

Es wurde nun die Gefrierpunkts-Depression einer Lösung von Chlornitrosoäthan festgestellt. Eine in der Kälte hergestellte, völlig farblose Lösung der Substanz, deren Procentgehalt 1.0598 betrug, ergab im Mittel eine Depression von $\mathcal{A}_1 = 0.119$.

Erwärmt man nun die Lösung 5 Minuten mit der Hand, so wird sie blau und zeigt ungefähr die doppelte Depression, nämlich $\mathcal{A}_2 = 0.249$.

Dass der Werth für \mathcal{A}_2 etwas mehr als der doppelte von \mathcal{A}_1 ist, rührt offenbar vom Verdunsten der Blausäure beim Erwärmen mit der Hand her. Hierdurch wird die Lösung concentrirter und in Folge dessen die Depression grösser. Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich mit der oben bestimmten Constanten 22.2 nach \mathcal{A}_1 auf 197 (berechnet 187 für das doppelte Molekül), nach \mathcal{A}_2 auf 94.9 (berechnet 93.5 für das einfache Molekül).

Die Molekulargewichte als bekannt eingesetzt, berechnet sich für die Constante der Werth

$$\text{nach } \mathcal{A}_1 \text{ C} = 21, \text{ nach } \mathcal{A}_2 \text{ C} = 21.9.$$

Als approximativer Werth der Depressionsconstanten für wasserfreie Blausäure ist also das Mittel der drei gefundenen Werthe $\text{C} = 21.7$ zu bezeichnen.

524. Julius Schmidt und Adolf Kämpf: Ueber Nitro- derivate des Phenanthrenchinons und Hydrophenanthrenchinons. (Studien in der Phenanthrenreihe. IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Von G. A. Schmidt¹⁾ sind drei verschiedene Nitrophenanthrenchinone beschrieben worden. Es schien von vornherein sehr zweifelhaft, ob die als solche angesehenen Producte rein waren.

Aus dem sogen. γ -Nitrophenanthren, das neuerdings von Jul. Schmidt²⁾ als 3-Nitrophenanthren charakterisirt worden ist, soll nach Angaben von G. A. Schmidt durch Oxydation ein Chinon vom Schmp. 263° entstehen, welches nunmehr also als 3-Nitrophenanthrenchinon anzusprechen gewesen wäre. Andererseits haben Schwabacher und A. Werner³⁾ durch eine Reaction, welche keine Rückschlüsse

¹⁾ Diese Berichte 12, 1156 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3531 [1901].

³⁾ Schwabacher, Inaug.-Diss. Zürich und Ann. d. Chem. 321, 337 [1902]. In der letztgenannten Abhandlung, S. 335, zweifelt A. Werner Angaben von G. A. Schmidt an, und citirt ihn wiederholt unter Weglassung des Vornamens. Aus naheliegenden Gründen mache ich darauf aufmerksam, dass es bei derartigen Citaten angebracht erscheint, den Vornamen oder wenigsten den Anfangsbuchstaben vom Vornamen des Autors beizufügen.

J. Schmidt.

auf die Constitution der entstehenden Verbindung zulässt — Erwärmen von 9-Bromphenanthren mit rauchender Salpetersäure — ein Nitrophenanthrenchinon erhalten, von dem sie durch Ueberführung in das entsprechende Oxyphenanthren nachwiesen, dass sich die Nitrogruppe in Stellung 3 befinde. Sie beschrieben ihr 3-Nitrophenanthrenchinon als orangefarbige Nadeln vom Schmp. 275° und charakterisirten es, ausser durch Ueberführung in die Amidoverbindung, nicht weiter.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben wir sorgfältigst gereinigtes 3-Nitrophenanthren mit Chromsäure zum Chinon oxydirt und dieses, bis der Schmelzpunkt constant blieb, umkrystallisirt.

Das so erhaltene 3-Nitrophenanthrenchinon bildet orangefarbige Nadeln, welche bei 279—280° unter Zersetzung schmelzen. Somit ist das von G. A. Schmidt beschriebene γ -Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 262°, das sicherlich nicht einheitlich war, aus der Literatur zu streichen; die Angabe von Schwabacher und Werner über den Schmelzpunkt des 3-Nitrophenanthrenchinons ist nicht ganz genau. Die von Lachowicz¹⁾ aus Chlorphenanthron durch Erwärmen mit Salpetersäure erhaltene Verbindung, für welche der Schmp. 281—282° angegeben wird, ist höchst wahrscheinlich als 3-Nitrophenanthrenchinon anzusprechen.

Die Oxydation des 3-Nitrophenanthrens mit Chromsäure stellt unter den angeführten Bildungsweisen das einfachste und bequemste Verfahren zur Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinons dar. Durch directe Nitrirung des Phenanthrenchinons ist dasselbe, wie wir besonders festgestellt haben, nicht zu erhalten; doch konnte dabei ein bisher unbekanntes Dinitrophenanthrenchinon vom Schmp. 215—217° isolirt werden.

Das überraschende Verhalten des 3-Nitrophenanthrenchinons gegen essigsaures Phenylhydrazin und gegen Schwefelwasserstoff veranlasste uns, das Verhalten aller leicht zugänglichen Nitrophenanthrenchinone, sowie des Phenanthrenchinons selbst gegen diese beiden Reagentien zu studiren. Wir gelangten auf diese Weise zu zwei neuen, glatten Darstellungsmethoden für Hydrophenanthrenchinone aus Phenanthrenchinonen.

Von den Eigenschaften der so erhaltenen Hydrophenanthrenchinone heben wir hervor, dass ihre Beständigkeit (z. B. gegen Sauerstoff, höhere Temperatur) zunimmt mit dem Eintritt von Nitrogruppen in das Molekül, eine Thatsache, welche mit Beobachtungen von Kehrman²⁾ über andere Hydrochinone im besten Einklang steht.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 28, 172.

²⁾ Diese Berichte 31, 979 [1898]; 33, 3066 [1900].

3-Nitrophenanthrenchinon.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung desselben fand sorgfältig gereinigtes 3-Nitrophenanthren Verwendung, welches scharf bei 171—172° schmolz. Die Ausbeute an Chinon gestaltet sich am günstigsten, wenn man 3 Moleküle Chromsäure auf 1 Molekül Nitrophenanthren zur Einwirkung bringt.

Zu einer Lösung von 5 g 3-Nitrophenanthren in 100 ccm heissem Eisessig wird allmählich eine Lösung von 13.3 g Chromsäure in 50 ccm heissem Eisessig gegeben. Beim jeweiligen Zusatz der Chromsäurelösung erfolgt sogleich die Reaction unter Aufschäumen und Selbsterhitzung der ganzen Flüssigkeit. Die grüne Lösung wird noch 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei bereits die Abscheidung orangegelber Krystalle beginnt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 3.5 g des Chinons erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist.

0.3476 g Sbst.: 0.8484 g CO₂, 0.0895g H₂O. — 0.3560 g Sbst.: 17.1 ccm N (13°, 737 mm).

C₁₄H₇O₄N. Ber. C 66.40, H 2.76, N 5.55.
Gef. » 66.50, » 2.88, » 5.49.

Das 3-Nitrophenanthrenchinon bildet orangefarbige Nadeln, die bei 279—280° unter Zersetzung schmelzen¹⁾.

Es löst sich sehr schwer in kaltem Eisessig, Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aceton, Aether, Essigester, Benzol, etwas leichter in Nitrobenzol. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe gelöst, aus der Lösung scheidet es sich nach dem Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken aus. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser dunkelbraune Flocken zur Abscheidung kommen.

Beim Uebergiessen der Verbindung mit kalter, concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.43) tritt keine merkliche Veränderung ein; beim Erwärmen mit derselben entsteht eine rothe Lösung, aus der sich beim Erkalten das Chinon in sehr reinem Zustande wieder abscheidet²⁾. Das 3-Nitrophenanthrenchinon lässt sich sehr gut aus concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.43)

¹⁾ Die Angabe von Schwabacher und Werner (Schmp. 275°) ist insbesondere deshalb ungenau, weil sie nicht die Thatsache enthält, dass die Verbindung unter Zersetzung schmilzt.

²⁾ Da Kehrman und Mattisson (diese Berichte 35, 343 [1902]) ein Nitrat des Phenanthrenchinons beschrieben haben, waren wir bemüht, auch das 3-Nitrophenanthrenchinon in ein solches überzuführen. Die Bemühungen waren vergebens. Der Chinonsauerstoff scheint durch Eintritt der sauren Nitrogruppe in das Molekül seine basischen Eigenschaften eingebüsst zu haben.

umkrystallisiren, und man kann von dieser Eigenschaft in manchen Fällen mit Vortheil Gebrauch machen.

Erwärmt man das Chinon mit Kalilauge 1:1, so färbt es sich dunkelgrün und geht bei darauffolgendem Verdünnen mit Wasser mit gelbgrüner Farbe in Lösung.

Versuche, das Pikrat des 3-Nitrophenanthrenchinons durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten zu erhalten, ergaben negative Resultate.

3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim.

Dasselbe wird in ähnlicher Weise erhalten, wie das Phenanthrenchinonmonoxim¹⁾. Man erhitzt die Suspension von 3-Nitrophenanthrenchinon in der 50-fachen Gewichtsmenge Alkohol mit der alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Moleküle) ca. 1 Stunde am Rückflusskühler. Das aus Benzol umkrystallisirte Oxim bildet ockergelbe Nadeln, die bei 240° schmelzen²⁾. Sie lösen sich sehr schwer in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Eisessig, Aether, Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. Die kalte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blutroth.

0.3286 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 9.95.

Mononitrodiphenylenchinoxalin, $O_2N \cdot \overset{\cdot}{C}_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C}:N > \overset{\cdot}{C}_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C}:N \cdot C_6H_3$.

Durch Einwirkung von aromatischen Orthodiaminen erhält man aus dem 3-Nitrophenanthrenchinon entsprechende Chinoxalinderivate; z. B. durch Orthophenyldiaminchlorhydrat das Mononitrodiphenylenchinoxalin. 0.77 g 3-Nitrophenanthrenchinon werden in 40 ccm Alkohol suspendirt und mit der alkoholischen Lösung von 0.85 g (1½ Mol.) *o*-Phenyldiaminchlorhydrat ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das resultirende Chinoxalinderivat bildet grünlich-gelbe, bei 252—253° schmelzende Nadeln.

0.2274 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 12.91. Gef. N 12.70

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte **16**, 2178 [1883]; Auwers u. V. Meyer, ebenda **22**, 1989 [1889].

²⁾ Einmal erhielten wir aus der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung dieses Oximes eine grüne Verbindung vom Schmp. 140°, welche die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung zeigte und wahrscheinlich das dem Oxim $\overset{\cdot}{C}O \cdot \overset{\cdot}{C}:N \cdot OH$ desmotrop-isomere Nitrosophenanthrol $\overset{\cdot}{C}(OH) \cdot \overset{\cdot}{C}:NO$ war. Die Isolirung dieser Verbindung ist uns aber trotz vieler Versuche nicht wieder geglückt.

Versuche zur Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinsons auf anderem Wege.

Das 3-Nitrophenanthrenchinon bildet sich in geringer Menge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf 10-Bromphenanthren¹⁾. Die Ausbeute ist klein, weil als Hauptproduct ein 10-Bromnitrophenanthren²⁾ unbekannter Constitution entsteht. Für den Fall, dass das Letztere als Zwischenproduct bei der Bildung des Chinons auftrat und der Generator desselben war, erschien es möglich, dasselbe durch Behandeln mit Chromsäure in 3-Nitrophenanthrenchinon überzuführen.

Der Versuch war um so verlockender, als er auch Aufschluss darüber geben konnte, ob im 10-Bromnitrophenanthren die Nitrogruppe die Stellung 3 inne hat oder nicht.

Das genannte 10-Bromnitrophenanthren entsteht nach Anschütz³⁾ durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Eisessiglösung von 10-Bromphenanthren, nach J. Schmidt und M. Strobel⁴⁾ durch Einwirkung von aus Bleinitrat bereitetem Stickstoffdioxyd auf die benzolische Lösung von 10-Bromphenanthren. Es bildet in reinem Zustande hellgelbe Nadelchen vom Schmp.⁵⁾ 207—208°.

Für unsere Versuche kam ein Präparat zur Verwendung, das nach dem Verfahren von J. Schmidt und Strobel bereitet war.

Die Lösung von 1.1 g 10-Bromnitrophenanthren in 70 ccm heissem Eisessig wurde allmählich mit einer Lösung von 1.76 g Chromsäure (3 Mol.-Gew.) in 20 ccm Eisessig versetzt, wobei lebhafte Reaction eintrat. Die grüne Lösung wurde noch 1 Stunde rückfliessend gekocht. Aus derselben konnten 0.4 g unverändertes 10-Bromnitrophenanthren isolirt werden. Der Rest desselben war vollständig zerstört worden.

Auch bei Abänderungen der Versuchsbedingungen konnte kein 3-Nitrophenanthrenchinon erhalten werden. Da es sich gegen Chromsäure sehr beständig erweist, ist nicht anzunehmen, dass es vorübergehend entsteht und weiter zersetzt wird.

Wir glauben deshalb schliessen zu dürfen, dass im 10-Bromnitrophenanthren (hellgelbe Nadeln vom Schmp. 207—208°) die Nitrogruppe nicht an Stelle 3 haftet.

Nitrirung des Phenanthrenchinsons.

Anschütz⁶⁾ hat durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender und concentrirter Salpetersäure auf Phenanthrenchinon das 2-Mononitrophenanthrenchinon vom Schmp. 257° dargestellt. Wir

1) Ann. d. Chem. 321, 336 [1902]. 2) Diese Berichte 11, 1218 [1878].

3) Diese Berichte 11, 1218 [1878].

4) Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht veröffentlicht.

5) Die Angabe von Anschütz, die Verbindung schmelze bei 195—196°, ist ungenau.

6) Diese Berichte 9, 1404 [1876].

haben constatirt, dass neben dem 2- kein 3-Nitrophenanthrenchinon entsteht, und versucht, Letzteres durch Abänderung der Reaktionsbedingungen zu erhalten. Es gelang nicht, durch Einwirkung von Salpetersäure (verschiedener Concentrationen) auf Phenanthrenchinon das 3-Nitrophenanthrenchinon zu gewinnen. Wohl aber erhält man in folgender Weise glatt und mühelos zwei Dinitroderivate des Phenanthrenchinons.

30 g Phenanthrenchinon werden mit 400 ccm rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) bis zum Verschwinden der rothbraunen Gase, d. i. etwa 20 Minuten lang, gekocht, das erkaltete Reaktionsgemisch wird in die 8-fache Menge Wasser gegossen. Der voluminöse, gelbe Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen durch Abhebern und Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und in 2300 ccm siedendem Eisessig gelöst.

Beim Erkalten der Lösung scheiden sich 13 g eines Dinitrophenanthrenchinons in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 300° ab. Die Verbindung dürfte identisch sein mit dem in der Literatur wiederholt als 2.7-Dinitrophenanthrenchinon¹⁾ beschriebenen Körper.

0.2800 g Sbst.: 23.7 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{14}H_6O_6N_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.31.

Die Eisessig-Mutterlauge dieses Dinitroproductes wird auf ein Achtel ihres Volumens eingeeengt. Aus der erhaltenen concentrirten Lösung scheiden sich 15.5 g eines Dinitrophenanthrenchinons in braungelben Nadeln ab. Dasselbe schmilzt zunächst bei 214—218°, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus 350 ccm Eisessig bei 215—217°. Bei weiterem Umkrystallisiren ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr, die Verbindung ist also rein.

Sie ist bisher noch nicht bekannt, also von uns zum ersten Male dargestellt worden.

0.3950 g Sbst.: 33.4 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{14}H_6O_6N_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.31.

Ueber das diesem Chinon entsprechende Hydrochinon siehe unten.

Die Untersuchung dieser beiden Dinitrophenanthrenchinone wird fortgesetzt.

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. 167, 144; Schultz, ebenda 203, 108; Strassburger, diese Berichte 16, 2346 [1883]; Löwenstein, Inaug.-Diss., Zürich 1898, S. 43; Ann. d. Chem. 321, 336 [1902]; man vergl. Kehrman und Kikine, diese Berichte 32, 2633 [1899]. Wir bezeichnen einstweilen diese Dinitroverbindung und ihre Abkömmlinge ebenfalls als 2.7-Derivate, ohne jedoch anzunehmen, dass die 2.7-Stellung der Substituenten sicher bewiesen ist.

Ueberführung von Phenanthrenchinon und seinen Nitroderivaten in die entsprechenden Hydrophenanthrenchinone.

Gelegentlich des Versuches, das Hydrazon des 3-Nitrophenanthrenchinons zu bereiten, wurde gefunden, dass essigsäures Phenylhydrazin das 3-Nitrophenanthrenchinon glatt zu 3-Nitrohydrophenanthrenchinon reducirt.

Bei weiterer Verfolgung dieses Befundes ergab sich: Phenanthrenchinon und seine oben beschriebenen Nitroderivate werden beim Erwärmen ihrer alkoholischen Suspension mit essigsäurem Phenylhydrazin (genau 1 Mol.-Gew.) quantitativ in Hydrophenanthrenchinon bezw. in Nitro-Hydrophenanthrenchinone übergeführt¹⁾, z. B.:



Wenn auch die Thatsache längst bekannt ist, dass Phenylhydrazin als Reduktionsmittel Verwendung finden kann²⁾, überrascht doch der ausserordentlich glatte und leichte Verlauf der angeführten Reaction.

Nunmehr zum Studium der Hydrophenanthrenchinone angeregt, fanden wir ferner Folgendes:

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die heisse alkoholische Suspension des Phenanthrenchinons oder seiner Nitroderivate tritt unter Abscheidung von krystallisiertem Schwefel ebenfalls glatte Reduction zu den Hydrochinonen ein.

Es liegen hier zwei recht brauchbare Methoden für die Bereitung von Hydrophenanthrenchinonen vor. Die Bedeutung derselben, insbesondere für die Gewinnung von Nitro-Hydrophenanthrenchinonen, ist ohne Weiteres klar. Denn diese Verbindungen lassen sich garnicht durch Nitriren des Hydrophenanthrenchinons erhalten und nicht so leicht und glatt durch Reduction der Nitrophenanthrenchinone mit anderen Reduktionsmitteln.

Die Reduction mit Schwefelwasserstoff dürfte im allgemeinen derjenigen mit Phenylhydrazin vorzuziehen sein, weil schon ein ganz geringer Ueberschuss des letzteren Reagenses Verbarzung des Reductiionsproductes bedingt.

¹⁾ Das Phenylhydrazin zerfällt dabei in bekannter Weise in Benzol, Stickstoff und Wasserstoff: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2$.

²⁾ Man vergleiche z. B. Walther, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 141 [1896]: 53, 433 [1897].

Hydrophenanthrenchinon (9.10-Dioxyphenanthren).

I. *Darstellung mit essigsaurem Phenylhydrazin.* 2 g fein verriebenes Phenanthrenchinon werden in 70 ccm heissem Alkohol aufgeschlämmt, die heisse Suspension wird allmählich mit einer Lösung von 1.0 g Phenylhydrazin (1 Mol.-Gew., genau abzuwägen) in 5 ccm 80-procentiger Essigsäure versetzt. Es erfolgt lebhaftige Stickstoffentwicklung, und man erhält eine klare, gelbrothe Lösung. Das Hydrophenanthrenchinon scheidet sich aus derselben auf Wasserzusatz zunächst milchig ab und erstarrt sehr bald zu federförmigen Krystallaggregaten. Ausbeute 1.8 g.

Es sei bemerkt, dass frühere Experimentatoren aus Phenanthrenchinon und salzsaurem Phenylhydrazin lediglich das Monohydrizon erhielten¹⁾. Neuerdings fanden Bamberger und Grob²⁾, dass sich Phenanthrenchinon unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in eine hochmolekulare Substanz, $C_{28}H_{17}NO$, die sie »Phenanthroxazin« nannten, verwandelt. Genannte Autoren nehmen an, dass dabei das Phenanthrenchinon zunächst in Phenanthrenhydrochinon übergeht, das dann weiter den Körper $C_{28}H_{17}NO$ liefert. Diese Annahme ist nunmehr auch durch unsere Versuche experimentell gestützt.

II. *Darstellung mit Schwefelwasserstoff.* 3 g fein verriebenes Phenanthrenchinon werden in 50 ccm heissem Alkohol suspendirt, in die Suspension wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade 15—20 Minuten lang Schwefelwasserstoff in lebhaftem Strom eingeleitet. Das entstehende Hydrochinon geht mit gelbbrauner Farbe in Lösung und gleichzeitig scheidet sich Schwefel in krystallisirter Form³⁾ ab. Nach dem Erkalten im Schwefelwasserstoffstrom wird vom Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit dem 3-fachen Volumen Wasser versetzt. Man erhält sodann das Hydrophenanthrenchinon als voluminösen, fast weissen Niederschlag, der aus feinen, verfilzten Nadelchen besteht; er wird scharf abgesogen und auf Thon getrocknet.

Von den Eigenschaften des so erhaltenen Hydrophenanthrenchinons heben wir hervor, dass es unter ganz schwachem Sintern von 130° ab scharf bei $147—148^{\circ}$

1) Zincke, diese Berichte 16, 1564 [1883].

2) Diese Berichte 34, 533 [1901].

3) Bei diesem Reduktionsversuch, sowie bei allen, im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen schied sich der Schwefel in Gestalt glimmerglänzender Blättchen ab, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, rechteckige Tafeln erscheinen und bei $123—124^{\circ}$ schmelzen. Sie können, was besonders betont sei, gut aus heissem Alkohol oder heissem Benzol umkrystallisirt werden. Da diese Eigenschaften sich nicht decken mit denjenigen einer der bisher bekannten Schwefelarten, wird eine genaue Untersuchung dieses Schwefels, insbesondere in krystallographischer Beziehung, durchgeführt.

schmilzt. Die in den Lehr- und Hand-Büchern sich findende Angabe¹⁾, das 9.10-Dioxyphenanthren zeige keinen Schmelzpunkt, sondern zersetze sich beim Erhitzen allmählich, ist unrichtig und jedenfalls auf die Untersuchung unreiner Präparate zurückzuführen.

Dasselbe wurde in Form der bei 202° schmelzenden Diacetylverbindung zur Analyse gebracht.

0.2555 g Sbst.: 0.6902 g CO₂, 0.1124 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 73.50, H 4.76.

Gef. » 73.67, » 4.93.

Auch das mit Phenylhydrazin bereitete Hydrophenanthrenchinon wurde durch die Darstellung der Diacetylverbindung näher charakterisirt.

3-Nitro-9.10-Dioxy-Phenanthren.

In derselben Weise, wie es eben für das Phenanthrenchinon geschildert wurde, führt man die Reduction des 3-Nitrophenanthrenchinons mit Phenylhydrazin oder mit Schwefelwasserstoff durch. Man erhält nach dem Umkrystallisiren aus 60-procentiger Essigsäure das 3-Nitro-9.10-dioxyphenanthren in Form rostrother Nadeln von blauem Oberflächenschimmer, die bei 222—223° schmelzen.

0.1620 g Sbst.: 0.3929 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 740 mm).

C₁₄H₉O₄N. Ber. C 65.90, H 3.56, N 5.50.

Gef. » 66.10, » 3.63, » 5.60.

Besonders charakteristisch und werthvoll für die Erkennung der Verbindung ist, dass sie sich in verdünnter Natronlauge (ganz allgemein Alkalihydroxyden) mit intensiv indigoblauer Farbe löst. Diese blaue Lösung ist ausserordentlich empfindlich gegen Sauerstoff und absorbirt denselben ebenso begierig wie alkalische Pyrogallussäurelösung. Sie wird dabei schmutzigbraun. Gegen Luft geschützt, ist sie jedoch ziemlich lange unverändert haltbar. Von Alkalicarbonaten, die vollkommen frei von Hydroxyd sind, wird die Verbindung nicht aufgenommen. Man kann sie deshalb zweckmässig verwenden, um die bekannte Eigenschaft der Phenole, in Alkalihydroxyden löslich und in Alkalicarbonaten unlöslich zu sein, zu demonstrieren; ferner um Alkalicarbonate auf einen Gehalt an Alkalihydroxyd zu prüfen. Die alkalische Lösung der Substanz reducirt in der Kälte Ferrichlorid zu Ferrochlorür, Silbernitratlösung zu Silber.

Mit concentrirter Schwefelsäure geben selbst Spuren des 3-Nitrohydrophenanthrenchinons eine carminrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser

¹⁾ Auch die Monographie von Kunz: »Untersuchungen über Phenanthren« enthält pag. 36 diese falsche Angabe.

hellgelb wird. Diese verdünnte Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge farblos.

Die Verbindung löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, wenig in Benzol, fast garnicht in Ligroin.

Die Bemühungen, aus dem 3-Nitrohydrophenanthrenchinon durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessiglösung das 3-Amidohydrophenanthrenchinon zu erhalten, scheiterten an der geringen Beständigkeit dieser Base. Die Nitroverbindung wird allerdings reducirt und das Zinndoppelsalz der Base gelangt zur Abscheidung; aus diesem aber konnte trotz mehrfacher Versuche die Base nicht in reinem Zustande isolirt werden.

3-Nitro-9.10-acetoxy-oxy-phenanthren¹⁾,
(3-Nitro-monoacetyl-hydrophenanthrenchinon).

Diese Verbindung lässt sich leicht aus dem 3-Nitrohydrophenanthrenchinon durch kurzes Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Sie scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Form eines dicken Krystallbreies ab und wird zweckmässig aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Sie bildet gelbe Nadeln (etwa von der Farbe des Tartrazins) und schmilzt bei 234–235° unter Zersetzung.

0.0880 g Sbst.: 0.2100 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.2512 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₆H₁₁O₅N. Ber. C 63.70, H 3.75, N 4.71.
Gef. » 63.60, » 4.10, » 4.72.

Dass in der Verbindung ein Monoacetylderivat vorliegt, geht auch aus ihrem Verhalten gegen Alkalihydroxyde hervor. Sie löst sich z. B. in verdünnter Natronlauge sofort mit tiefrother Farbe, nach einiger Zeit wird die rothe Lösung blau (Verseifung!) und zeigt dann dieselben Eigenschaften, wie sie vorstehend für die alkalische Lösung des 3-Nitrohydrophenanthrenchinons geschildert sind.

Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure kann die Verbindung in 3-Nitrophenanthrenchinon übergeführt werden.

2.7-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren,
(2.7-Dinitro-hydrophenanthrenchinon).

I. Die Gewinnung aus dem 2.7-Dinitrophenanthrenchinon²⁾ vom Schmp. 300° mittels Phenylhydrazin erfolgt genau nach den beim Hydrophenanthrenchinon gemachten Angaben.

II. Darstellung mit Schwefelwasserstoff. 2 g 2.7-Dinitrophenanthrenchinon werden, auf's feinste pulverisirt, in 80 ccm heissem Alkohol suspendirt. In die in schwachem Sieden erhaltene Suspen-

¹⁾ Es ist unentschieden, ob sich die Acetoxygruppe in Stellung 9 oder 10 befindet.

²⁾ Siehe S. 3122 dieser Abhandlung.

sion wird etwa 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten krystallisirt mit dem Schwefel auch ein Theil des Reductionsproductes aus. Man verdünnt deshalb die alkoholische Lösung mit 150 ccm Wasser und zieht den ziegelrothen Niederschlag nach dem Trocknen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, wobei nur der Schwefel in Lösung geht. Das so erhaltene Product ist sehr rein. Ausbeute 1.8 g.

Es krystallisirt aus Alkohol in haarfeinen, ziegelrothen Nadeln, die bei 274° unter Zersetzung schmelzen.

0.3090 g Sbst.: 25.5 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{14}H_8O_6N_2$, Ber. N 9.28. Gef. N 9.33.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Natronlauge mit grüner Farbe. Die grüne Lösung oxydirt sich weniger leicht an der Luft als die blaue Lösung des 3-Nitro-9.10-dioxyphenanthrens; erst bei längerem Schütteln oder beim Kochen wird sie braungelb.

Monobenzoylderivat des 2.7-Dinitro-9.10-dioxyphenanthrens.

Die Lösung des 2.7-Dinitrohydrophenanthrenchinons (0.8 g) in Essigester wird mit Benzoylchlorid (2 Mol.-Gew. = 0.76 g) und der äquivalenten Menge trocknen Kaliumcarbonats (0.373 g) 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eindunsten der von den Kaliumsalzen abfiltrirten Lösung hinterbleibt ein dunkelbrauner Rückstand. Zur Reinigung löst man denselben in heissem Eisessig und fällt die Lösung mit Wasser. Man erhält so das Monobenzoylderivat als körnigkrystallinisches, gelbes Pulver, das, unter Sintern von 260° ab, bei 271° schmilzt; es enthält vielleicht geringe Mengen des Dibenzoylderivates, wie der Stickstoffgehalt vermuthen lässt.

0.2312 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{21}H_{12}O_7N_2$. Ber. N 6.92. Gef. N 6.62.

2.7-Dinitro-9.10-diacetoxyphenanthren.

Kocht man die Lösung des Hydrochinons in der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit, so scheidet sich nach dem Abkühlen der Lösung das Diacetylderivat in hellgelben Nadeln aus, die bei 285° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2387 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.39.

Da in diesem Derivat die Hydroxylgruppen vor Oxydation geschützt sind, ist die entsprechende, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entstehende Diamidoverbindung recht beständig. Sie lässt sich gut diazotiren, die Diazoverbindung liefert beständige Azofarbstoffe, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit zweckmässig direct auf der Faser entwickelt werden. So z. B. erhält man durch Kuppeln

mit essigsauerm Dimethylanilin einen braunrothen, durch Kuppeln mit alkalischer α -Naphthollösung einen rothvioletten Farbstoff, die beide licht- und seifen-echt sind.

Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren¹⁾ vom Schmp. 201^o,
(Dinitro-hydrophenanthrenchinon vom Schmp. 201^o).

Diese Verbindung entsteht, wenn man das vorstehend erwähnte Dinitrophenanthrenchinon vom Schmp. 215—217^o mit Phenylhydrazin oder mit Schwefelwasserstoff in gleicher Weise reducirt, wie es beim Hydrophenanthrenchinon geschildert ist. In ihr liegt also das dem Dinitrophenanthrenchinon vom Schmp. 215—217^o entsprechende Hydrochinon vor, und sie kann auch leicht z. B. mit concentrirter Salpetersäure wieder zu diesem Chinon oxydirt werden. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure in glänzenden, hellrothen Blättchen vom Schmp. 201^o.

0.1709 g Sbst.: 14.7 ccm N (24^o, 744 mm).

$C_{14}H_8O_6N_2$. Ber. N 9.28. Gef. N 9.41.

Die Substanz löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, weniger leicht in Aether und Benzol, garnicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Von Natronlauge wird sie mit dunkelgrüner Farbe gelöst; die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig und gegen Sauerstoff nicht so empfindlich, wie diejenige des 3-Nitrohydrophenanthrenchinons.

Zur Darstellung des Dibenzoyl-esters wird die ätherische Lösung der Substanz mit Benzoylchlorid (2 Mol.-Gew.) und der äquivalenten Menge trocknen Kaliumcarbonats mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das aus Eisessig umkrystallisirte Dibenzoylderivat schmilzt, unter Sintern von 196^o ab, bei ca. 210^o.

0.1582 g Sbst.: 8.4 ccm N (22^o, 737 mm).

$C_{28}H_{16}O_8N_2$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.81.

Das Diacetyl-derivat erhält man beim Kochen des Dinitrohydrophenanthrenchinons mit Essigsäureanhydrid in weissen Nadeln, die bei 258^o schmelzen.

0.3140 g Sbst.: 21.2 ccm N (24^o, 742 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.37.

Die Untersuchung der Nitro-Phenanthrenchinone und Nitro-Hydrophenanthrenchinone wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Die Stellung der Nitrogruppen in dieser Verbindung ist unbekannt.