Fittig und Ostermayer gebrauchten Oxydationsmischung, eines Gemenges von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Nur sahen wir uns genöthigt, das Verhältniss der Mischung zu den Kohlenwasserstoffen um die Hälfte zu vergrössern, da wir die Reaction in grossen Schalen vor sich gehen liessen. Trotzdem entzog sich auch bei unserer Methode ein Theil des Kohlenwasserstoffs der Oxydation. Wir verfahren in folgender Weise. In eine grosse, mehrere Liter Flüssigkeit fassende Porzellanschale, welche auf freiem Feuer stand, wurde $\frac{1}{2}$ Liter conc. Schwefelsäure, verdünnt mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser, mit 300 Grm. Kaliumbichromat erwärmt und dazu 100 Grm. der zu oxydirenden Kohlenwasserstoffe gegeben. Die Kohlenwasserstoffe geräthen bald ins Schmelzen und es tritt eine heftige Reaction ein. Um das Ueberschäumen zu verhüten, löscht man während des Verlaufs derselben die Flamme aus. Sobald die Einwirkung ruhiger von statten geht, unterstützt man dieselbe durch gelindes Erwärmen, trägt nach und nach unter häufigem Umrühren noch 300 Grm. Kaliumbichromat ein und hält die Flüssigkeit einige Zeit in ruhigem Kochen. Das Oxydationsprodukt ist allmählig aus dem schaumigen in einen krümeligen Zustand übergegangen. Man lässt kalt werden, fügt Wasser zu, filtrirt durch Leinwandfilter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abläuft. Das Oxydationsprodukt, eine hellgelbe, bröcklige Masse, wird an einem warmen Orte zum Trocknen ausgebreitet. Es enthält folgende Körper:

- 1) Unangegriffenen Kohlenwasserstoff,
- 2) Anthrachinon,
- 3) Phenanthrenchinon,
- 4) Diphensäure,
- 5) Einen in kohlensauren Alkalien löslichen harzigen Körper, welcher sich unzersetzt destilliren lässt. Wir haben denselben noch nicht näher untersuchen können.

Die Diphensäure und das besagte Harz bilden nun mit Chrom unlösliche Verbindungen, welche bei der ferneren Reinigung sehr hinderlich sind, da sie Phenanthrenchinon einhüllen und der Einwirkung der Lösungsmittel entziehen. Wir konnten leicht eine Zersetzung dieser Verbindungen durch conc. Schwefelsäure bewirken. Zu diesem Behufe wird das getrocknete und feingeriebene Oxydationsprodukt in conc. Schwefelsäure eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen wird die dunkle zähflüssige Masse mit Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Aus dem grünen, alles Chrom enthaltenden Filtrat krystallisirt beim Erkalten etwas Diphensäure neben geringen Mengen von Phenanthrenchinon. Beide sind leicht durch Alkalien zu trennen. Der Rückstand wird zunächst mit kohlensaurem Natrium behandelt um den Rest der Diphensäure und das oben angeführte Harz zu entfernen und dann mit Aether oder kaltem Theeröl von dem unver-

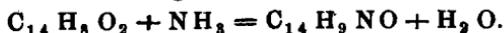
änderten Kohlenwasserstoff befreit. Man erhält so ein Gemenge von Phenanthrenchinon und Anthrachinon, aus dem man das erstere durch eine möglichst concentrirte heisse Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium auszieht. Aus dem Filtrate kann man das Phenanthrenchinon durch Salzsäure und Eisenchlorid ausfällen, doch ist diese Vorschrift bei Anwendung grösserer Mengen wenig empfehlenswerth, weil leicht harzige Produkte entstehen, aus denen man nur schwer bei neuer Oxydation Phenanthrenchinon wieder erhält. Sehr leicht kommt man jedoch zum Ziele, wenn man die Lösung des Phenanthrenchinons in saurem schwefligsaurem Natrium in eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure giesst. Man erhält so einen hellgelben Niederschlag von reinem Phenanthrenchinon, den man trocknet, und aus Alkohol oder Theerölen umkrystallisirt.

Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon in der Hitze mit Ammoniak, so krystallisiren beim Erkalten lange, gelbe, biegsame Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_{14}H_9NO$ führt.

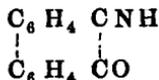
- 1) 0.2218 Grm. Substanz gaben 0.6602 CO_2 und 0.0937 H_2O ,
- 2) 0.1915 - - - 0.5772 CO_2 - 0.0853 H_2O ,
- 3) 0.1887 - - - 0.5586 CO_2 - 0.0760 H_2O ,
- 4) 0.0922 - - - nach dem Zersetzen mit HCl
0.0944 pCt. $PtCl_4 + 2NH_4Cl$.

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C_{14}	168	81.15	81.17	80.67	80.73	—
H_9	9	4.34	4.69	4.85	4.47	—
O	12	7.72	—	—	—	—
N	14	6.76	—	—	—	6.42
	207					

Die neue Verbindung, das Phenanthrenchinonimid, entsteht offenbar nach der Gleichung:



Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt ihr die Constitution



zu.

Sie schmilzt bei 147^0 ; mit conc. Schwefelsäure übergossen löst sie sich mit rother Farbe, bei Wasserzusatz scheidet sich Phenanthrenchinon ab. Behandelt man das Phenanthrenchinonimid mit conc. Salzsäure, so nimmt es vorübergehend eine rothe Farbe an und wird nach kurzer Zeit unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Ammoniak in Phenanthrenchinon verwandelt.

Aus 0.3085 Grm. Substanz entstanden 0.3057 regenerirtes Phenanthrenchinon. Die Berechnung verlangt 0.3099. Eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab nur 5.42 pCt. N. Es rührt dieses daher, dass neben Ammoniak und Diphenyl eine in langen Nadeln sublimierende, stickstoffhaltige Substanz entstanden war, welche durch den Natronkalk keine Zersetzung erlitten hatte. Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so entsteht zuerst Phenanthrenchinonimid. Wird das Erhitzen jedoch ein bis zwei Tage fortgesetzt, so setzt sich bald ein schön grüngelblicher, stickstoffhaltiger Körper in kleinen Krystallen ab, dessen Verhalten zu Lösungsmitteln eine grosse Aehnlichkeit mit den von Liebermann vor Kurzem beschriebenen Acetylchrysophansäureimid zeigt. In conc. Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe gelöst. Wasser fällt ihn unverändert in grünen Flocken aus. Fügt man zu der Lösung in Schwefelsäure etwas Alkohol und filtrirt, so erhält man eine grüne Lösung, welcher Seide den Farbstoff entzieht. Erwärmt man die Lösung des grünen Körpers in conc. Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade und versetzt dann mit Wasser, so entsteht ein schmutzig grauer Niederschlag. Wird derselbe der Sublimation unterworfen, so sublimirt er fast unzersetzt in langen, breiten, fast farblosen Nadeln. Dieser so entstandene neue Körper ist stickstoffhaltig und erinnert in seinen Eigenschaften an Carbazol. Er ist identisch mit dem oben bei der Stickstoffbestimmung des Phenanthrenchinonimids mit Natronkalk erhaltenen Sublimat. Im Glasröhrchen schmilzt er; jedoch konnte sein Schmelzpunkt nicht näher bestimmt werden, da er über 320° lag. Mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen färbt er sich zuerst schön roth und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe auf.

Mit salzsaurem Anilin erhitzt giebt das Phenanthrenchinon Farbstoffe mit deren näherer Untersuchung wir beschäftigt sind.

Zur Aufklärung der Constitution der Verbindungen, welche aus Phenanthrenchinon mit Ammoniak und Anilin entstehen, haben wir ein vergleichendes, genaueres Studium der aus dem Chinon und Chloranil mit Ammoniak und Anilin entstehenden Körper begonnen.

Wir haben uns ferner mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon beschäftigt, worüber wir in Kurzem Mittheilung machen werden.