

427. Jos. Strasburger: Ueber einige Abkömmlinge des Phenanthrenchinons.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hatten R. Anschütz und G. Schultz¹⁾ ein durch Nitriren von Phenanthrenchinon erhaltenes Mononitrophenanthrenchinon beschrieben.

Veranlasst durch Hrn. Dr. Anschütz unternahm ich es, die Stellung, die die Nitrogruppe in dieser Verbindung einnimmt, zu bestimmen. Zwei Wege schienen sich zur Lösung dieser Frage darzubieten: erstens Ueberführung des Mononitrochinons in das bekannte Dinitrochinon, zweitens Zurückführung auf eins der drei Amidodiphenyle. Von diesen beiden Wegen bin ich bis jetzt nur auf dem ersten zu dem gewünschten Ziel gelangt, wobei sich ergab, dass das Mononitrochinon von Anschütz und Schultz die Nitrogruppe in Parastellung zu der Bindungsstelle der beiden Phenylreste enthält.



wurde den Angaben von Anschütz und Schultz gemäss durch Eintragen von Phenanthrenchinon in ein Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht und etwa viertelstündiges Kochen der Lösung erhalten. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es gelbrothe, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 257°.

Um die zweite Nitrogruppe einzuführen, wurde reines Nitrochinon mit einem Gemenge rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eine Zeit lang gekocht, mit kaltem Wasser ausgefällt, das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt. Es stellte gelbe Blättchen dar, die bei 294° schmolzen. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass das erhaltene Produkt ein Dinitrophenanthrenchinon sei. Da der Schmelzpunkt etwas höher lag, als es für das von Graebe²⁾ dargestellte und von G. Schultz³⁾ näher untersuchte Dinitrophenanthrenchinon (Schmp. 29°) angegeben wird, so stellte ich mir direkt aus Phenanthrenchinon die Dinitroverbindung dar und oxydirte sowohl diese, als auch die aus Mononitrochinon erhaltene zu Dinitrodiphensäure. Sowohl die beiden

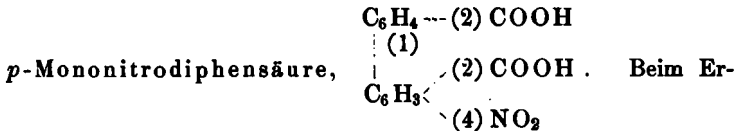
¹⁾ Diese Berichte IX, 1404.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 144.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 108.

Dinitrochinone verschiedenen Ursprungs als auch die Dinitrosäuren stimmten vollständig in Schmelzpunkt und Krystallform überein.

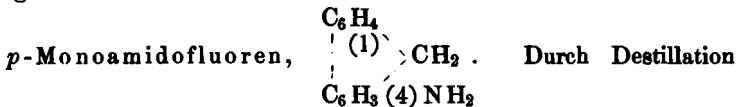
Da für die α -Dinitrodiphensäure (Schmp. 253°) durch Zurückführen auf Benzidin von G. Schultz¹⁾ der Beweis geliefert worden, dass beide Nitrogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Phenylreste sich befinden, so kommt der Nitrogruppe in dem Mononitrophenanthrenchinon und den sich von ihm ableitenden Derivaten ebenfalls die Parastellung zur Bindungsstelle zu.



hitzen mit dichromsaurem Kali und Schwefelsäure wandelt sich das Mononitrochinon glatt in Mononitrodiphensäure um. Die in kaltem Wasser fast unlösliche Säure wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in schwach gelblich gefärbten, prismatischen, scharf zugespitzten, bei 217° schmelzenden Nadeln erhalten.



Zinn und Salzsäure reduciren die Nitrodiphensäure mit Leichtigkeit. Aus der mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösung krystallisiert beim Eindampfen die salzsaure p-Amidodiphensäure in weissen, silberglänzenden Blättchen.



des salzsauren Salzes der Amidosäure mit gelöschtem Kalk hoffte ich zu einem bekannten Amidodiphenyl zu gelangen, doch verlief die Reaktion etwas anders als ich erwartete. Das rothgefärbte Destillat löste sich vollständig in heisser, verdünnter Salzsäure, beim Zusatz concentrirter Salzsäure fiel das salzsaure Salz einer Base aus. Die freie Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schied sich in hellgrau bis hellbraun gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 123° ab, die bei der Analyse scharf auf Amidofluoren stimmende Zahlen ergab.

Neben dem Amidofluoren wurde noch das Vorhandensein einer zweiten Base in den alkoholischen Mutterlaugen constatirt, doch gelang es bisher nicht, einen Körper von constantem Schmelzpunkt daraus zu isoliren.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 29.

Die geringe Quantität des bisher erhaltenen Amidofluorens erlaubte es nicht, dasselbe auf Fluoren zurückzuführen, was um so nothwendiger erscheint, da die aus den Formeln für Amidodiphenyl und Amidofluoren sich berechnenden Werthe nur wenig von einander differiren. Es soll fernerhin versucht werden, vom Fluoren ausgehend, das Monoamidoderivat darzustellen und mit dem von mir erhaltenen zu vergleichen. Ausser der weiteren Untersuchung der hier kurz beschriebenen Verbindungen soll auch das von R. Anschütz¹⁾ dargestellte Bromnitrophenanthren in den Kreis der Untersuchung gezogen und für dieses die Lösung der Constitutionsfrage angestrebt werden.

Bonn, den 14. August 1883.

428. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Acetyl- und Pseudoacetylpyrrol.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 beschrieb R. Schiff²⁾ eine bei 90° schmelzende, krystallisirte Substanz, welche er aus Pyrrol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten hatte. Er fasste diesen Körper als die Acetylverbindung des Pyrrols auf, in welchem also der Imidwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt wäre. Die Resultate unserer Untersuchungen zeigen dagegen, dass die von R. Schiff erhaltene Substanz nicht die von ihm angegebene Constitution hat, dass vielmehr die Acetylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Wir wollen deshalb diese Verbindung

»Pseudoacetylpyrrol«

nennen, um sie von ihrem Isomeren, dem »wahren Acetylpyrrol« zu unterscheiden. Dieses letztere ist flüssig und bildet sich gleichfalls mit dem ersteren zusammen, wenn auch in geringerer Quantität bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol.

Zur Darstellung und Trennung dieser Substanzen haben wir den folgenden Weg eingeschlagen, welcher zufriedenstellende Ausbeute giebt.

Man erwärmt im Oelbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon während 6 Stunden (es ist nicht vortheilhaft, länger zu erhitzen) 50 g Pyrrol mit 300 g Essigsäureanhydrid und 60 g frisch geschmolzenen Natriumacetats. Der Inhalt des Ballons, welcher aus einer halbfesten, krystallinischen, schwarzen Masse besteht, wird hierauf unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat ist leicht gelb gefärbt und enthält ausser dem über-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1218.

²⁾ Diese Berichte X, 1500.