

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.

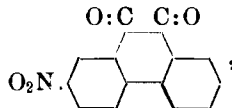
Stuttgart, Technische Hochschule.

**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.

chinon«, sowie die von Herm. Schwabacher<sup>1)</sup>, »man erhält es in einer Ausbeute von 65 pCt.« treffen nicht zu.

Dem zufolge empfehlen wir für die Gewinnung der Verbindung die nachfolgende Methode<sup>2)</sup>.

#### Darstellung von 2- und 4-Nitro-phenanthrenchinon.

Die Lösung von 30 g Phenanthrenchinon in 200 ccm concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 wird in einem geräumigen Kochkolben rasch zum Sieden erhitzt, dann zwei Minuten lang in wallendem Sieden erhalten und alsbald ohne vorheriges Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur in 2 L kaltes Wasser eingegossen. Der entstehende gelbe Niederschlag setzt sich rasch zu Boden, kann durch Abhebern und Filtriren bequem von der Flüssigkeit befreit und leicht vollständig ausgewaschen werden. Sein Gewicht beträgt 36 g. Schon dies zeigt an, dass es sich hier im Wesentlichen nur um die Bildung von Mononitroderivaten handeln kann. Denn die Theorie fordert aus 30 g Phenanthrenchinon 36.5 g bzw. 43 g, wenn eine Nitro-Gruppe bzw. zwei derselben in das Molekül eintreten. Das Product wird mit 1 L Eisessig etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Ein Theil (ca. 6 g) bleibt ungelöst; er besteht aus viel 2-Nitro- und sehr wenig 2.7-Dinitro-Phenanthrenchinon und schmilzt bei 257—261°. Aus der heissen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten ca. 12 g reines 2-Nitrophenanthrenchinon in goldgelben Blättchen vom Schmp. 257—258° ab.

Die Mutterlauge hiervon enthält fast nur noch das 4-Nitroderivat. Sie wird zunächst auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und dann mehrere Stunden sich selbst überlassen. Die so erhaltene Krystallisation ist fast reines 4-Nitroproduct und schmilzt bei ca. 175°. Die Mutterlauge hiervon wird wieder auf die Hälfte eingeeengt, dann zur Krystallisation bei Seite gestellt, und so fährt man fort, bis das Volumen der Lösung nur noch 20 ccm<sup>3)</sup> beträgt. Sollten hierbei Fractionen auftreten (es kann sich nur um geringe Mengen handeln), die über 195° schmelzen, so werden dieselben, da sie vorwiegend aus Dinitroproducten oder unverändertem Phenanthrenchinon bestehen, ausgeschieden. Die anderen Fractionen werden wieder vereinigt und

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1901, S. 21.

<sup>2)</sup> Ich habe dieselbe gemeinschaftlich mit Hrn. A. Kämpf ausgearbeitet gelegentlich der Untersuchung des in der nächsten Abhandlung beschriebenen 4-Nitrophenanthrenchinons. J. S.

<sup>3)</sup> Aus dieser letzten Mutterlauge kann durch weiteres Einengen und schliessliches Fällen mit Wasser in geringer Menge eine hellgelbe Substanz isolirt werden, die bei 145—155° schmilzt. Vielleicht enthält dieselbe das 1-Nitrophenanthrenchinon. Die Untersuchung hierüber wird fortgesetzt.

liefern nach weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol reines 4-Nitrophenanthrenchinon.

Man erhält auf diese Weise aus 30 g Phenanthrenchinon, neben geringen Mengen Dinitroproducten, ca. 18 g 2- und ca. 15 g 4-Nitrophenanthrenchinon.

2-Nitrophenanthrenchinon-monoxim, das in bekannter Weise<sup>1)</sup> dargestellt wurde, bildet grüngelbe Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 213° unter Zersetzung schmelzen:

0.1940 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2$ . Ber. N 10.10. Gef. N 10.40.

2-Nitro-9.10-Dioxyphenanthren.  
(2-Nitro-hydrophenanthrenchinon.)

In derselben Weise wie es früher<sup>2)</sup> für das Phenanthrenchinon geschildert wurde, führt man die Reduction des 2-Nitrophenanthrenchinons mit Phenylhydrazin durch. Man erhält das 2-Nitro-9.10-dioxyphenanthren in braungelben Kryställchen, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzen und bei ca. 220° verflüssigen.

0.2160 g Sbst.: 0.5248 g CO<sub>2</sub>, 0.0723 g H<sub>2</sub>O. — 0.2780 g Sbst.: 13.6 ccm N (22.5°, 740 mm).

$C_{14}H_9O_4N$ . Ber. C 65.90, H 3.56, N 5.50.

Gef. » 66.05, » 3.68, » 5.38.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Natronlauge mit braunvioletter Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure geben selbst Spuren eine rothviolette Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser hellbraun wird und braune Flocken abscheidet.

2-Nitro-9.10-diacetoxyphenanthren, das durch Kochen des Hydrochinons mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, eignet sich gut zu dessen Identificirung. Es bildet hellgelbe Nadeln, die, unter Erweichen von 250° ab, bei 258° schmelzen.

0.4120 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N$ . Ber. N 4.12. Gef. N 3.95.

*p*-Nitro-diphensäure.

Sie entsteht, ebenso wie die Diphensäure aus Phenanthrenchinon, durch Oxydation des 2-Nitrophenanthrenchinons mit Chromsäuremischung.



<sup>1)</sup> Man vergl. J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3120 [1902].

<sup>2)</sup> Ebenda 3124.

Man verfährt hierbei zweckmässig folgendermaassen<sup>1)</sup>: 10 g 2-Nitrophenanthrenchinon werden in der Reibschale mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure verrieben. Die erhaltene Lösung wird allmählich unter stetem Verreiben mit 100 ccm Wasser versetzt, sodass eine dünnflüssige Paste entsteht und das Chinon in sehr feiner Vertheilung vorliegt. Die Paste wird in einen geräumigen Kochkolben gespült und mit einer Lösung von 40 g Kaliumbichromat in 400 ccm Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird die Säure abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Unverändert gebliebenes Chinon geht hierbei nicht in Lösung.

Die *p*-Nitrodiphenssäure bildet fast weisse, glänzende Blättchen, die bei 214—216° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser.

0.3216 g Sbst.: 0.6898 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.3280 g Sbst.: 13.6 ccm N (24°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 58.54, H 3.16, N 4.88.  
Gef. » 58.48, » 3.11, » 4.56.

#### *p*-Amido-diphenssäure.

5 g *p*-Nitrodiphenssäure werden in 50 ccm rauchender Salzsäure suspendirt; in die auf dem Wasserbade erwärmte Suspension trägt man allmählich 8 g Zinn ein. Die entstehende klare Lösung wird vollständig eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die beim Erkalten der concentrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle sind nach dem Waschen mit wenig Wasser analysenrein.

0.4355 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 745 mm).

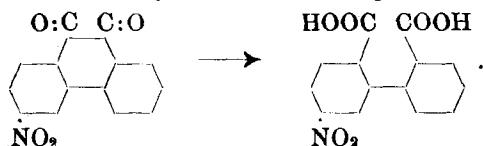
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.45. Gef. N 5.32.

Die *p*-Amidodiphenssäure schmilzt bei 277° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Die Vorschrift gilt auch für die Ueberführung der übrigen Nitrophenanthrenchinone in die entsprechenden Diphenssäuren; man vergleiche die folgenden Abhandlungen.

Anhang: *m*-Nitro-diphensäure.

Das 3-Nitrophenanthrenchinon<sup>1)</sup> liefert, in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben oxydirt, die *m*-Nitrodiphensäure,



Dieselbe krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen, silberglänzenden Blättchen, die bei 268° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Aethyl- und Methyl-Alkohol, weniger leicht in Benzol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

0.2945 g Subst.: 13.4 ccm N (22.5°, 746.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ . Ber. N 4.88. Gef. N 5.03.

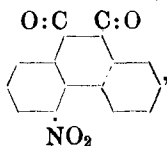
Stuttgart, Technische Hochschule und öffentl. chem. Laborat.  
von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.

630. Julius Schmidt und Adolf Kämpf: Ueber das 4-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge<sup>2)</sup>.

(Studien in der Phenanthrenreihe. VIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Das 4-Nitrophenanthrenchinon,



ist bisher nicht bekannt gewesen. Denn das von Kehrman und Kikine<sup>3)</sup> flüchtig beschriebene Product vom Schmp. 161—162° ist nichts anderes als ein Gemenge von 4-Mono- und 4.5-Dinitro-Phenanthrenchinon. Wir hatten Producte, welche ungefähr diesen Schmelzpunkt zeigten, wiederholt in Händen und fanden durch die Analyse diese Annahme stets bestätigt. Man erhält es nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Darstellungsmethode in hellgelben

<sup>1)</sup> Man vergl. J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3117 [1902].

<sup>2)</sup> Man vergl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2632, [1899].