

Diacetyl-3.4-Dioxybenzyliden-*m*-nitroacetophenon.

Der Farbstoff wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, worauf ein Glasstab eingetaucht wurde, der mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzt war. Die Lösung erwärmt sich momentan stark, man giesst nach beendigter Reaction auf Eis und krystallisirt die Ausfällung aus Alkohol um. Feine, seidenglänzende, fast weisse Nadeln vom Schmp. 179°. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer löslich in Wasser.

0.2030 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{19}H_{15}O_7N$. Ber. N 3.79. Gef. N 4.0.

Diäthyl-3.4-Dioxybenzyliden-*m*-Nitroacetophenon.

1 Mol.-Gew. des Farbstoffes, 2 Mol.-Gew. Natrium und 2 Mol.-Gew. Jodäthyl wurden in alkoholischer Lösung 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der dickflüssige, schmierige Rückstand mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zur Entfernung von unveränderter Dioxyverbindung mit Natronlauge behandelt, getrocknet und abdestillirt. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, welche, aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, feine, gelbliche Nadeln lieferte; ihr Schmp. lag bei 103°. Die Löslichkeit ist wie diejenige des Diacetylderivates.

0.2146 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{19}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.09. Gef. N 4.25.

Basel.

523. Julius Schmidt: Ueber das 3-Nitro- und das 3-Amido-Phenanthren.

(Studien in der Phenanthrenreihe. III. Mittheilung.)

(Eingegangen am 16. October 1901.)

Wie ich vor Kurzem¹⁾ mittheilte, ist es mir gelungen, fünf isomere Mononitrophenanthrene zu isoliren. Der nächste Weg, der dazu führen konnte, die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, war bei einigen dieser Isomeren gegeben. Er musste über die Amido- und Diazo-Verbindungen zu den Monoxyphenanthrenen führen, von denen einige genau charakterisirt sind. Ich habe diesen Weg sogleich eingeschlagen und beabsichtigte, nach Abschluss der Versuchsreihen über die Resultate im Zusammenhang zu berichten.

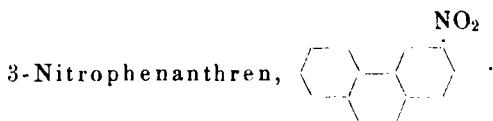
Indessen sehe ich mich durch die Abhandlung von A. Werner und Kunz »Ueber Phenanthrylamine«²⁾ veranlasst, schon jetzt das Nach-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1463 [1901]. Anmerk. ²⁾ Ebenda 34, 2524 [1901].

folgende mitzutheilen. Ich schicke voraus, dass meine Versuche abgeschlossen waren, bevor die oben genannte Abhandlung erschien.

Das γ -Nitrophenanthren vom Schmp. 170 — 171° liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Amidobase vom Schmp. 87.5°. Beim Diazotiren derselben und Erhitzen der Diazoverbindung mit Wasser erhält man ein Phenanthrol, das identisch ist mit demjenigen, welches Pschorr¹⁾ aus Dimethylmorphol (3.4-Dimethoxyphenanthren) durch rauchenden Jodwasserstoff gewonnen hat. Es ist also 3-Phenanthrol und daraus folgt, dass in der genannten Amido- und Nitro-Verbindung der Substituent die Stellung 3 inne hat.

Die von mir erhaltene Base ist identisch mit derjenigen, welche Werner und Kunz als β -Modification des 3-Phenanthrylamins bezeichnen. Ich hebe hervor, dass die Diazotirung der Verbindung ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen war und stelle dem die Bemerkung von Werner und Kunz gegenüber²⁾: »Von allgemeinem Interesse dürfte noch sein, dass es nicht gelingen wollte, die Amidophenanthrene zu diazotiren. Salpetrige Säure greift die Basen zwar an, doch scheint die Wirkung in anderer Richtung zu verlaufen.«



Die Verbindung ist schon von G. A. Schmidt unter der Bezeichnung γ -Mononitrophenanthren beschrieben³⁾, und ich kann dessen Angaben bestätigen. Sie krystallisirt aus heissem Eisessig in dunkelgelben Blättchen oder Nadeln, die sich häufig zu kugelförmigen Gebilden zusammenlagern und schmilzt scharf bei 170—171°. Verunreinigungen, selbst in sehr geringen Mengen, drücken den Schmelzpunkt stark herab.

G. A. Schmidt hat nur eine schlecht stimmende Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von der Verbindung ausgeführt, weshalb ich noch eine Analyse mittheile.

0.2512 g Sbst.: 0.6918 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.2332 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₄H₉NO₂. Ber. C 75.34, H 4.04, N 6.28.

Gef. » 75.10, » 4.28, » 6.46.

Das 3-Nitrophenanthren ist in den bekannten Lösungsmitteln weniger löslich als das niedriger schmelzende 9-Nitrophenanthren. Es löst sich schwer in kaltem Eisessig, Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, etwas leichter in kaltem Benzol, Toluol, Chloroform und Aceton.

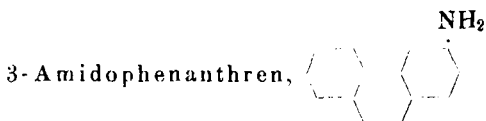
¹⁾ Diese Berichte 38, 1821 [1900].

²⁾ Ebenda 34, 2524 [1901].

³⁾ Diese Berichte 12, 1156 [1879].

Die Reduction des 3-Nitrophenanthrens zu 3-Amidophenanthren

geschah nach dem gleichen Verfahren, wie bei dem 9-Nitrophenanthren, sodass ich auf die dort gegebene Beschreibung verweisen kann¹⁾. Nur muss man, da das Zinndoppelsalz der Base in salzsäurehaltigem Eisessig ziemlich leicht löslich ist, nach der Reduction das Lösungsmittel fast vollständig abdestilliren.



Man erhält, wenn reines 3-Nitrophenanthren angewandt wird, bei der Reduction desselben das 3-Amidophenanthren sogleich in reinem Zustande vom Schmp. 87.5° in silberglänzenden Blättchen.

0.2320 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.27.

Den Angaben von Werner und Kunz über diese Base füge ich noch Folgendes an:

Die Lösungen derselben zeigen prachtvolle violette Fluorescenz. Besonders auffallend und charakteristisch ist diese Erscheinung bei der alkoholischen Lösung. Dieselbe ist im durchfallenden Lichte, wenn sie concentrirt ist, röthlich, wenn sie verdünnt ist, farblos, im auffallenden Lichte erscheint sie in beiden Fällen violett; die Fluorescenz ist noch bei grosser Verdünnung wahrzunehmen, insbesondere an den Wänden des Gefässes.

Beim Uebergiessen des 3-Amidophenanthrens mit kalter concentrirter Schwefelsäure erhält man eine grüne Lösung. Dieselbe wird beim Erwärmen zunächst gelb, schliesslich (oder auf Zusatz von Kaliumbichromat sofort) tief dunkel.

Es ist überraschend, dass das 3-Amidophenanthren (Schmp. 87.5°) niedriger schmilzt als das 9-Amidophenanthren (Schmp. 136°), während bei den entsprechenden Nitroverbindungen, aus denen sie erhalten wurden, die Verhältnisse umgekehrt liegen. 3-Nitrophenanthren schmilzt bei 170—171°, 9-Nitrophenanthren bei 116—117°. Vielleicht ist hier die Isomerie, welche Werner und Kunz beim 3-Amidophenanthren gefunden haben, im Spiel.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass der Erste, welcher 3-Amidophenanthren in Händen hatte und kurz beschrieb, G. A. Schmidt war²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1463 [1901].

²⁾ Man vergl. diese Berichte 12, 1158 [1879].

Derivate des 3-Amidophenanthrens.

Chlorhydrat und Acetylderivat der Base sind von Werner und Kunz erschöpfend charakterisirt worden. Ich stellte das Acetylderivat durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid dar und fand in Uebereinstimmung mit genannten Forschern, dass dasselbe weisse Blättchen vom Schmp. 200–201° bildet.

Monobenzoyl-3-amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.CO.C_6H_5$.

Die Verbindung kann leicht nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt werden, indem man die ätherische Lösung des 3-Amidophenanthrens mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt. Das Benzoylderivat scheidet sich, da es in Aether schwer löslich ist, sofort ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, verfilzte Nadeln.

Es schmilzt bei 213–214° und eignet sich gut zur Identificirung des 3-Amidophenanthrens.

0.2192 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.72.

3-Phenanthrylurethan, $C_{14}H_9.NH.CO.O.C_2H_5$.

Das Urethan wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf 3-Amidophenanthren in verdünnter, absolut-ätherischer Lösung bereitet. Es hinterbleibt beim Eindunsten der vom Chlorhydrat getrennten, ätherischen Lösung als braungelbes Oel, welches alsbald erstarrt.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in glänzenden, schwach gelben Blättchen erhalten, die bei 120–121° schmelzen.

0.3391 g Sbst.: 16 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.40.

Symm.-3-Phenanthryl-phenyl-harnstoff, $C_{14}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$,

wird erhalten, wenn man die Lösung des 3-Amidophenanthrens in absolutem Aether mit Phenylcyanat vermischt. Nach einigen Stunden ist die Abscheidung des Harnstoffs beendet.

Derselbe wurde, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Er schmilzt noch nicht bei 300°.

Diazotirung des 3-Amidophenanthrens, Ueberführung in 3-Oxyphenanthren.

2 g reines Amidophenanthrenchlorhydrat, in der Reibschale auf's Feinste verrieben mit 100 ccm kalter $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure, werden ganz allmählich unter fortwährendem Umrühren mit der wässrigen Lösung

von 0.7 g reinem Natriumnitrit versetzt. Man wartet mit dem erneuten Zusatz der Nitritlösung immer so lange, bis die vorher zugefügte Menge in Reaction getreten ist.

Neben dem löslichen 3-Diazophenanthrenchlorid bilden sich in geringer Menge unlösliche, rothbraune Flocken, die abfiltrirt werden.

Die Lösung des Diazoniumchlorids ist intensiv gelb gefärbt (etwa so wie gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung) und kuppelt mit β -Naphthol, Dimethylanilin u. s. w. unter Bildung von Azofarbstoffen. Es scheint nicht schwer zu sein, die Diazoverbindung zu isoliren; sie wird z. B. schon beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether in Form von gelben Blättchen ausgesalzen. Ich behalte mir die eingehende Untersuchung derselben vor.

Zur Ueberführung in Phenanthrol erhitzt man die gelbe Diazoniumlösung auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist.

Die Flüssigkeit, in der dunkelbraune, harzige Massen suspendirt sind, wird wiederholt ausgeäthert. Der rothen, ätherischen Lösung entzieht man das Oxyphenanthren durch dreimaliges Durchschütteln mit je 25 ccm Normalkalilauge. Die alkalische Lösung wird angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein röthliches Oel, das bald erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zufügung von Thierkohle und schliesslich aus Ligroin, erhält man das Phenanthrol in büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 118—119° schmelzen, also mit dem 3-Oxyphenanthren von Pschorr¹⁾ identisch sind.

Die Acetylverbindung, nach den Angaben von Pschorr bereitet, bildete glänzende Schuppen vom Schmp. 114—115°.

Das Studium des Phenanthrens und seiner Derivate, zunächst die Untersuchung der Nitro- und Amido-Phenanthrene, wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Man vergl. diese Berichte 33, 1821 [1900].