

zeigte diese nach Verlauf von 4 Minuten die gleiche Intensität wie eine 0.2-procentige, wässrige Eosinlösung. (Ein Controllversuch mit Iso-diazat ergab keine Spur Rothfärbung.)

Mit β -Naphтол trat im Verlauf einer Minute Fällung ein.

Es ergibt sich also das Resultat: Die Verseifungsproducte des *p*-Bromdiazobenzolesters verhalten sich bei der Kuppelung analog wie diejenigen des Diazobenzolesters. Unter den verschiedenen angegebenen Bedingungen verhalten sich die Verseifungsproducte auch dieses Esters bei der Kuppelung wie normale Diazotate.

Meine Ergebnisse stehen somit in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hrn. Bamberger¹⁾.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Bedingungen ausfindig zu machen, welche — den citirten²⁾ Stellen und Privatmittheilungen zufolge — Hrn. Hantzsch bei seinen Kuppelungsversuchen wiederholt zu dem Ergebniss geführt haben, dass sowohl aus Diazobenzolester trotz der von Hantzsch betonten Zersetzlichkeit, als auch aus *p*-Bromdiazobenzolester nur Antidiazotat entsteht.

Da anders gewählte Concentrationsbedingungen die nächstliegende Ursache zu sein scheinen, so ist zu hoffen, dass die obigen genauen Angaben derselben auch zur Aufklärung der Discrepanz beitragen.

Stockholms Högskola, Juli 1903.

429. Julius Schmidt und Max Strobel: Ueber 9-Nitrophenanthren und dessen Reductionsproducte. (Studien in der Phenanthrenreihe. VI. Mittheilung)³⁾.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

Das 9-Nitrophenanthren hat J. Schmidt vor einiger Zeit durch Einwirkung von Natriummethylat auf Mononitrobisdihydrophenanthrenoxyd erhalten⁴⁾ und dann gemeinschaftlich mit M. Strobel⁵⁾ in 9-Amidophenanthren übergeführt. Da die Gewinnung des 9-Nitrophenanthrens auf dem angedeuteten Wege mit umständlichen Ope-

¹⁾ Diese Berichte 28, 225 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 325, 232, 245 [1902]. Die Diazoverbindungen. Sammlung chem.-techn. Vortr., 55.

³⁾ Die 5 vorhergehenden Mittheilungen finden sich diese Berichte 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3257 [1900]. ⁵⁾ Ebenda 34, 1461 [1901].

rationen verbunden ist, suchten wir auf einfachere Art zu demselben zu gelangen.

Dieses Ziel wurde erreicht durch Nitrierung von Phenanthren in Eisessiglösung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid¹⁾. Bei Anwendung von Salpetersäure allein oder von Salpetersäure und Schwefelsäure konnte 9-Nitrophenanthren unter den Nitrierungsproducten nicht aufgefunden werden. Diese Verschiedenheit im Verlaufe der Nitrierung ist nunmehr unter Berücksichtigung der eben citirten, interessanten Arbeit von Pictet und Genequand leicht verständlich und beruht offenbar auf der vorübergehenden Bildung der Diacetylsalpetersäure.

Die Ausbeute an 9 Nitrophenanthren lässt zwar auch nach der neuen Darstellungsmethode viel zu wünschen übrig, wie aus den unten folgenden Zahlenangaben ersichtlich ist. Immerhin kann jetzt die Substanz zu den unschwer zugänglichen gezählt werden und wir haben deshalb die frühere Untersuchung vervollständigt.

Von den nunmehr erhaltenen Resultaten seien folgende hervorgehoben:

1. Das 9-Nitrophenanthren kann gut mit Hilfe des Pikrates — hellgelbe Nadeln vom Schmp. 98—99° — identificirt werden.

2. Das 9-Nitrophenanthren lässt sich durch geeignete Mittel in der Weise partiell reduciren, dass zwei Moleküle miteinander in Bindung treten. Wir gelangten so zu den ersten Repräsentanten von Azoxy- und nicht gemischten Azo-Körpern der Phenanthrenreihe, dem 9-Azoxy- und 9-Azo-Phenanthren.

3. Es liess sich neben dem früher mitgetheilten ein weiterer von diesem unabhängiger Beweis für die 9-Stellung der Nitrogruppe erbringen. Die Nitroverbindung kann auf dem bekannten Wege über Amido- und Diazo-Körper in das entsprechende Oxyderivat — schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 149° — übergeführt werden. Dasselbe erwies sich identisch mit einem Monoxyphenanthren, das in der Literatur wiederholt als »Phenanthron« beschrieben und seinen Bildungsweisen zu Folge sicherlich als 9-Oxyphenanthren anzusprechen ist.

Wack und Frey²⁾ gewannen dasselbe aus dem 9-phenanthrensulfo-sauren Kalium durch Kalischmelze. Japp und Klingemann³⁾, Japp und Findlay⁴⁾ erhielten es aus dem Phenanthrenchinon durch Kochen mit Jod-

¹⁾ Die Versuche wurden im Sommersemester 1902 begonnen vor dem Erscheinen der Mittheilung von Pictet und Genequand: »Ueber eine Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure«, diese Berichte **35**, 2526 [1902].

²⁾ Ibang.-Diss. Zürich 1900; Ann. d. Chem. **321**, 298 [1902].

³⁾ Chem. Soc. Journ. **63**, 770.

⁴⁾ ebenda **71**, 1115.

wasserstoff bezw. mit Jodwasserstoff und Phosphor; Lachowicz¹⁾ stellte es dar durch Reduction von Dichlorphenanthren mit Eisenfeile, Pschorr und Schröter²⁾ bereiteten es durch Erhitzen von 9-Phenanthrylurethan mit Salzsäure.

4. Alle Bemühungen, das leicht darzustellende 9-Bromphenanthren³⁾ in das 9-Nitro-, 9-Amido- oder 9-Oxy-Phenanthren überzuführen, waren vergebens.

Diese negativen Resultate sind insofern von Interesse, als sie darthun, dass das Brom in dieser Verbindung, trotzdem es in der sonst leicht angreifbaren Brücke steht, ebenso fest gebunden ist wie in den Bromarylen.

Es sei auch noch besonders darauf hingewiesen, dass der Erste, welcher das 9-Amidophenanthren in Händen hatte, R. Japp war. Er hat es gemeinschaftlich mit Findlay durch Erhitzen von Phenanthron im Ammoniakstrom auf 200—210° erhalten und nebst dem salzsauren Salz flüchtig beschrieben⁴⁾.

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

²⁾ Diese Berichte 35, 2728 [1902].

³⁾ Hayduck, Ann. d. Chem. 167, 197.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 1123 [1897]. Hr. Japp hatte die Liebesswürdigkeit, mich in einem Briefe vom 19. Juli 1901 auf diese Abhandlung aufmerksam zu machen und mir Proben des von ihm dargestellten 9-Amidophenanthrens und Monobenzoyl-9-Amidophenanthrens zu übersenden. Ein Vergleich dieser Präparate mit den von mir bereiteten erwies deren völlige Identität. Wenn man nämlich das 9-Amidophenanthren wiederholt nach der von Japp angegebenen Art umkrystallisiert durch Auflösen in Aether mit nachherigem Zusatz von Ligroin, so gelingt es, den Schmelzpunkt desselben, den ich ursprünglich zu 135—136° angab, auf 137—138° zu erhöhen.

Andererseits ist aber auch Nachfolgendes zu berücksichtigen: Aus den alkoholischen Mutterlaugen, die beim Umkrystallisiren des rohen, aus 9-Nitrophenanthren gewonnenen Amidophenanthrens resultiren, erhält man nach dem Einengen ein Amidophenanthren, das unscharf bei 115—120° schmilzt, theils aus Nadeln, theils aus kugelligen Krystallwarzen besteht, graubraun gefärbt ist, und dessen Schmelzpunkt auch nach weiterem Umkrystallisiren nicht schärfer wird.

Es lag die Vermuthung nahe, dass dieses Product ein Isomeres des Amidophenanthrens vom Schmp. 137—138° sei, umso mehr, als ja A. Werner und J. Kunz (diese Berichte 34, 2524 [1901]; Ann. d. Chem. 321, 312 [1902]) von dem 3-Amidophenanthren zwei Modificationen isolirt haben. Wir konnten jedoch bei der weiteren Verfolgung dieser Erscheinung keinerlei zwingende Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung erbringen. Beide Präparate gaben stets die gleichen Derivate, auch in den Fällen, wo bei der Herstellung dieser Derivate jede Umlagerung ausgeschlossen ist.

Es scheint also, dass dem aus den Mutterlaugen isolirten Amidophenanthren eine geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigung,

Experimentelles.

9-Nitrophenanthren, $C_{14}H_9NO_2$.

Die Darstellung unter Verwendung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid gestaltet sich folgendermaassen: 20 g Phenanthren werden in einem Gemisch von 40 ccm Eisessig und 30 ccm Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht. Zu der unter Rückfluss schwach siedenden Lösung fügt man im Verlauf von 2—3 Stunden allmählich 15 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45). Es tritt lebhaft Reaction ein und man erhält eine tiefrothe Lösung. Dieselbe wird in 1 L Wasser gegossen. Der sich ausscheidende harzige Niederschlag setzt sich rasch zu Boden, wird durch Abgiessen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Wasser decantirt. Man entzieht ihm das 9-Nitrophenanthren durch 5—6 maliges Auskochen mit je 80 ccm Alkohol. Die harzigen Producte, die vorerst nicht weiter untersucht wurden, bleiben zum grössten Theil ungelöst zurück. Nur eine geringe Menge geht in Lösung, scheidet sich aber so rasch wieder ab, dass man die alkoholische Flüssigkeit von derselben abgiessen kann, bevor die Krystallisation des 9-Nitrophenanthrens beginnt. Das Letztere krystallisirt aus der auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengten Lösung in kugelförmigen Krystallaggregaten, die von wenig Harz durchsetzt sind. Dieselben werden mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie scharf bei $116 - 117^\circ$ schmelzen. Ausbente 3—5 g.

0.1880 g Subst.: 10.2 ccm N (15.5° , 743.5 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.21.

Die Identität der Verbindung mit dem früher beschriebenen 9-Nitrophenanthren wurde des Weiteren nachgewiesen durch Ueberführung derselben in 9-Amido- und 9-Oxy-Phenanthren und durch Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung. In letzterem Falle tritt keine Chinonbildung ein, sondern die Substanz bleibt unverändert.

Den früheren Angaben¹⁾ über das 9 Nitrophenanthren fügen wir noch Folgendes hinzu:

100 g Eisessig lösen bei 17° 2.05 g der Verbindung, also Löslichkeit in Eisessig bei 17° . . . i:48.75.

Während eine kalte Lösung von Phenanthren in Schwefelkohlenstoff beim Versetzen mit Brom dieses aufnimmt, unter Bildung von Phenanthrendibromid²⁾,

welche auch beim Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann, hartnäckig anhaftet. Dieselbe drückt den Schmelzpunkt um etwa 20° herunter.

Diese Schmelzpunktdifferenz allein scheint mir aber für die Annahme einer Isomerieerscheinung nicht ausreichend zu sein. J. Schmidt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3258 [1900]; 34, 1462 [1901].

²⁾ Hayduck, Ann. d. Chem. 167, 177.

$C_{14}H_{10}Br_2$, addirt das 9-Nitrophenanthren kein Brom. Eine Lösung von 2 g Nitrophenanthren in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit einer Lösung von 1.5 g Brom in 10 ccm dieses Lösungsmittels allmählich vermischt. Nach zweitägigem Stehen der Flüssigkeit bei 0° konnte das 9-Nitrophenanthren unverändert zurückgewonnen werden.

Es wird auch durch Erwärmen mit Brom in Chloroformlösung auf dem Wasserbade nicht angegriffen.

9-Nitrophenanthren-Pikrat, $C_{14}H_9NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

1 g des Nitrophenanthrens wird in 120 ccm kaltem Aethylalkohol gelöst und die Lösung mit 60 ccm gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Die Abscheidung des Pikrates beginnt nach etwa 3 Stunden und ist nach 12 Stunden beendet.

Es bildet hellgelbe Nadeln, die unter Sintern von 96° ab, bei $98-99^\circ$ schmelzen.

0.1900 g Sbst.: 20.0 ccm N (9.5° , 734 mm).

$C_{20}H_{12}O_9N_4$. Ber. N 12.37. Gef. N 12.20.

9-Azoxyphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot \overset{\text{O}}{\text{N}} - \text{N} \cdot C_{14}H_9 \cdot C_2H_6O$.

Dasselbe wird zweckmässig dargestellt durch elektrolytische Reduction des 9-Nitrophenanthrens mit der theoretischen Strommenge in heisser, alkoholischer, alkalischer Lösung.

Im Wesentlichen hielten wir die von Elbs¹⁾ gelegentlich der Reduction der Alkyläther von Nitrophenolen angegebene Versuchsanordnung inne und benutzten als Kathodengefäss ein Becherglas, in welchem sich ein zu einem Cylinder zusammengerolltes Nickeldrahtnetz von 10 cm Höhe und 20 cm Breite befand. Das Anodengefäss bildete eine mit concentrirter Sodalösung beschickte und mit einer Platinelektrode versehene Thonzelle von etwas kleinerem Durchmesser.

Nachdem in den Kathodenraum eine Lösung von 5 g 9-Nitrophenanthren in 300 ccm ca. 80-procentigem Alkohol eingefüllt war und 10 g Natriumacetat in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben waren, liessen wir einen Strom von ca. $1\frac{1}{2}$ Ampère und 6 Volt auf das Bad wirken. Dasselbe wurde gleichzeitig durch Erwärmen auf dem Wasserbade genügend heiss erhalten. Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich allmählich intensiv weinroth und es schieden sich rothbraune Kryställchen ab. Nachdem die berechnete Strommenge (108 Ampèrere Minuten) durch das Bad geschickt ist, macht sich Wasserstoffentwicklung bemerkbar und die Elektrolyse wird unterbrochen.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 7, 145 [1900]. Man vergl. auch C. Haeussermann und O. Schmidt, diese Berichte 34, 3769 [1901].

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das rothbraune Krystallpulver abfiltrirt ¹⁾, zur Befreiung von anorganischen Bestandtheilen mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit 200 ccm Alkohol ausgekocht.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Product (3.5 g) stellt ein bordeauxrothes Krystallpulver (kleine Nadelchen) dar, das bei 254—255° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse dieses Productes ergibt, dass Azoxyphenanthren mit einem Gehalt von 1 Mol. Krystallalkohol vorliegt.

0.1956 g Sbst.: 0.5800 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.2514 g Sbst.: 14.3 ccm N (23°, 740 mm). — 0.2618 g Sbst.: 13.9 ccm N (11 5°, 731 mm).

C₂₈H₁₈ON₂.C₂H₆O. Ber. C 81.08, H 5.41, N 6.31.

Gef. » 80.87, » 5.68, » 6.24, 6.08.

Eine directe Bestimmung des Krystallalkohols in der Verbindung war leider nicht möglich; denn derselbe entweicht bei 130—140° noch nicht und bei längerem Erhitzen der Verbindung auf höhere Temperatur erleidet dieselbe Zersetzung.

Das 9-Azoxyphenanthren löst sich schwer in kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, Aether und Eisessig. Aus der heissen Lösung in viel Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Prismen und Nadeln ab, die den oben angegebenen Zersetzungspunkt 254—255° zeigen.

Charakteristisch für dasselbe ist, dass es sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit intensiv kornblumblauer Farbe löst. Die blaue Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser röthlich braune Flocken ab, die von Natronlauge ohne charakteristische Farbe aufgenommen werden.

Von verdünntem Alkali wird das 9-Azoxyphenanthren nicht merklich verändert, von überschüssigem Zinnchlorür wird es in 9-Amidophenanthren verwandelt.

Bekanntlich verläuft die Ueberführung des Nitrobenzols in Azoxybenzol am glattesten beim Behandeln desselben mit Natriummethylat. Deshalb wurde auch versucht, das Azoxyphenanthren auf diesem Wege herzustellen. Die Versuche waren vergebens. Das Nitrophenanthren kann nach mehrstündigem Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung unverändert zurückgewonnen werden, wird also durch Natriummethylat nicht angegriffen.

9-Azophenanthren, C₁₄H₉.N:N.C₁₄H₉.

Die Verbindung lässt sich, wenn auch in schlechter Ausbeute erhalten durch Reduction des Nitrophenanthrens mit Zinkstaub und Kalilauge in alkoholischer Lösung. Bei richtig gewählten Mengenverhältnissen

¹⁾ Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Einengen circa 1 g eines röthlichen Pulvers ab, das unscharf zwischen 100° und 130° schmilzt und nicht weiter untersucht wurde.

nissen und rechtzeitiger Unterbrechung des Processes, kann die weitere Reduction des Azophenanthrens vermieden werden.

Man verfährt also folgendermaassen: 2 g fein gepulvertes Nitrophenanthren werden in 100 ccm 96-procentigem, heissem Alkohol gelöst, die Lösung wird mit einer Auflösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser vermischt. Man erhält die Mischung am Rückflusskühler in schwachem Sieden und trägt allmählich 2.5 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an und es scheidet sich gleichzeitig ein rother Niederschlag ab. Nach 3-stündigem Erhitzen ist die Reduction beendet.

Das ausgeschiedene Azophenanthren wird durch Abschlämmen möglichst vollständig vom Zinkstaub getrennt. Zur Entfernung der geringen Mengen beigemischten Zinkstaubes digerirt man es mit kalter Normal-Schwefelsäure, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu bemerken ist, wäscht es dann mit heissem Wasser und schliesslich mit heissem Alkohol aus.

Das so erhaltene Azophenanthren — fraisefarbene Nadeln — wurde nach dem Trocknen bei 100° zur Analyse gebracht.

0.1650 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.0734 g H₂O — 0.1688 g Sbst.: 10.4 ccm N (8.5°, 744 mm).

C₂₈H₁₈N₂. Ber. C 87.96, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 87.77, » 4.94, » 7.33.

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so z. B. in Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, Aceton und Ligroïn; etwas leichter, aber immer noch sehr wenig löst sie sich in heissem Benzol und Toluol.

Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; vielmehr zersetzt sie sich beim Erhitzen unter allmählicher Verflüssigung von 270° ab und ist bei 320° noch nicht vollkommen flüssig.

Beim Uebergiessen des 9-Azophenanthrens mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält man, auch bei Verwendung sehr geringer Substanzmengen, eine intensiv blaue Lösung, die einen deutlichen Stich ins Rothe zeigt. (Azoxyphenanthren giebt bei gleicher Behandlung eine rein kornblau-blaue Lösung.) Beim Eingiessen der blauen, schwefelsauren Lösung in Wasser scheiden sich gelbe Flocken ab, die von verdünnter Natronlauge leicht mit blauer Fluorescenz aufgenommen werden. (Aus der blauen Lösung des 9-Azoxyphenanthrens in Schwefelsäure scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser rothbraune Flocken ab, die sich in Natronlauge nur schwer und ohne Fluorescenz auflösen.)

Die Reduction des 9-Nitrophenanthrens mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak verläuft energischer als diejenige mit Zinkstaub und alkoholischem Kali und führt schliesslich zum 9-Amidophenanthren. Wir haben viele derartige Reductionsversuche

durchgeführt, und es ist uns bei einigen gelungen, eine Substanz zu isoliren, die in weissen Nadeln krystallisirt, bei 220—221° unter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt und die Zusammensetzung des 9-Hydrazophenanthrens zeigt. Indessen hängt die Entstehung dieser Verbindung so sehr von Zufälligkeiten, wahrscheinlich in erster Linie von der Beschaffenheit des Zinkstaubs ab, dass wir leider nicht in der Lage sind, ein zuverlässiges Darstellungsverfahren für dieselbe anzugeben. Aus demselben Grunde war es uns auch nicht möglich, die für die nähere Untersuchung nothwendige Menge Material zu beschaffen.

Von den Eigenschaften der Verbindung erwähnen wir nur noch, dass sie sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe löst.

Den früheren Angaben über die

Salze und Derivate des 9-Amidophenanthrens¹⁾

ist Folgendes anzufügen:

Das *Sulfat*, $(C_{14}H_{11}N)_2H_2SO_4$, wird am besten dargestellt, indem man die heisse alkoholische Lösung der Base mit heisser, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Alkohol silbergraue, glänzende Nadeln, die bei ca. 230° schmelzen.

0.1135 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0542 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{24}N_2SO_4$. Ber. SO_4 19.84. Gef. SO_4 19.63.

Das *Nitrat*, $C_{14}H_{11}N.HNO_3$, analog bereitet wie das Sulfat, krystallisirt in weissen Nadeln, die sich leicht brann färben und bei 163° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1688 g Sbst.: 15.6 ccm N (8.5°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 10.95.

Das *Oxalat*, $(C_{14}H_{11}N)_2H_2C_2O_4$, hergestellt durch Zusatz von wässriger Oxalsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base, bildet gelblich weisse Nadeln, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

0.1864 g Sbst.: 10.0 ccm N (9.5°, 731 mm).

$C_{30}H_{24}O_4N_2$. Ber. N 5.88. Gef. N 6.20.

Mono-Benzolsulfonyl-9-Amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.SO_2.C_6H_5$.

2 g Amidophenanthren werden in 100 ccm Aether gelöst und im Scheidetrichter mit ca. 10 g Benzolsulfochlorid unter Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid vollständig verschwunden ist. Die über Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung wird eingedunstet. Der

¹⁾ Man vergl. diese Berichte 34, 1465 [1901].

Rückstand besteht der Hauptsache nach aus dem Mono-Benzolsulfonylderivat, enthält aber auch geringe Mengen der Di-Benzolsulfonylverbindung. Krystallisirt man denselben aus viel Alkohol um, so scheidet sich zunächst die Erstere der beiden Verbindungen ab, während die Letztere in Lösung bleibt und durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden kann.

Das Mono-Benzolsulfonyl-9-Amidophenanthren krystallisirt aus Alkohol in moosartig gruppirten, glänzenden, weissen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen.

0.3456 g Sbst.: 13.2 ccm N (10°, 743 mm).

$C_{20}H_{15}O_2NS$. Ber. N 4.21. Gef. N 4.45.

Es löst sich leicht in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in kaltem Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin.

Di-Benzolsulfonyl-9-Amidophenanthren, $C_{14}H_9N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Wie vorstehend beschrieben, wird es aus der Mutterlauge von der Mono-Benzolsulfonyl-Verbindung erhalten. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es fast weisse Nadeln dar, die bei 263—264° schmelzen.

0.4068 g Sbst.: 10.6 ccm N (10.5°, 745 mm.)

$C_{26}H_{19}O_4NS_2$. Ber. N 2.96. Gef. N 3.04.

Es löst sich in allen Lösungsmitteln etwas schwerer als die Mono-Verbindung:

Symm. Di-9-Phenanthryl-thioharnstoff, $S:C:(NH.C_{14}H_9)_2$.

1.5 g 9-Amidophenanthren, 20 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelkohlenstoff werden am langen Rückflusskühler im Wasserbade ca. 8 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff ist gut am Geruch zu erkennen. Der Harnstoff scheidet sich allmählich in gelblich-weissen Krystallen (quadratische Prismen und Pyramiden sowie Combinationen von beiden) ab. Dieselben schmelzen scharf bei 229°.

0.3528 g Sbst.: 20.16 ccm N (8°, 743 mm).

$C_{29}H_{21}N_2S$. Ber. N 6.54. Gef. N 6.74.

9-Dimethylamidophenanthren-Jodmethylat, $C_{14}H_9.N(CH_3)_2CH_3J$.

Es wird erhalten durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung des 9-Amidophenanthrens mit Jodmethyl bei Gegenwart von Natriummethylat.

In 50 ccm Methylalkohol werden zunächst 0.5 g Natrium und dann 2 g 9-Amidophenanthren aufgelöst. Die Lösung wird mit 10 g Jodmethyl versetzt und 12 Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten. Die heisse Lösung wird vom abgeschiedenen Jodnatrium durch Filtration getrennt

und zur Krystallisation sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden haben sich reichliche Mengen des Jodmethylates abgeschieden.

Es bildet hellbraune Prismen, die sich leicht zu grösseren Krystalldrusen vereinigen und bei 217° unter lebhafter Zersetzung (Abspaltung von Jodmethyl) schmelzen.

0.3092 g Subst. (bei 100° getrocknet): 10.0 ccm N (11°, 740 mm).

$C_{17}H_{18}NJ$. Ber. N 3.86. Gef. N 3.97.

Diazotirung des 9-Amidophenanthrens und Ueberführung desselben in 9-Oxyphenanthren.

Die Diazotirung des 9-Amidophenanthrens verläuft nicht glatt. Vielmehr entstehen zufolge der oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure ausser der Diazoverbindung Nebenproducte, die im Wesentlichen Gemische von 9-Azoxy- und 9-Azo-Phenanthren darstellen.

Die günstigsten Resultate erzielt man noch nach folgendem Verfahren: 3 g reines Amidophenanthren, in der Reibschale aufs Feinste verrieben mit 150 ccm kalter $\frac{1}{3}$ -*n*-Schwefelsäure, werden ganz allmählich unter fortwährendem Umrühren mit der wässrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich ein rother Niederschlag aus, während das Diazoniumsulfat in Lösung bleibt. Man trennt beide durch Filtration.

Die Lösung des Diazoniumsulfats ist intensiv rothgelb¹⁾ gefärbt und kuppelt mit Naphtolen, Dimethylanilin u. s. w. unter Bildung von Azofarbstoffen. Zur Ueberführung in Phenanthrol entfernt man zunächst aus der rothgelben Diazoniumlösung etwa vorhandene überschüssige, salpetrige Säure durch Schütteln mit wenig schwefliger Säure und erhitzt sie alsdann auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Die erkaltete Flüssigkeit, in der rothbraune, harzige Massen suspendirt sind, wird wiederholt ausgeäthert. Der rothen, ätherischen Lösung entzieht man das Oxyphenanthren durch wiederholtes Durchschütteln mit *n*-Kalilauge. Die alkalische Lösung wird angesäuert, ausgeäthert und die Aetherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Phenanthrol als röthlichgelbe, harzige Masse. Es bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und schliesslich aus Ligroin schwach gelb gefärbte Nadeln, die den Schmp. 149° des bekannten 9-Oxyphenanthrens zeigen.

Die Acetyl-Verbindung desselben, nach den Angaben von Frey¹⁾ bereitet, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 77°, ist also identisch mit dem von Frey hergestellten Acetylderivat.

¹⁾ Gelb gefärbte Diazoniumsalze sind bereits bekannt; man vergl. diese Berichte 33, 2180 [1900]; 34, 1758 [1901].

Der oben erwähnte rothe Niederschlag (ca. 1.5 g), der sich bei der Diazotirung neben dem Diazoniumsulfat bildet, besteht der Hauptsache nach aus 9-Azoxyphenanthren. Nach dem Auskochen mit Alkohol stellt er ein bordeauxrothes Pulver dar, das beim Erhitzen von etwa 220° ab sintert und bei ca. 260° unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumblauer Farbe, zeigt aber einen etwas höheren Stickstoffgehalt wie das reine Azoxyphenanthren.

0.1776 g Sbst.: 11.5 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{23}H_{18}ON_2$. Ber. N 7.04. Gef. N 7.44.

β -Naphthol-azo-9-phenanthren, $C_{14}H_9.N:N.C_{10}H_6.OH$.

Das Natriumsalz dieser Verbindung fällt als bordeauxrother Niederschlag aus beim Vermischen der Lösung von Diazophenanthren-sulfat mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol. Man verreibt es mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt das resultirende, violette Pulver aus Eisessig um.

Das so erhaltene β -Naphtholazophenanthren bildet dunkelrothbraune Kryställchen, die beim Erhitzen von 200° ab sintern und bei ca. 240° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Es löst sich ausserordentlich schwer in Wasser und verdünnten Alkalien, leichter in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform.

0.2866 g Sbst.: 20.4 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{24}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.04. Gef. N 7.81.

Die Substanz färbt, auf der Faser entwickelt, Baumwolle bordeauxroth.

Beim Kuppeln des Diazophenanthrenchlorids mit Sulfanilsäure erhält man ebenfalls einen rothen, in Wasser und verdünnten Alkalien sehr schwer löslichen Farbstoff.

Die Untersuchung des 9-Nitro- und 9-Amido-Phenanthrens wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

1) Inaugural-Dissertation, Zürich 1900, S. 51.