

Wir beabsichtigen, uns grössere Quantitäten der Cinchomeronsäure darzustellen, um hauptsächlich die Cinchon- und Pyrocinchousäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, damit der Zusammenhang dieser Säuren mit anderen schon bekannten klar gelegt werde.

Wien, im Mai 1879, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

280. G. A. Schmidt: Ueber Nitrophenanthren und Derivate.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Nitroderivate des Phenanthrens und deren Abkömmlinge sind bisher noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Graebe beschreibt in seiner umfassenden Abhandlung über das Phenanthren¹⁾ ein Mononitrophenanthren vom Schmelzpunkt 70—80° und ein Dinitrophenanthren, das nicht ganz constant zwischen 150 und 160° schmolz. Einem näheren Studium dieser Verbindungen glaubte ich nun einige Bedeutung beimessen zu können, einerseits in der Voraussetzung, dass das Phenanthren, dieser bei der Anthracengewinnung in so erheblicher Menge auftretende Kohlenwasserstoff, in seinen Amido-, Azo- und Diazoverbindungen möglicherweise eine Quelle neuer, verwerthbarer Farbkörper geben könnte, andererseits um gewisse Beziehungen des Phenanthrens zum Diphenyl, dessen Abkömmling es ist, näher beleuchten.

Bekanntlich erhielt Wald²⁾ bei der Reduction des Dinitrodiphenyls kein Azodiphenyl, sondern Dinitroazoxydiphenyl und Dinitroazodiphenyl, sowie es auch Claus²⁾ nicht möglich war, von demselben zum Azophenylen zu gelaugen. Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich das noch complicirtere Phenanthrenmolekül in dieser Beziehung verhalten würde.

Ogleich ich hiermit noch nicht zum Abschluss gelangt bin, halte ich es für geboten, meine bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen, da ich genöthigt bin, diese Arbeit auf kurze Zeit zu unterbrechen und mir das Recht der Fortsetzung derselben wahren möchte.

Als Ausgangspunkt wählte ich zuerst das Mononitrophenanthren. Zur Darstellung desselben diente mir ein von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes, gereinigtes Phenanthren, dessen Schmelzpunkt zwischen 98 und 101° lag und das dabei ziemlich rein weiss und gut krystallisirt war, also ein zum Nitriren voraussichtlich genügend reines Material bot. Die Darstellung des Mononitrophenanthrens in grösserer Menge, nach der Vorschrift von Graebe⁴⁾ bot mir jedoch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 155.

²⁾ Diese Berichte X, 137.

³⁾ Diese Berichte VIII, 37.

⁴⁾ L. c.

ganz unerwartete Schwierigkeiten. Beim Arbeiten mit Salpetersäure von 1.5 spec. Gew., selbst bei der sorgfältigsten Abkühlung (sogar bei -10° C.) enthielt das Reactionsprodukt immer nur ganz minime Quantitäten eines in heissem Alkohol leicht löslichen, beim Erkalten in Flocken sich ausscheidenden, zwischen 75 und 100° C. schmelzenden Produktes, das dem Anschein nach zum Theil aus dem von Graebe beschriebenen Mononitrophenanthren bestand. Das Hauptprodukt war aber immer ein in Alkohol schwer löslicher, harzartiger Körper, der keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Es mag dieses wohl darin seine Erklärung finden, dass Graebe wahrscheinlich mit nur kleinen Mengen ganz reinen Materials arbeitete.

Bessere Resultate erhielt ich bei längere Zeit andauernder, allmäliger Einwirkung schwächerer Salpetersäure (1.35 spec. Gew.) bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist mir so gelungen eine zur vorläufigen Untersuchung genügende Menge Nitroprodukt darzustellen, sowie nachzuweisen, dass hierbei neben dem von Graebe beschriebenen noch zwei verschiedene Mononitroprodukte auftreten, dass es also drei isomere Mononitrophenanthrene giebt. Ich verfuhr hierbei wie folgt.

1 Theil obigen Phenanthrens wurde mit $3\frac{1}{2}$ Theilen groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes oder mit grobpulverigen Porcellanscherben gemischt und darauf mit 8 Th. Salpetersäure von 1.35 spec. Gew. übergossen und gut verrieben. Der Zusatz von Sand oder dergleichen ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung der Kohlenwasserstoff zu einer zähen, klebrigen Masse zerfließt, die von der Säure nur schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde nun bei einer Temperatur von ca. $+10^{\circ}$ C. unter öfterem Durchkneten in einer geräumigen Porcellanreibschale sich selbst überlassen. Nach 3—4 Tagen geht die teigartige Beschaffenheit in eine mehr krümelige über, worauf die Reaction als beendet zu betrachten und nur noch sehr wenig unverändertes Phenanthren vorhanden ist. Die Masse wird nun wiederholt mit Wasser und schliesslich mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gewaschen, wobei der grösste Theil des Sandes sich abschlämmen lässt.

Nach 3 bis 4 maligem Ausziehen mit siedendem, 90procentigem Alkohol lässt sich dieses Rohprodukt in einen in Alkohol löslichen und einen darin äusserst schwer löslichen Theil trennen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten zuerst ein gelbrothes Oel aus, das erst nach längerer Zeit fest wird und aus der darüberstehenden Lösung erhält man nach vollständigem Erkalten ein in hellgelben, krystallinischen Flocken ausfallendes Produkt. In diesem sowohl als auch im öligen Antheil sind nun die isomeren Mononitro-

phenanthrene enthalten. Die Ausbeute an rohem Gemenge der letzteren betrug gegen 49 pCt. des angewandten Phenanthrens, von dem in Alkohol nicht gelösten Rückstand wurden ca. 40 pCt. erhalten.

Der Rückstand stellt eine noch unter 100° theilweise schmelzende, harzartige, braungelbe Masse dar, ohne Anzeichen von Krystallisation. Dieses Produkt, das wohl ein Gemenge verschiedener, nitrirter und chinonartiger Verbindungen des Phenanthrens enthalten wird, habe ich vor der Hand noch nicht weiter untersucht und nur constatirt, dass es in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub sehr energisch reagirt, wobei unter anderen eine in silberglänzenden Blättchen krystallisirende, zinkhaltige Verbindung entsteht, aus der sich durch überschüssiges Ammoniak ein in farblosen Schüppchen ausfallender, basischer Körper abscheiden lässt.

Die näheren Angaben über die Isolirung und das ziemlich umständliche Trennungsverfahren der drei isomeren Mononitrophenanthrene muss ich einer späteren, ausführlichen Mittheilung vorbehalten und beschränke mich hier darauf zu bemerken, dass es mir nur durch oftmalige, abwechselnde, fractionirte Krystallisation aus Alkohol, Aether, Toluol und Eisessig gelang, diese Körper von constantem Schmelzpunkt und in zur Analyse genügender Reinheit zu erhalten. Da ich in Folge dieses langwierigen Trennungsprocesses schliesslich nur über geringe Mengen reinen Materials zu verfügen hatte, so beschränkte ich mich auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, die übrigens schon genugenden Aufschluss über die Zusammensetzung geben konnte.

Den Hauptbestandtheil des Gemenges der Mononitrokörper bildet das schon von Graebe¹⁾ beschriebene Mononitrophenanthren, das ich vorläufig α -Mononitrophenanthren nennen will. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessigsäure in strohgelben, büschelförmig vereinigten, glanzlosen Nadelchen. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fand ich constant bei 73—75° C., während Graebe 70—80° angiebt. Offenbar war der von ihm untersuchte Körper noch mit den höher schmelzenden, sogleich zu beschreibenden Isomeren verunreinigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NO_2)$	Gefunden
C	75.34	75.18 pCt.
H	4.04	4.16 -

Aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung scheidet sich das α -Mononitrophenanthren beim Erkalten immer erst in flüssiger, öliger Form ab, und nur im Zustande vollkommener Reinheit erstarrt es bei weiterer Abkühlung vollständig krystallinisch. So lange es noch

¹⁾ L. c.

unrein ist, bleibt es, selbst bei starker Abkühlung, wochenlang flüssig und ist nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, und auch dann nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen.

Mit Zinn und Salzsäure oder besser mit alkoholischem Schwefelammonium lässt es sich leicht reduciren. Auf Zusatz überschüssiger Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base fällt das salzsaure α -Amidophenanthren als weisser, körniger, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus; in Wasser ist es schwer löslich und verändert sich bald an der Luft unter Bräunung und Salzsäureverlust.

Die Chlorbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_9(NH_2)HCl$	
Cl	15.46	14.50 pCt.

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt ist durch die leichte Zersetzbarkeit des Salzes erklärlich.

Viel beständiger ist das schwefelsaure α -Amidophenanthren, das als weisses, in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pulver erhalten wird.

Die Schwefelsäurebestimmung gab:

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{14}H_9(NH_2)_2H_2SO_4$	
H_2SO_4	20.24	20.47 pCt.

Die freie Base ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus schwachem Weingeist in kleinen, gelblich gefärbten, schwach glänzenden Blättchen.

Bei der Oxydation des α -Mononitrophenanthrens mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird als Hauptprodukt eine in glänzenden, orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten. Dieselbe schmilzt bei 215—220°, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, am besten in Eisessigsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich dieser Körper unter leichtem Verpuffen, ist also wohl ein α -Mononitrophenanthrenchinon.

Das zweite isomere Mononitroderivat des Phenanthrens, das ich β -Mononitrophenanthren nennen will, unterscheidet sich sowohl im Ansehn als auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen nur wenig von der α -Verbindung; sein Schmelzpunkt liegt aber bei 126—127° C. Die Löslichkeit des β -Mononitrophenanthrens in Aether ist etwas geringer als für sein Isomeres und darauf beruht hauptsächlich das Trennungsverfahren.

Die Analyse ergab, wie das öfter bei der Verbrennung von Nitrokörpern mit Kupferoxyd vorkommt, nicht ganz zutreffende Zahlen, die jedoch nur wenig von den berechneten differiren, so dass der

Körper mit Bestimmtheit als Mononitrophenanthren angesprochen werden muss, wie auch die Analyse des salzsauren β -Amidoderivates ergibt:

	Berechnet für $C_{14}H_9(N G_2)$	Gefunden
C	75.34	74.30
H	4.04	4.44.

Während das α -Mononitrophenanthren mit alkoholischem Schwefelammonium leicht zu reduciren ist, erfolgt die Reduction des β -Produktes viel schwieriger, selbst Zinn und Salzsäure greifen dasselbe nur schwer an. Leicht geht aber die Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung vor sich, wobei das in Alkohol schwer lösliche Zinndoppelsalz in weissen, krystallinischen Körnern ausfällt.

Das salzsaure β -Amidophenanthren bildet eine in Wasser schwer lösliche, ziemlich beständige, weisse, körnig krystallinische Masse.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NH_2)HCl$	Gefunden
Cl	15.46 pCt.	15.71 pCt.

Die freie Base bildet, aus Weingeist krystallisirt, kleine, glänzende Blättchen und unterscheidet sich dem Aussehen nach wenig von dem α -Amidophenanthren.

Wie bei der Reduction, so ist auch bei der Oxydation das β -Mononitrophenanthren schwieriger angreifbar als die α -Verbindung; es bedarf eines viel länger fortgesetzten Siedens mit überschüssiger, in Essigsäure gelöster Chromsäure um die Oxydation zu beenden.

Das Oxydationsprodukt, aus Eisessigsäure umkrystallisirt, bildet orangegelbe, flache, glänzende Nadeln, die bei 260—266° schmelzen und ebenfalls beim Erhitzen ziemlich lebhaft verpuffen.

Die dritte isomere Verbindung, das γ -Mononitrophenanthren bildet, nächst dem α -Mononitrophenanthren, den Hauptantheil des rohen Reactionsproduktes. Es ist dunkler gelb gefärbt als die Vorhergehenden, mehr ins Orange ziehend und krystallisirt aus Alkohol oder noch besser aus Eisessigsäure in glänzenden, kleinen Blättchen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 170—171° C. In Alkohol und Aether ist es etwas schwerer löslich als das α - und β -Mononitrophenanthren.

Eine Hauptschwierigkeit der Reindarstellung des γ -Mononitrophenanthrens lag in der Trennung desselben von ihm hartnäckig anhaftenden Anthrachinon, dessen Gegenwart von einem Anthracen-gehalt des Phenanthrens herrührte. Die Löslichkeitsdifferenz des Anthrachinons und des γ -Mononitrophenanthrens ist so gering, dass es erst nach wiederholtem, abwechselnden Umkrystallisiren aus Toluol und Eisessigsäure gelang, ein chinonfreies Produkt zu erhalten.

Die Analyse ergab ebenfalls einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, was wohl auf Rechnung von etwas beigemengtem Dinitrophenanthren zu bringen ist, dessen Schmelzpunkt nach Graebe ¹⁾ bei 150—160°, also dem des γ -Mononitrophenanthrens ziemlich nahe liegt.

Es wurde erhalten für Kohlenstoff und Wasserstoff:

	Berechnet	Gefunden
C	75.34	74.57
H	4.04	4.10.

Die Reduction geht schon mit alkoholischem Schwefelammon leicht vor sich. Das salzsaure γ -Amidophenanthren bildet, aus schwach angesäuertem Weingeist krystallisirt, gelblich gefärbte, glänzende Krystallschüppchen. Es ist das beständigste der drei isomeren salzsauren Amidophenanthrene.

Die Chlorbestimmung ergab darin 15.20 pCt. Chlor, während die Formel $C_{14}H_9(NH_2)HCl$ 15.46 pCt. Chlor erfordert.

Das freie γ -Amidophenanthren ist in seinen Eigenschaften von den beiden isomeren Basen wenig verschieden.

Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt sich das γ -Mononitrophenanthren noch leichter und glatter als das α -Produkt und giebt, aus Eisessig krystallisirt, eine hochorange gelb gefärbte, in langen, stark glänzenden Nadeln anschliessende Verbindung, die bei 263° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und äusserst schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure ist.

Der Schmelzpunkt liegt ziemlich nahe demjenigen des Oxydationsproduktes aus dem β -Mononitrophenanthren, doch schon der Habitus und die verschiedene Löslichkeit in Alkohol genügen um diese Verbindungen als von einander verschieden erkennen zu lassen.

Bekanntlich haben Anschütz und Schultz ²⁾ durch directe Nitrirung des Phenanthrenchinons neben dem schon früher von Graebe beschriebenen Dinitrophenanthrenchinon ein Mononitrophenanthrenchinon vom Schmelzpunkt 257° erhalten. Es bliebe noch zu entscheiden, ob Letzteres mit einem der von mir erhaltenen Oxydationsprodukte identisch sei. Dem Ansehen und dem Schmelzpunkt nach würde es noch dem Produkt aus dem β -Mononitrophenanthren am nächsten kommen; doch ist die Löslichkeit beider in Essigsäure so verschieden, dass dies allein wohl schon genügen wird, eine Identitätsannahme der beiden Verbindungen auszuschliessen. Wenn sich daher meine Oxydationsprodukte als verschiedene Mononitrophenanthrenchinone erweisen, woran doch wohl kaum zu zweifeln ist, so würden hier vier isomere Verbindungen vorliegen, von deren weiterer

¹⁾ L. c.

²⁾ Diese Berichte IX, 1404.

Untersuchung, namentlich endgültiger Oxydation, wohl einigen Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe in den drei isomeren Mononitrophenanthrenen zu erwarten sein wird.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass alle drei Mononitrophenanthrene in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam reducirt werden. Das α -Mononitrophenanthren giebt neben einem ziegelrothen, pulverigen Körper, ein in braunrothen Blättchen krystallisirendes Produkt, das bei weitergehender Reduction ein hellgelb gefärbtes, wahrscheinlich Hydrazoprodukt liefert. Die β - und γ -Mononitrophenanthrene ergaben bei gleicher Behandlung sich ziemlich ähnlich sehende, gelbe, krystallinische Verbindungen.

Die Schwierigkeit der Darstellung einer grösseren Menge der isomeren Mononitrophenanthrene aus nicht ganz reinem Material, sowie die noch hinzutretende Erschwerung der Reinigung, wenn ihnen Anthrachinon beigemischt ist, veranlassten mich, zur Fortsetzung meiner Arbeit mir erst eine grössere Quantität reinen, möglichst anthracenfreien Phenanthrens zu verschaffen. Der Güte des Hrn. Dr. Greiff verdanke ich es, seit Kurzem über eine erhebliche Menge Rohphenanthren verfügen zu können, das als Nebenprodukt bei der fabrikmässigen Reinigung des Anthrachinons erhalte wurde und eine gelbbraune, krystallinische, schon unter 100° C. schmelzende Masse bildet.

Zur weiteren Reinigung derselben versuchte ich es mit der fractionirten Destillation in grösserem Maassstabe. Von 40 kg in Arbeit genommenen, vorher entwässerten Rohmaterials wurden, nach Beseitigung des ersten (etwa 10 pCt. betragenden) von 310 — 325° siedenden Antheils, (der noch etwas Naphtalin enthielt) nur etwa 60 pCt. abdestillirt.

Dieser Antheil war zwischen 325 — 330° übergegangen, wobei das Thermometer (Zincke) nicht ganz im Dampf war. Im Kleinen angestellte Destillationen desselben Materials, wobei der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf befand, ergaben, dass in solchem Falle die Temperatur um etwa 10° höher angezeigt wird.

Mit diesem Destillat wurde noch ein zweites und ein drittes Mal ganz ebenso verfahren, so dass schliesslich circa 8 kg eines gelblich weissen, zwischen 329 und 332° (also etwa 339 — 342°) siedenden Produktes erhalten wurden. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 98 — 99° C.

In 50 g dieses Phenanthrens wurde nun der Anthracengehalt bestimmt. Da sich mit einer so grossen Menge direct nach der Luck'schen Methode nicht gut arbeiten lässt, so schlug ich ein etwas modificirtes Verfahren ein.

Die Oxydation wurde mit dem Fittig-Ostermayer'schen Oxydationsgemisch (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ausgeführt; darauf aus dem gewaschenen und getrockneten Produkt das Phenanthrechinon mit Natriumbisulfid ausgezogen, und nun der nur wenige Gramm betragende Rückstand nach dem Luck'schen Verfahren analysirt.

Es erwies sich, dass dieses Phenanthren noch 3 pCt. Anthracen enthält, dass also eine weitere Reinigung durch fractionirte Destillation allein, wohl nicht ausführbar ist. Immerhin bietet die vorhergehende, mehrmalige Destillation den wesentlichen Vortheil, die weitere Reinigung bedeutend zu erleichtern.

Schon durch einmaliges Umkrystallisiren einer Probe obigen Produktes aus Weingeist wurde der Anthracengehalt unter 1 pCt. herabgedrückt, so dass wohl zweimaliges Umkrystallisiren ausreichen wird um ein genügend reines Material zu erhalten.

Die Reinigung durch partielle Oxydation, wie es Anschütz und Schultz vorschlagen, dürfte für eine grössere Menge Phenanthren wohl kaum leicht ausführbar sein.

Zürich, im Mai 1879.

Chem.-techn. Laborat. d. Polytechnikums.

281. B. Aronheim: Replik gegen eine Prioritätsreclamation, betreffend die Reaction von Metallchloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. Juni.)

Im siebenten Hefte der diesjährigen Berichte (XII, 720) macht Watson Smith eine Mittheilung „Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid und Antimonchlorid auf Naphtalin und andere aromatische Kohlenwasserstoffe“. Bei dieser Gelegenheit sieht sich Hr. Smith genöthigt, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er bereits im Jahre 1875 ein Studium über die Einwirkung gewisser Metallchloride (Zinnchlorid, Antimonchlorid) auf gewisse Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Naphtalin) begonnen, und dass die Resultate dieser Untersuchung im Journ. Chem. Soc. London, Juli 1876 erschienen sind.

Wenngleich ich nicht die Absicht habe, mir weitere Strecken auf diesem Gebiete zur Untersuchung zu reserviren, so sehe ich mich doch im Interesse der historischen Wahrheit zu einigen Bemerkungen gegenüber dieser Prioritätsreclamation veranlasst. — Die Einwirkung der Chloride auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde nicht von W. Smith, sondern von A. Michaëlis, worauf dieser Letztere ¹⁾

¹⁾ Diese Berichte XII, 1009.