

allen organischen Solventien, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich. Nach der Analyse ist die Verbindung Malonsäureesterdisulfid.

0.2763 g Sbst.: 0.3448 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1958 g Sbst.: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 43.94, H 5.80, S 17.24.  
Gef. » 43.73, » 6.08, » 17.14.

0.280 g Sbst. in 20 ccm Benzol gelöst: Δ = 0.193. — 0.499 g Sbst. Δ = 0.338. Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 402, 412.

Die Zusammensetzung des Syrups, der sich weit leichter in allen Solventien löst, ist die gleiche wie die der Krystalle. Auch ein Unterschied im Mol.-Gew. scheint nicht zu bestehen.

0.1975 g Sbst.: 0.2461 g BaSO<sub>4</sub>. Ber. S 17.24. Gef. S 17.09.

0.511 g Sbst. in 20 ccm Benzol: Δ = 0.346°, in 30 ccm Benzol: Δ = 0.219°. Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 410, 432.

Durch Alkali wird die Verbindung sehr rasch zerstört. Mit Schwermetall werden keine Verbindungen gebildet, doch beginnt fast momentan Abscheidung der Sulfide. Durch Phenylhydrazin wird unter lebhafter Reaction sämtlicher Schwefel abgeschieden, theils molekular, theils als Schwefelwasserstoff, sodass es scheint, als ob das Disulfid anders constituirte ist als das Mono- und Tri-Sulfid des Methyl-esters (s. o.).

Aus dem syrupösen Product, das bei der Einwirkung von SCl<sub>2</sub> auf Malonsäureäthylester entsteht, konnten wir einen einheitlichen Körper nicht isoliren. Theilweise Chlorirung constatirten wir auch hier.

## 628. Julius Schmidt: Die Nitroderivate des Phenanthrenchinons.

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Vor kurzem habe ich gemeinschaftlich mit A. Kämpf<sup>1)</sup> bei der Einwirkung höchstconcentrirter, rauchender Salpetersäure auf Phenanthrenchinon zwei isomere Dinitrophenanthrenchinone vom Schmp. 300° bzw. 215—217° erhalten. Das Erstere der beiden Isomeren wurde mit Vorbehalt als das von Gräbe<sup>2)</sup>, Schultz<sup>3)</sup> und Strassburger<sup>4)</sup> bereits beschriebene 2.7-Dinitrophenanthrenchinon ange-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3117 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 167, 144 [1873].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 203, 108 [0000].

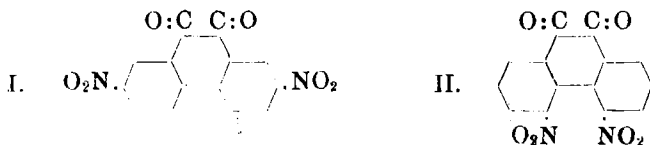
<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 2346 [1883].

sprochen. Das zweite Isomere, das im reinsten Zustand den Schmelzpunkt  $228^{\circ}$  zeigt, war bisher nicht bekannt gewesen, und es lagen zunächst keinerlei Thatsachen vor, welche Vermuthungen über dessen Constitution zugelassen hätten.

Die nähere Untersuchung dieser beiden Verbindungen gab Veranlassung, die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthrenchinon unter den mannigfaltigsten Bedingungen gründlich zu studiren und die dabei auftretenden Nitroderivate eingehend zu charakterisiren. Die diesbezüglichen Arbeiten, welche hauptsächlich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Kämpf durchgeführt wurden, theile ich in den folgenden vier Abhandlungen mit. Hier möchte ich nur die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten in Kürze folgendermaassen zusammenfassen:

1. Das von J. Schmidt und A. Kämpf loc. cit. beschriebene Dinitrophenanthrenchinon vom Schmp.  $300^{\circ}$  ist identisch mit dem zuerst von Gräbe erhaltenen 2.7-Dinitrophenanthrenchinon (I). Es bildet im reinsten Zustande hellgelbe, seideglänzende Blättchen vom Schmp.  $301-303^{\circ}$ . Alle hiervon abweichenden Schmelzpunktangaben, die sich in der Literatur finden (es geben an: Kehrmann und Kikine<sup>1)</sup>  $279^{\circ}$ , Schultz, Strassburger  $290^{\circ}$ , Anschütz  $294^{\circ}$ , Werner  $301-303^{\circ}$ ), sind unrichtig und auf die Untersuchung unreiner Präparate zurückzuführen.

2. Das Dinitrophenanthrenchinon, dessen Schmelzpunkt früher zu  $215-217^{\circ}$  angegeben und nunmehr zu  $228^{\circ}$  gefunden wurde, enthält die Substituenten in Stellung 4 und 5, ist also fortan als 4.5-Dinitrophenanthrenchinon (II) zu bezeichnen.



3. Diese beiden symmetrischen Dinitroderivate bilden sich von allen bisher bekannten Nitroderivaten des Phenanthrenchinons mit Vorliebe, und da ausserdem das 2.7-Dinitroderivat in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, so fällt es bei Nitrirungsversuchen dem Experimentator am häufigsten in die Hände.

In Folge dieser ausgesprochenen Neigung des Phenanthrenchinons zur Bildung symmetrischer Dinitroderivate ist es schwer, den Verlauf der Nitrirung so zu leiten, dass ausschliesslich Bildung von Mononitrokörpern erfolgt. Vielmehr entstehen, sobald das Phenanthrenchinon überhaupt von Salpetersäure angegriffen wird, also auch unter ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2633 [1899].

hältnissmässig gelinden Bedingungen, neben Mononitroderivaten stets auch das 2.7- und 4.5-Dinitroderivat in grösserer oder geringerer Menge. Diese Thatsache möchte ich besonders hervorheben, weil sie von früheren Bearbeitern dieses Gebietes nicht genügend beobachtet worden ist.

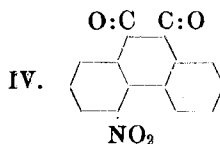
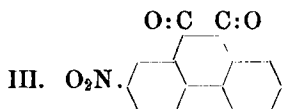
So liefert schon die Einwirkung von rauchender Salpetersäure, sowie von Gemischen rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid auf Phenanthrenchinon in der Kälte fast ausschliesslich die beiden genannten Dinitroproducte.

Andererseits gelingt es aber auch nicht, durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemisch von höchstconcentrirter, rauchender Salpetersäure und Phosphorpentoxyd oder Essigsäureanhydrid zu einer höheren Nitrirungsstufe zu gelangen.

4. Nur bei kurzem, 2—3 Min. langem Kochen des Phenanthrenchinons mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 entstehen vorwiegend Mononitrophenanthrenchinone.

Das Eine von beiden, vom Schmp. 257—258°, ist das von Anschütz<sup>1)</sup> zuerst beschriebene 2-Nitroproduct (III). Die von Anschütz, sowie von Werner, Löwenstein und Schwabacher<sup>2)</sup> gegebenen Vorschriften sind für die Gewinnung grösserer Mengen dieser Verbindung nicht vortheilhaft und es war deshalb nothwendig, ein neues Darstellungsverfahren anzuarbeiten.

Das Andere, vom Schmp. 179—180°, war bisher nicht bekannt. Es erwies sich bei näherer Untersuchung als das 4-Nitroderivat (IV).



Das von Kehrmann und Kikine<sup>3)</sup> flüchtig beschriebene Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 161—162° existirt nicht und ist aus der chemischen Literatur zu streichen. Die genannten Forscher hatten nichts Anderes als unreines 4-Nitrophenanthrenchinon in Händen.

Von den theoretisch möglichen vier Mononitroderivaten des Phenanthrenchinons sind nunmehr drei bekannt, und es fehlt nur noch die Verbindung, bei der die Nitrogruppe an Stelle 1 haftet. Es scheint, wohl weil diese Stelle den Chinongruppen direct benachbart ist, eine Abneigung gegen die directe Bildung dieser Substanz zu bestehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1404 [1876].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 321, 336 [1902]

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2633 [1899].

5. Die Nitrophenanthrenchinone konnten durch eine Reihe von Derivaten (Oxim, Chinoxalin etc.) scharf charakterisirt werden.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, wie sie zuerst von Anschütz und P. Meyer<sup>1)</sup> am 2.7-Dinitrophenanthrenchinon ausgeführt wurde, liefern sie die entsprechenden Amido-Hydrophenanthrenchinone, welche meist im freien Zustande sehr unbeständig sind und sich leicht zu den Amidochinonen oxydiren. Die aus den Letzteren glatt entstehenden Diazoverbindungen können einerseits nach bekannten Methoden in die verschiedenen Substitutionsderivate des Phenanthrenchinons übergeführt werden.

Von denselben seien besonders erwähnt das 2.7- und 4.5-Dioxyphenanthrenchinon, welche Stellungsisomere des Morpfolchinons sind.

Andererseits können die Diazoverbindungen, da sie leicht mit Phenolen kuppeln, zur Herstellung von Azofarbstoffen des Phenanthrenchinons dienen, über die ich a. a. O. ausführlich berichten werde.

6. Die in Wasser leicht löslichen Chlorhydrate vom 2.7- und 4.5-Diamido-Hydrophenanthrenchinon wurden wegen der nahen Beziehung von Morphin, Codeïn und Thebaïn zum Phenanthren auf ihre physiologische Wirkung geprüft. Es liess sich keine morphinähnliche Wirkung constatiren.

7. Die Nitroderivate des Phenanthrenchinons liefern alle bei der bekannten Oxydationsmethode mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die entsprechenden Nitrodiphensäuren in quantitativer Ausbeute, z. B.



Es konnten so verschiedene bisher nicht bekannte oder nicht näher untersuchte Substitutionsproducte der Diphensäure eingehend studirt werden.

Die *p,p*- und die *o,o*-Diamidodiphensäure liefern Azofarbstoffe, welche Aehnlichkeit mit den Benzidinfarbstoffen zeigen und deshalb nicht ohne Interesse sind.

In der folgenden Tabelle stelle ich die nunmehr mit Sicherheit bekannten und genau charakterisirten Nitroderivate des Phenanthrenchinons und die denselben entsprechenden Nitrodiphensäuren zusammen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1944 [1885].

Namen	Schmelzpunkte	Namen	Schmelzpunkte
2-Nitrophenanthren- chinon	257—258°	<i>p</i> -Nitrodiphen- säure	214—216°
3-Nitrophenanthren- chinon	279—280° u. Z.	<i>m</i> -Nitrodiphen- säure	268°
4-Nitrophenanthren- chinon	179—180°	<i>o</i> -Nitrodiphen- säure	248—250° u. Z.
2,7-Dinitrophenan- threnchinon	301—303°	<i>p,p</i> -Dinitrodiphen- säure <sup>1)</sup>	253°
4,5-Dinitrophenan- threnchinon	228°	<i>o,o</i> -Dinitrodiphen- säure	303° u. Z.

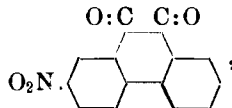
Stuttgart, Technische Hochschule.

**629. Julius Schmidt und P. C. Austin: Ueber das 2-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.**

(Studien in der Phenanthrenreihe. VII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Schon vor längerer Zeit haben Anschütz und Schultz<sup>2)</sup> durch Kochen des Phenanthrenchinons mit einem Gemisch von rauchender und concentrirter Salpetersäure das 2-Nitrophenanthrenchinon,



vom Schmp. 257° erhalten. Kehrman und Kikine<sup>3)</sup>, sowie Werner<sup>4)</sup> und seine Schüler konnten nach diesem Verfahren die Verbindung nicht gewinnen, und wir machten bei vielen diesbezüglichen Versuchen die gleichen Erfahrungen.

Vor kurzem haben sodann Werner<sup>4)</sup>, B. Löwenstein und H. Schwabacher die Verbindung dargestellt durch 20 Minuten langes Kochen von 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm Salpetersäure (1.4). Wir haben gefunden, dass auch bei diesem Nitrirungsverfahren ein Gemisch von viel Dinitro- und wenig Mononitro-Phenanthrenchinon entsteht, aus dem durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig vollkommen reines 2-Nitrophenanthrenchinon nur schwierig und in geringer Menge isolirt werden kann. Die Angaben von Bernh. Löwenstein<sup>5)</sup> »es resultirt fast quantitativ 2-Mononitrophenanthren-

<sup>1)</sup> Die Verbindung vom Schmp. 253° enthält 1 Mol. Krystallwasser.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1404 [1876].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2633 [1899].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 321, 336 [1902].    <sup>5)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1898, S. 44.