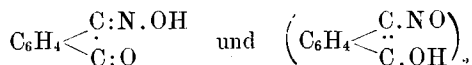


336. Julius Schmidt und Julius Söll: Über Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinon-Abkömmlingen. (Studien in der Phenanthrenreihe. XX. Mitteilung¹⁾).

·(Eingegangen am 6. Mai 1907.)

Wie der eine von uns gelegentlich der letztjährigen Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart mitteilte, zeigten sich bei der Untersuchung des Phenanthrenchinonmonoxims und seiner Natriumsalze Isomerieerscheinungen, welche zu der Annahme führten, daß das Oxim in den beiden Formen



existenzfähig ist. Es soll darüber demnächst an anderem Orte ausführlich berichtet werden. Zur weiteren experimentellen Begründung der eben angedeuteten Annahme traten wir in eine Untersuchung des Phenanthrenchinondioxims und einiger seiner Derivate ein, welche sich von ihm durch Substitution in den Oximidgruppen ableiten. Obgleich diese Untersuchung noch nicht vollständig abgeschlossen ist, wollen wir uns doch nicht davon abhalten lassen, bemerkenswerte Resultate mitzuteilen, welche sich bezüglich der Körperfarbe der untersuchten Verbindungen ergeben haben. Es ist nämlich:

I. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:O}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:O}$ Phenanthrenchinon rötlich braun	II. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.OH}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.OH}$ Phenanthrenchinondioxim gelb	III. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.ONa}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.ONa}$ Dinatriumsalz des Phenanthrenchinondioxims hellgelb
IV. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.O.CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.O.CH}_3$ Dimethyläther des Phenanthrenchinondioxims farblos	V. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.O.COC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N.O.COC}_6\text{H}_5$ Dibenzylester des Phenanthrenchinondioxims ²⁾ farblos	VI. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C:N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ Phenanthrenchinondioximanhydrid (Phenanthrofurazan) farblos.

Das Dinatriumsalz wurde aus dem Phenanthrenchinondioxim dargestellt durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit der äqui-

¹⁾ Die 19 früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **33**, 3251 [1900]; **34**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905]; **39**, 3891 [1906].

²⁾ Auch der Diacetylcster des Phenanthrenchinon-dioxims, den wir inzwischen näher untersucht haben, ist farblos.

valenten Menge Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur. Der Dimethyläther und Dibenzoyl ester wurden erhalten durch Schütteln des Phenanthrenchinondioxims mit Dimethylsulfat bzw. Benzoylchlorid und Natronlauge, ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur. Irgendwelche Umlagerungen und Bindungsverschiebungen innerhalb des Moleküls sind bei diesen gelinden Versuchsbedingungen — wenn man von überflüssigen Spekulationen absieht — nicht anzunehmen; vielmehr kann man wohl als das Nächstliegende und Natürlichste sagen, daß Phenanthrenchinon und die genannten Abkömmlinge desselben konstitutionell gleich sind, d. h. den gleichen chinoiden Kern enthalten.

Und nun gelangt man ohne Veränderung der chinoiden Struktur und lediglich durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen bzw. Benzoylreste von einer intensiv gefärbten Verbindung zu vollkommen farblosen Abkömmlingen.

Wir begnügen uns damit, diese Tatsachen mitzuteilen, ohne daran irgendwelche Schlußfolgerungen allgemeiner Art zu knüpfen. Denn es erscheint ratsam, die zweifellos bestehenden Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution möglichst gründlich und vielseitig experimentell zu durchforschen, bevor man dazu übergeht, Gesetzmäßigkeiten zu formulieren.

Darstellung des Phenanthrenchinon-dioxims.

Die Verbindung wurde zuerst von V. Meyer und K. Auwers¹⁾ durch Erhitzen von Phenanthrenchinon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat am Rückflußkühler dargestellt. Die Beschaffung größerer Mengen des reinen Phenanthrenchinondioxims ist nach diesem Verfahren außerordentlich schwierig, da die auftretende Salzsäure das Phenanthrenchinondioxim wieder rückwärts zu spalten scheint. Wir haben demzufolge eine kleine Abänderung getroffen, welche sich auch für die Darstellung anderer Oxime aufs beste bewährt. Sie besteht darin, daß man dem Reaktionsgemisch zur Beseitigung der entstehenden Salzsäure die äquivalente Menge von Bariumcarbonat zusetzt. Man hat den gleichen Zweck ja schon früher durch Natriumhydroxyd²⁾ und Natriumcarbonat zu erreichen versucht, doch sind diese Verbindungen im vorliegenden Fall nicht zu verwenden, da sie auf Phenanthrenchinondioxim unter Dioximhydratbildung einwirken. Man verfährt demnach folgendermaßen:

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1991 [1889].

²⁾ Man vergleiche z. B. Auwers, diese Berichte **22**, 605 [1889].

Eine Mischung von 20 g pulverisiertem Phenanthrenchinon, 22.5 g (3 Mol.) pulverisiertem, reinem Hydroxylaminchlorhydrat¹⁾, 24 g in Alkohol aufgeschlämtem Bariumcarbonat und 500 ccm Alkohol werden am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird heiß filtriert. Das Filtrat enthält die größte Menge des Phenanthrenchinondioxims, das beim Erkalten auskristallisiert und sogleich rein ist. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge erhält man eine weitere Menge des weniger reinen Phenanthrenchinondioxims. Der Rest desselben bleibt beim Filtrieren der siedend heißen, alkoholischen Flüssigkeit, mit Bariumcarbonat und Chlorbarium gemischt, auf dem Filter und wird von den genannten Salzen durch Waschen, zunächst mit Salzsäure und dann mit Wasser, befreit. Die Gesamtausbeute beträgt so 98 % der von der Theorie geforderten.

Das Phenanthrenchinondioxim kann leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Es bildet gelbe Prismen, die sich bei 200° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Der Zersetzungspunkt kann je nach der Art des Erhitzens niedriger oder höher gefunden werden.

Nach der eben geschilderten Methode haben wir außer dem Phenanthrenchinondioxim noch Oxime von folgenden Verbindungen dargestellt: Äthylmethylketon, Acetophenon, Benzophenon, Fluorenon, Campher, Benzaldehyd. In allen Fällen erhielten wir mühelos die Oxime mit quantitativer Ausbeute in sehr reinem Zustand.

Natriumsalze des Phenanthrenchinon-dioxims.

Auf kurze Notizen über die Salzbildung des Dioxims, die bisher in der Literatur vorliegen, braucht nur hingewiesen zu werden²⁾. Das Mononatriumsalz wird am besten in wäßriger Lösung dargestellt, in der es sich ausschließlich, d. h. frei von Dinatriumsalz, zu bilden scheint, auch bei bedeutendem Überschuß an Alkali und bei den verschiedensten Konzentrationen; dagegen ist für die Bereitung des Dinatriumsalzes alkoholische Lösung und Natriumäthylat zu verwenden. Wir haben in dieser Richtung eine große Reihe von Versuchen angestellt, von denen wir nur die nachfolgenden beschreiben:

2 g fein pulverisiertes Phenanthrenchinondioxim werden mit 100 ccm 20-prozentiger Natronlauge in der Reibschale fein verrieben. Gewöhnlich erhält man dabei zunächst eine Emulsion, zuweilen eine fast klare Lösung, die nach einigen Sekunden zu einem gelben Brei erstarrt; das Reaktionsgemisch wird alsdann 10—15 Minuten kräftig geschüttelt. Man filtriert auf Tuch an

¹⁾ Das Präparat muß vollständig frei sein von Chlorammonium; anderenfalls erhält man ein mit Phenanthrenchinonimin verunreinigtes Dioxim, dessen Reinigung große Schwierigkeiten bereitet.

²⁾ V. Meyer und Auwers, diese Berichte 22, 1992 [1889].

der Saugpumpe, preßt auf Ton ab, wäscht hier mit wenig absolutem Alkohol und trocknet im Vakuumexsiccator. Da das Salz mit Wasser sofort dissoziiert und in Alkohol sich löst, so konnte es nicht vollständig ausgewaschen werden, enthielt also noch etwas Natriumhydroxyd, was die Analysen auch anzeigen.

0.5521 g Sbst.: 0.2055 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 8.86. Gef. Na 9.37.

Das Salz bildet ein grünlichgelbes Pulver, und es ist zu vermuten, daß die grüne Färbung darauf zurückzuführen ist, daß es geringe Mengen vom Natriumsalz des durch Verseifung aus dem Dioxim entstandenen Phenanthrenchinonmonoxims enthält.

In viel Natronlauge löst es sich klar auf. Aus der Lösung scheidet sich zufolge Dissoziation Phenanthrenchinondioxim ab, wenn sie mit Chlorammonium übersättigt oder sehr stark verdünnt wird. Auch durch Kohlensäure wird aus der Lösung in verdünnter Natronlauge Phenanthrenchinondioxim vom Zersetzungspunkt 200° abgeschieden.

Zur Darstellung vom Dinatriumsalz des Phenanthrenchinondioxims (Formel III, S. 2454) kann folgendermaßen verfahren werden:

5 g Phenanthrenchinondioxim werden übergossen mit 19.2 ccm einer Natriumäthylatlösung, die bereitet wird durch Auflösen von 5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol. Die angewandte Menge Natriumäthylat entspricht genau der äquivalenten Menge (2 Atomen) Natrium. Man erhält so eine dunkelbraune Lösung. Dieselbe wird zunächst vorsichtig mit trockenem Äther versetzt, bis eben die Ausscheidung von harzigen Produkten beginnt, dann rasch filtriert und mittels einer Kältemischung abgekühlt. Das Natriumsalz scheidet sich nun in reinen, gelben Flocken ab, welche abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Dinatriumsalz, dem aber auch etwas Mononatriumsalz beigemischt ist, wie die Analysen zeigten.

Es ist rein gelb und dissoziiert beim Behandeln mit Wasser zu Phenanthrenchinondioxim. Durch Digerieren mit Alkohol wird es zunächst in das Mononatriumsalz des Phenanthrenchinondioxims übergeführt. So z. B. erstarrt die eben erwähnte, dunkelbraune, alkoholische Lösung des Dinatriumsalzes bei längerem Stehen zu einer gelben, breiigen Masse zufolge Ausscheidung von Mononatriumsalz.

Phenanthrenchinondioxim-dimethyläther (Formel IV, S. 2454) wird erhalten, wenn man Phenanthrenchinondioxim bei Gegenwart von Natronlauge mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat behandelt.

5 g Dioxim werden demnach mit 150 g 30-prozentiger Natronlauge und 45 g Dimethylsulfat in der Schüttelmaschine 12 Stunden geschüttelt; das Dimethylsulfat wird in kleinen Portionen allmählich zugefügt. Das erhaltene grüne Reaktionsprodukt, welches wahrscheinlich eine additionelle Verbindung

des Dimethyläthers mit Dimethylsulfat darstellt, auch Dioximanhydrid enthält, wird auf Tuch filtriert, mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert. Man kocht stets längere Zeit mit Alkohol, wodurch aus der additionellen Verbindung Dimethylsulfat abgespalten wird. Das Umkrystallisieren muß so oft wiederholt werden, bis das Produkt völlig farblos geworden ist; gewöhnlich war dies nach 8–10-maligem Umkrystallisieren der Fall. Die Ausbeute an reinem Dimethyläther ist gering.

Man erhält so den Dimethyläther in viereckigen, schiefwinkligen Platten, die häufig zu Drusen aneinander gelagert sind. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 145–146° zu einer farblosen Flüssigkeit.

0.1252 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 730.5 mm). — 0.8133 g Sbst. ergaben in 22.39 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.43°.

C₁₆H₁₄N₂O₂. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.45, Mol.-Gew. 266.
Gef. » 71.85, » 5.55, » 10.51, » 244.

Beim Kochen mit Salzsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung wird der Äther verseift. Es ist indessen schwer, die Reaktion beim Phenanthrenchinondioxim festzuhalten; vielmehr führt sie meistens zum Phenanthrenchinon, das in reinem Zustand vom Schmp. 206° isoliert werden konnte. Alkalihydroxyde lassen sich zur Verseifung nicht benutzen, da sie zum Phenanthrenchinondioximanhydrid führen.

Bei den zahlreichen Versuchen zur Herstellung des Dioximäthers haben wir wiederholt eine Substanz erhalten, die aus Alkohol in hellgelben flachen Nadeln vom Schmp. 222–223° krystallisiert. Es scheint hier der Monomethyläther des Phenanthrenchinondioxims vorzuliegen. Doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

0.1872 g Sbst.: 18.7 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. N 11.14. Gef. N 11.19.

Beide Äther lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Dibenzoylderivat des Phenanthrenchinondioxims (Formel V, S. 2454).

Die Benzoylierung wird nach Schotten-Baumann in folgender Weise durchgeführt:

5 g Dioxim werden mit 50-prozentiger Natronlauge zu einer dünnflüssigen Suspension verrieben, mit 100 ccm Benzol vermischt und dann mit 50 g Benzoylchlorid, das allmählich zugegeben wird, in der Schüttelmaschine zwei Tage geschüttelt. Durch weiteren Zusatz von Natronlauge wird dafür gesorgt, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch bleibt. Zum Schluß wird das Gemenge in einem großen Scheidetrichter mit weiteren 500 ccm Benzol durchgeschüttelt, wobei das als Nebenprodukt auftretende Phenanthrenchinondioximanhydrid in Lösung geht, während das Dibenzoylderivat größtenteils ungelöst

bleibt und in der benzolischen Schicht suspendiert ist. Das letztere wird nach der Trennung beider Schichten abfiltriert. Die Ausbeute an demselben ist gering. Das auf dem Filter zurückbleibende Benzoylderivat ist, wenn es genügend mit Benzol geschüttelt wurde, schon fast weiß und schmilzt bei ca. 200°. Es wird zur Reinigung zunächst mit Alkohol ausgekocht und hierauf aus der 300-fachen Gewichtsmenge Benzol umkrystallisiert so oft, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Man erhält es so in rein weißen, silberglänzenden Blättchen, die häufig zu federförmigen Aggregaten vereinigt sind und scharf bei 209—210° schmelzen.

0.1651 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.2277 g Sbst.: 12.6 ccm N (15°, 745 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₄. Ber. C 75.28, H 4.13, N 6.30.
Gef. » 75.09, » 4.34, » 6.32.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in Chloroform leichter löslich.

Aus der oben erwähnten benzolischen Lösung krystallisiert beim Einengen Phenanthrenchinondioximanhydrid in ziemlich reinem Zustand aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol läßt es sich vollends reinigen.

Phenanthrenchinondioximanhydrid, Phenanthrofurazan (Formel VI, S. 2454).

Die Verbindung wurde zuerst von H. Goldschmidt¹⁾, später von Auwers und V. Meyer²⁾ durch Erhitzen von Phenanthrenchinondioxim mit Alkohol im Rohr erhalten. Die genannten Chemiker teilen mit, daß die Substanz in blaßgelben bezw. rötlichgelben Nadeln vom Schmp. 181° bezw. 182—183° krystallisiert. Diese Angabe trifft nicht zu. Das reine Dioximanhydrid ist farblos, und die Färbung rührt in den erwähnten Fällen wohl davon her, daß das Präparat unverändertes Phenanthrenchinondioxim enthielt.

Man bereitet das Dioximanhydrid am besten durch Schütteln von 5 g Phenanthrenchinondioxim mit 250 g 4-prozentiger Natronlauge und 100 ccm Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter allmählichem Zusatz von Benzoylchlorid. Nach 8 Stunden fügt man noch 400 ccm Benzol zu und schüttelt weitere 2 Stunden. Beim Einengen der benzolischen Lösung krystallisieren 3—4 g Anhydrid aus. Das Produkt wird aus Benzol und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert, bis es

¹⁾ Diese Berichte **16**, 2176 [1883]. ²⁾ Diese Berichte **22**, 1993 [1889].

rein weiß ist. Man erhält es so in weißen Nadeln vom Schmp. 186—187°.

0.1475 g Sbst.: 0.3128 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.3717 g Sbst.: 40.8 ccm N (13°, 741 mm).

C₁₄H₈N₂O. Ber. C 76.30, H 3.68, N 12.77.

Gef. » 76.49, » 3.97, » 12.58.

Das Phenanthrenchinondioximanhydrid löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Äther, ziemlich schwer in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Gegen verdünnte Alkalien und Säuren ist es auch in der Hitze beständig.

Stuttgart, Laborat. für Allgem. Chemie a. d. Techn. Hochschule.

337. D. Holde und F. Schwarz: Nochmalige Erwiderung an Hrn. R. Cohn: Zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.

(Eingegangen am 10. Mai 1907.)

Nach unserer letzten Mitteilung¹⁾ konnten wir und mehrere, von uns zur genauen Kontrolle unserer Versuche aufgeforderte, geschulte Beobachter in einer heißen Lösung, die nach R. Cohn durch Auflösen gewogener Mengen Palmitinsäure in überschüssig zugesetzter wäßriger $\frac{1}{2}$ -Natronlauge bereitet worden war, auch nicht annähernd genau gerade alles überschüssig zugesetzte Natriumhydroxyd durch Zurücktitrieren bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zu einem Farbenumschlag von »tiefrot zu blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist«, zurücktitrieren.

R. Cohn, der diese ganz neue Titrationsweise von überschüssig zugesetztem freien Alkali neben hydrolytisch abgespaltenem freien Alkali in wäßrigen Seifenlösungen vor 2 Jahren empfohlen hat, gibt nunmehr einen wesentlich anderen Farbenumschlag, nämlich von tiefrot zu blaßrosa (jetzt nicht mehr ein blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist) als Kennzeichen der Absättigung des überschüssig zugesetzten freien Alkalis an; er schlägt nun auch vor, bestimmte Mengen Phenolphthalein in Lösung von bestimmter Konzentration und eine durch Phenolphthalein tiefrot gefärbte Vergleichsfarblösung zur sicheren Beobachtung des Farbenumschlags zu benutzen. Endlich empfiehlt er jetzt, zur Erlangung richtiger Werte mehrere Titrationen

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 88 [1907].