

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 Mittheilungen¹⁾ 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-

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

tigste¹⁾ Derivaten¹⁾, die entsprechende Diphensäure ausgenommen. Wenn man aber berücksichtigt, dass das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon das am häufigsten entstehende und am leichtesten zugängliche Nitroderivat des Phenanthrenchinons ist, dürfte genaue Kenntniss von ihm und seinen Derivaten erwünscht sein.

Darstellung des 2.7- und des 4.5-Dinitrophenanthrenchinons.

Die von uns früher²⁾ gegebene Vorschrift zur Darstellung dieser beiden Isomeren sei hier mit einigen Abänderungen nochmals angeführt, da sich im Verlauf weiterer Versuche gezeigt hat, dass die Nitrierung des Phenanthrenchinons nur bei Einhaltung dieser Vorschrift glatt die beiden Dinitroderivate und nicht auch andere Nitroverbindungen liefert.

30 g Phenanthrenchinon werden mit einem Gemisch von 400 ccm rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) und 50 ccm concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler³⁾ 30 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 2500 ccm siedendem Eisessig gelöst.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon in hellgelben Nadeln vom Schmp. 300—303° ab. Ausbeute 20—23 g.

Die Eisessigmutterlauge dieses Dinitroproductes wird auf ein Achtel ihres Volumens eingeengt. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten ca. 15—18 g des nicht vollständig reinen 4.5-Dinitrophenanthrenchinons ab.

Weitere Versuche, unter anderen Bedingungen zu denselben Nitrokörpern zu gelangen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

¹⁾ Von älteren Angaben sind in dieser Beziehung zu erwähnen die Notizen von Anschütz und P. Meyer (diese Berichte 18, 1944 [1885]). Kleeemann und Wense, ebenda 2168. S. Litthauer, diese Berichte 26, 848 [1893].

Neuere diesbezügliche Angaben hat A. Werner's Schüler Hermann Schwabacher in seiner Dissertation, Zürich 1901, S. 26—28, gemacht. Dieselben sind sehr dürftig und der Hauptsache nach falsch.

²⁾ Diese Berichte 35, 3122 [1902].

³⁾ Die Verbindung zwischen Kolben und Rückflusskühler wird durch einen eingeschliffenen Glasstopfen hergestellt, der am Kühlrohr angeschmolzen ist.

So entstand beim Kochen von 30 g Phenanthrenchinon mit nur 300 ccm rother rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) zwar das 4.5-Dinitrophenanthrenchinon in genügender Reinheit und Ausbeute, dagegen wurde anstatt reinen 2.7-Dinitrophenanthrenchinons ein mehr röthlich gefärbtes Product erhalten, das unscharf von 275—285° schmolz.

Dieses Product bildet sich ganz allgemein sehr leicht, wenn man die oben angegebenen Nitrirungsbedingungen nicht genau einhält, und darauf dürfte es zurückzuführen sein, dass in der Literatur so verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt des 2.7-Dinitrophenanthrenchinons vorliegen. Denn der unscharfe Schmelzpunkt dieses Productes ändert sich beim öfteren Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure oder aus Eisessig oder aus Benzol nicht.

Wir glaubten auch ursprünglich, dass hier ein neues, von dem 2.7-Dinitrophenanthrenchinon verschiedenes Nitroderivat vorliege. Erst durch eine zeitraubende, mühsame Untersuchung konnten wir schliesslich feststellen, dass die Substanz der Hauptsache nach aus 2.7-Dinitrophenanthrenchinon bestand.

Demselben haftet aber etwas 2-Mononitrophenanthrenchinon derart hartnäckig an, dass es auf keine Weise davon befreit werden kann.

Bei dieser Identificirung leistete uns die Ueberführung des fraglichen Productes in *p,p*-Dinitrodiphenensäure mit Hülfe von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gute Dienste. Die Säure schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus 20-procentigem Alkohol scharf bei 253° und zeigte auch alle sonstigen von Schultz¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.2323 g Sbst.: 16.4 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{14}H_8O_8N_2 \cdot H_2O$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.25.

2.7-Dinitrophenanthrenchinon-monoxim erhält man nach der bekannten Darstellungsweise²⁾ in feinen, gelben Nadelchen, die bei 246—248° unter Grünfärbung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen und eine sehr geringe Löslichkeit zeigen.

0.1971 g Sbst.: 22.4 ccm N (6°, 739 mm).

$C_{14}H_7O_6N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.44.

p,p-Dinitro-diphenylenchinoxalin, durch Erwärmen des Chinons mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat bereitet²⁾, bildet nach dem Umkrystallisiren aus viel Benzol fast weisse Nadeln vom Schmp. 356°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 29: 203, 108.

²⁾ Man vergl. diese Berichte 35, 3120 [1902].

0.3430 g Sbst.: 42.85 ccm N (5.5°, 747 mm).

$C_{20}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 15.10. Gef. N 14.95.

2.7-Dinitrophenanthrenchinon-monimid, $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C:NH$
 $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C:O$

Man leitet in die am Rückflusskühler siedende Suspension von (2 g) Chinon in (60 ccm) Alkohol einen lebhaften Strom trocknen Ammoniaks, bis das hellgelbe Ausgangsmaterial vollständig in ein braunes Pulver verwandelt ist (etwa 1 Stunde). Das Imid wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann zu Warzen vereinigte, braungelbe Nadelchen, die bei 358 – 360° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2304 g Sbst.: 28.1 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{14}H_7O_5N_3$. Ber. N 13.82. Gef. N 13.87.

Die Bemühungen zur Herstellung von Sulfosäuren des 2.7-Dinitrophenanthrenchinons haben bisher keine befriedigenden Resultate ergeben. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird es nicht angegriffen, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder mit concentrirter Schwefelsäure auf höhere Temperatur wird es vollständig zersetzt.

Das 2.7-Dinitro-hydrophenanthrenchinon und seine Säureester haben wir früher¹⁾ schon beschrieben.

2.7-Dioxy-phenanthrenchinon.

Ueber die Verbindung liegen bereits einige Angaben von Hermann Schwabacher (Inaug.-Dissert. Zürich 1901) vor, die aber falsch sind.

Die Suspension des 2.7-Diamidophenanthrenchinons²⁾ (6 g) in eiskalter, 5-procentiger Schwefelsäure wird mit der berechneten Menge (2.7 g) Natriumnitrit diazotirt, und die klare, gelbrothe Diazolösung verkocht. Die resultirenden, dunkelrothen Flocken werden in verdünnter Kalilauge (enthaltend 12.5 g Kaliumhydroxyd) aufgenommen, wobei sie grösstentheils in Lösung gehen. Aus der vom Ungelösten abfiltrirten grünen Lösung erhält man beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure das 2.7-Dioxyphenanthrenchinon als dunkelbraunrothes Pulver, das nach dem Auswaschen mit heissem Wasser rein ist.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3126 [1902].

²⁾ Ueber die Darstellung desselben vergleiche man Anschütz und P. Meyer, diese Berichte 18, 1944 [1885]; Kleemann und Wense, ebenda 2168. In der Abhandlung von Anschütz und Meyer wird auch ganz flüchtig das 2.7-Dioxyphenanthrenchinon und sein Diacetylderivat erwähnt.

Es schmilzt erst über 400° unter Zersetzung, wird von Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aceton und Eisessig leicht mit rothvioletter Farbe, von Aether und Essigester weniger leicht, von Benzol nur sehr schwer gelöst.

In Kali- und Natron-Lauge löst es sich mit saftgrüner, in concentrirter Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure wieder unverändert gefällt. Vermischt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Kaliumbichromat, so entsteht ein tiefschwarzer Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Kaliumbichromat wieder in Lösung geht. Hierdurch unterscheidet sich die Verbindung gut vom 4.5-Dioxyphenanthrenchinon.

Die Substanz ist, wie zu erwarten war, kein Beizenfarbstoff, während, wie Vongerichten¹⁾ hervorhebt, im Morpholchinon (3.4-Dioxyphenanthrenchinon) ein solcher vorliegt.

Sie kann am besten und bequemsten charakterisirt werden mit Hilfe des Diacetylderivates, als welches sie auch zur Analyse gebracht wurde.

2.7-Diacetoxy-phenanthrenchinon. 1 g des nach dem eben geschilderten Verfahren gewonnenen 2.7-Dioxyphenanthrenchinons wurde mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang gekocht. Aus der stark eingeengten Lösung schied sich das Diacetylderivat beim Erkalten als gelbrothes, feines Pulver ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhielten wir es in rothen, glänzenden Täfelchen, die bei $235-236^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt änderte sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr.

0.2092 g Sbst.: 0.5112 g CO_2 . — 0.2126 g Sbst.: 0.0756 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.66, » 3.95.

H. Schwabacher²⁾ schreibt über dieses Diacetylderivat: »Das Product wurde aus Eisessig umkrystallisirt, und ich erhielt kleine gelbe Nadeln, über 300° schmelzend.« Da er ausserdem sein vermeintliches Dioxyphenanthrenchinon, das sich in Alkali mit brauner Farbe löst, garnicht gereinigt und weder von ihm noch von dem Diacetylderivat Analysen ausgeführt hat, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass er diese Verbindungen überhaupt nicht in Händen hatte. Die Substanzen, die er mit diesen Namen belegte, bestanden vorwiegend aus anderen Zersetzungsproducten der verkochten Diazoniumverbindung.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1522 [1901].

²⁾ Inaug.-Dissertat. Zürich 1901, S. 29.

Versuche zur Synthese des 2.7-Dinitro-phenanthrenchinons.

Die leichte Bildung der Nitrodiphenensäuren aus den Nitrophenanthrenchinonen legte den Wunsch nahe, umgekehrt von diesen Diphenensäuren zu den entsprechenden Chinonen zurückzugelangen. Wir versuchten den Gedanken zunächst an der *p,p*-Dinitrodiphenensäure zu verwirklichen.

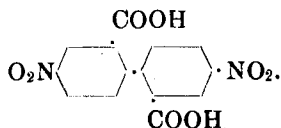
Gräbe und Aubin¹⁾ haben vor längerer Zeit durch Reduction des Diphenensäurechlorids mit Zink und Salzsäure Phenanthrenhydrochinon erhalten. Da dieser Weg hier nicht gangbar erschien, versuchten wir am *p,p*-Dinitrodiphenensäurechlorid durch Erhitzen mit Kupferpulver (Naturkupfer) die Chloratome zu eliminiren und so die Carbonylgruppen zu verketten.



Diese partielle Synthese liess sich nicht durchführen. Die einschlägigen Versuche zur Gewinnung des *p,p*-Dinitrodiphenensäurechlorids aus dem Anhydrid haben aber das beachtenswerthe Resultat ergeben, dass in der *p,p*-Dinitrodiphenensäure die Anhydridbildung ausserordentlich erschwert ist.

Denn während die Diphenensäure nach Versuchen von Gräbe und Aubin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht in das Anhydrid verwandelt werden kann, bleibt die *p,p* Dinitrodiphenensäure selbst bei 12-stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 130—140° fast unverändert²⁾.

Diese Thatsache findet ihre Erklärung wohl in sterischen Verhältnissen. Durch den Eintritt der negativen Nitrogruppen in das Molekül ist der negative Charakter der Carboxylgruppen derart verstärkt, dass sie sich gegenseitig energisch abstossen und so in eine räumliche Lage kommen, die eine Wasserabspaltung erschwert oder unmöglich macht, etwa gemäss dem Formelbild:



Aus dem gleichen Grunde ist wohl auch die Verkettung der Carbonylgruppen nicht gelungen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 268.

²⁾ Näheres über die Versuche findet sich in der Inangural-Dissertation von A. Kämpf, Stuttgart 1903.

p, p-Dinitro-diphensäurechlorid.

Die Verbindung wurde, nachdem das Anhydrid nicht zu erhalten war, durch directe Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid dargestellt.

6 g reine *p, p*-Dinitrodiphensäure wurden in der Reibschale mit 10 g Phosphorpentachlorid innig verrieben. Hierbei trat unter Selbsterwärmung Verflüssigung der Masse ein. Nachdem die gelbe Flüssigkeit im Oelbade 15 Minuten lang auf ca. 120° erwärmt worden war, wurden bei einem Druck von 20 mm und einer Badtemperatur von 130–140° Phosphoroxy- und Phosphorpenta-Chlorid möglichst vollständig abdestillirt. Der Destillationsrückstand, ein gelbes Oel, wurde in 60 ccm Benzol aufgenommen und die vom Ungelösten abfiltrirte Benzollösung auf $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingeeengt. Sie erstarrte hierauf zu einem weissen Krystallbrei.

Das Chlorid schmilzt scharf bei 138°.

Zur Analyse wurde die Substanz mit überschüssiger verd. Kalilauge zersetzt und ein aliquoter Theil der entstandenen Lösung nach Volhard titirt.

0.1800 g Sbst.: entsprachen 9.7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

C₁₄H₆O₆N₂Cl₂. Ber. Cl 19.22. Gef. Cl 19.10.

Erhitzen von p, p-Dinitrodiphensäurechlorid mit Kupferpulver.

3 g des Chlorids wurden im starkwandigen Reagirglas im Metallbad geschmolzen, in die Schmelze wurden unter gutem Umrühren mit dem Thermometer 2.5 g Naturkupfer eingetragen bei gleichzeitiger allmählicher Steigerung der Temperatur auf 260–265°. Nach ca. 2 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und die pulverisirte Schmelze wiederholt mit Benzol ausgekocht. Die Benzollösung wurde genau untersucht. Sie enthielt, neben geringen Mengen von Zersetzungsproducten, nur unverändertes Chlorid.

Versucht man, die Reaction bei noch höherer Temperatur durchzuführen, so tritt bei ca. 290° explosionsartige Zersetzung ein.

Stuttgart, Technische Hochschule.