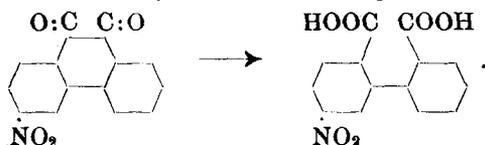


Anhang: *m*-Nitro-diphensäure.

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.

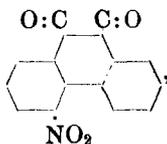
Stuttgart, Technische Hochschule und öffentl. chem. Laborat.  
von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.

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].

Nadelbüscheln, deren Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 179—180° constant bleibt.

0.1996 g Sbst.: 0.4820 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.2239 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 737 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.40, H 2.76, N 5.55.  
Gef. » 65.96, » 2.73, » 5.84.

Es löst sich in den bekannten organischen Lösungsmitteln viel leichter als das mit ihm gleichzeitig entstehende 2-Nitroderivat, nämlich sehr leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Aether, Schwefelkohlenstoff.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Beim Verdünnen der rothen Lösung mit Wasser fällt es in feiner Vertheilung wieder aus. Dieses feinvertheilte 4-Nitrophenanthrenchinon löst sich merkwürdiger Weise in verdünnten Alkalihydroxyden mit hellgelber Farbe und kann aus diesen Lösungen bei sofortigem Uebersättigen mit verdünnten Säuren wieder unverändert gefällt werden.

Erwärmt man die concentrirte, schwefelsaure Lösung des 4-Nitroderivats, so wird sie dunkelroth; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine hellbraune Flüssigkeit, die sich nach dem Uebersättigen mit Alkali stahlblau färbt.

#### Der Constitutionsbeweis für das 4-Nitrophenanthrenchinon

gestaltet sich sehr einfach. Dasselbe lässt sich nämlich durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in 4,5-Dinitrophenanthrenchinon<sup>1)</sup> überführen. Da die Stellen 4 und 5 im Phenanthrenkern für Monosubstitutionsderivate gleichwerthig sind, so folgt hieraus unzweideutig die für die Verbindung angenommene Constitution.



2 g reines 4-Nitrophenanthrenchinon wurden mit 40 ccm rother rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht = 1.51) über freier Flamme gekocht, bis etwa die Hälfte der Salpetersäure verdampft war. Beim Eingiessen der tiefrothen Lösung in Wasser fielen röthlich-gelbe Flocken aus, die zwischen 190° und 205° schmolzen. Dieselben wurden

<sup>1)</sup> Der Constitutionsbeweis für diese Verbindung findet sich in der nächsten Abhandlung.

durch Behandeln mit reiner Kaliumcarbonatlösung <sup>1)</sup> von Nitrodiphen- säure befreit und dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so flache, röthlich-gelbe Prismen, die bei 225—228° schmelzen. Die Identität derselben mit dem 4.5-Dinitrophenanthrenchinon wurde einwandfrei bewiesen durch ihre Ueberführung in *o,o*-Dinitrodiphen- säure <sup>2)</sup>. Aus 0.4 g wurden durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 0.3 g reine *o,o*-Dinitrodiphenensäure in schneeweissen Blättchen, die bei 300—303° schmolzen, erhalten.

0.1761 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{14}H_8O_6N_2$ . Ber. N 8.43. Gef. N 8.42.

#### 4-Nitrophenanthrenchinon-monoxim.

Dasselbe wird nach der Methode erhalten, die wiederholt für die Gewinnung von Monoximen des Phenanthrenchinons und seiner Substitutionsderivate Anwendung fand <sup>3)</sup>. Das aus Alkohol umkrystallisirte Oxim bildet grünlich gelbe Nadeln, die bei 169—170° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aceton, Essig- ester und Benzol. Die kalte alkoholische Lösung färbt sich auf Zu- satz von Eisenchlorid tief rothbraun.

0.2000 g Sbst.: 18.9 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2$ . Ber. N 10.45. Gef. N 10.49.

*o*-Nitro-diphenylenchinoxalin, 
$$\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C:N \\ O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C:N \end{array} > C_6H_4$$

Molekulare Mengen von 4-Nitrophenanthrenchinon und *o*-Phenylen- diaminchlorhydrat werden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt, wobei die Lösung zu einem hellen Kry- stallbrei erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in haar- feinen Nadeln, die bei 217—218° schmelzen.

0.1180 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 12.91. Gef. N 13.24.

#### 4-Nitro-9.10-diacetoxy-phenanthren (4-Nitro-diacetyl- phenanthrenchinon).

Das 4-Nitrophenanthrenchinon lässt sich in alkoholischer Lösung sowohl mit Schwefelwasserstoff als auch mit Phenylhydrazin <sup>4)</sup> leicht

<sup>1)</sup> Das Kaliumcarbonat muss vollständig frei von Kaliumhydroxyd sein.

<sup>2)</sup> Man vergl. die übernächste Abhandlung.

<sup>3)</sup> Goldschmidt, diese Berichte 16, 2173 [1833]; Auwers und V Meyer, diese Berichte 22, 1989 [1889]; J. Schmidt und Kämpf, ebenda 35, 3120 [1902].

<sup>4)</sup> Man vergl. J. Schmidt, und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3123 1902.

zum 4-Nitrohydrophenanthrenchinon reduciren. Das Letztere ist indessen so unbeständig, dass es nicht gelang, es in reinem Zustande zu isoliren. Dagegen konnte das Diacetylderivat leicht auf folgende Weise erhalten werden:

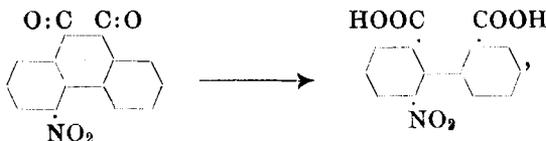
Die Lösung von 1 g 4-Nitrophenanthrenchinon in 30 ccm Benzol wird unter Erhitzen am Rückflusskühler mit 0.45 g Phenylhydrazin (1 Mol.-Gew., genau abzuwägen) versetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, werden der tiefrothen Lösung 10 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt, und es wird das Kochen noch ca. 30 Minuten lang fortgesetzt. Zum Schluss wird das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt. Sowie die fast farblose Lösung eine grüne Färbung anzunehmen beginnt, unterbricht man die Destillation. Aus der so concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Acetylderivat langsam in körnigen Krystallen aus. Dieselben werden zweckmässig aus 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen.

0.1510 g Sbst.: 6 ccm N (27°, 746 mm).

$C_{16}H_{13}NO_6$ . Ber. N 4.12. Gef. N 4.30.

#### *o*-Nitro-diphenssäure.

Die Ueberführung des 4-Nitrophenanthrenchinons in *o*-Nitrodiphenssäure,



durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gestaltet sich genau ebenso wie die entsprechende Reaction beim 2-Nitrophenanthrenchinon <sup>1)</sup>).

Die rohe Säure wird zunächst durch Lösen in möglichst wenig verdünntem Ammoniak und Fällen der ammoniakalischen Lösung mit concentrirter Salzsäure von eventuell unverändertem Nitrophenanthrenchinon befreit. Durch darauffolgendes Umkrystallisiren aus 30-procentiger Essigsäure erhält man sie in grossen, weissen, blättrigen Krystallen, die bei 248—250° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2052 g Sbst.: 0.4394 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.3286 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{14}H_9O_6$ .N. Ber. C 58.54, H 3.16, N 4.88.

Gef. » 58.40, » 3.27, » 4.98.

<sup>1)</sup> Siehe S. 3733 der vorhergehenden Abhandlung.

Die *o*-Nitrodiphensäure löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie bildet mit den Erdalkalien leicht lösliche, mit Blei und Silber schwer lösliche Salze und schmeckt, im Gegensatz zu den beiden noch zu beschreibenden Dinitrodiphensäuren, nicht bitter.

*o*-Amido-diphensäure.

Die Verbindung wird am besten dargestellt durch Reduction der *o*-Nitrodiphensäure mit Zinn und Salzsäure. 5 g *o*-Nitrodiphensäure werden in 50 ccm rauchender Salzsäure fein suspendirt; in die auf dem Wasserbad erwärmte Suspension trägt man allmählich 10 g granulirtes Zinn ein. Nachdem dasselbe vollständig in Lösung gegangen ist, wird der Krystallbrei (Chlorhydrat der Amidoverbindung) abfiltrirt, zunächst mit concentrirter Salzsäure zur Befreiung von anhaftendem Zinnchlorür und schliesslich mit heissem Wasser (Dissociation des Chlorhydrates) gewaschen. Man erhält so die Amidosäure in weissen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen und in Wasser sehr wenig löslich sind.

0.3545 g Subst.: 18.9 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.80.

Die Untersuchung des 4-Nitrophenanthrenchinons wird fortgesetzt.  
Stuttgart. Technische Hochschule.

631. Julius Schmidt und Adolf Kämpf: Ueber das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.  
(Studien in der Phenanthrenreihe. IX. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon ist, wie in einer der vorhergehenden Mittheilungen<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, schon seit längerer Zeit bekannt. Doch war eine erneute Untersuchung desselben nicht überflüssig. Denn erstens erwiesen sich die früheren Angaben, die über dasselbe vorliegen, in manchen Punkten der Verbesserung bedürftig. Und zweitens fehlt bisher ein gründliches Studium von seinen wich-

<sup>1)</sup> s. S. 3727 und die Literaturzusammenstellung von J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3122 [1902], Fussnote 1.