

Nun ist bekanntlich der Zustand, den ein Kolloid unter bestimmten Bedingungen erreicht, nicht nur von diesen Bedingungen abhängig, sondern in hohem Grad von dem Weg, auf dem es dorthin gelangt ist. Da man nun die Gallerten durch Abkühlen heißer Sole erhält, so ist selbstverständlich nicht zu erwarten, daß man durch Auftauen einer gefrorenen Gallerte, also auf gerade umgekehrtem Wege, zu demselben Produkt kommt. Um eine genauere Kenntnis der beim Gefrieren oder Auftauen verlaufenden Vorgänge zu gewinnen, haben wir gewisse messende Versuche angestellt. Diese haben aber Ergebnisse geliefert, von deren befriedigender Deutung wir zurzeit noch so weit entfernt sind, daß wir uns eine nähere Mitteilung darüber für später vorbehalten müssen.

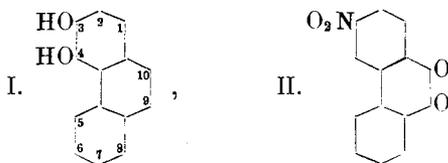
Breslau, den 8. Oktober 1908. Chem. Inst. d. Universität.

577. Julius Schmidt und Julius Söll: Über 3-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXIII. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Unter den Phenanthren-Abkömmlingen nimmt als Stammsubstanz von Abbauprodukten des Morphins und seines Methyläthers Kodein das Morphol oder 3,4-Dioxyphenanthren (Formel I) eine hervorragende Stellung ein.

Nachdem die Konstitution des Morpholchinons als 3,4-Dioxyphenanthrenchinon erkannt war, lag der Gedanke nahe, zur Gewinnung desselben von dem 3-Nitrophenanthrenchinon (II) auszugehen. Dasselbe ist früher von A. Werner und Schwabacher²⁾ durch Nitrierung



des 9-Bromphenanthrens, von J. Schmidt und A. Kämpf³⁾ durch Oxydation des 3-Nitrophenanthrens erhalten worden. Beide Methoden

¹⁾ Die 22 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]; **40**, 2454, 4240, 4560 [1907].

²⁾ A. Werner und Schwabacher, Ann. d. Chem. **321**, 337 [1902].

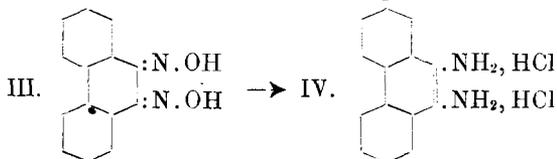
³⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte **35**, 3119 [1902].

sind in Bezug auf die Ausbeute an 3-Nitrophenanthrenchinon so wenig ergiebig, daß man zunächst nicht daran denken konnte, durch weitere Umformungen des mit ihrer Hilfe dargestellten 3-Nitrophenanthrenchinons zum Morpholchinon zu gelangen. Es machte sich also das Bedürfnis nach einer ergiebigeren Methode zur Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinons immer mehr fühlbar. Wir haben uns deshalb der Aufgabe unterzogen, eine neue, dieser Anforderung entsprechende Methode zur Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinons auszuarbeiten, um alsdann nicht nur diese Verbindung näher zu charakterisieren, als es bisher geschehen ist, sondern auch von ihr aus weiter zum Morpholchinon, der Stammsubstanz von den stickstofffreien Abbauprodukten der wichtigsten Opium-Alkaloide, gelangen zu können. Wir fassen die Ergebnisse unserer Versuche zunächst in Kürze folgendermaßen zusammen:

1. Für eine ergiebige Darstellung des 3-Nitrophenanthrenchinons konnte die direkte Nitrierung des Phenanthrens oder Phenanthrenchinons nach allen Erfahrungen, die J. Schmidt und seine Mitarbeiter früher gesammelt haben, nicht in Frage kommen. Denn es hat sich gezeigt, daß bei der Nitrierung des Phenanthrens die Hauptmenge des Materials verharzt und nur in mäßiger Ausbeute 9-Nitrophenanthren und 3-Nitrophenanthren resultieren. Bei der Nitrierung des Phenanthrenchinons selbst findet überhaupt kein Eintritt der Nitrogruppe in die Stellung 3 statt, sondern es entstehen je nach den gelinderen oder energischeren Versuchsbedingungen 2- und 4-Mononitrophenanthrenchinon bzw. 2.7- und 4.5-Dinitrophenanthrenchinon.

Man mußte also danach trachten, durch orientierende Einflüsse die Nitrogruppe in die 3-Stellung des Phenanthrenkerns zu dirigieren, nachdem durch die eben angeführten Untersuchungen erwiesen ist, daß sie diese Stellung nicht ohne weiteres aufsucht.

Durch die bequeme Darstellungsmethode von Phenanthrenchinon-dioxim (III), die wir vor kurzem¹⁾ ausgearbeitet haben, ist das 9.10-Diamino-phenanthren-chlorhydrat (IV), welches aus diesem Dioxim nach Pschorr²⁾ durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wird, ein leicht zugängliches Material geworden. Wir haben deshalb dieses 9.10-Diaminophenanthren der Nitrierung



¹⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte **40**, 2454 [1907].

²⁾ Pschorr, diese Berichte **35**, 2739 [1902].

unter den verschiedensten Bedingungen unterworfen und konnten schließlich durch Einwirkung von Acetylsalpetersäure auf dasselbe das 3-Nitrophenanthrenchinon in Mengen erhalten, wie sie sich bisher kaum beschaffen ließen. Es beträgt nämlich die Ausbeute an 3-Nitrophenanthrenchinon ca. 20% von der Menge des Phenanthrenchinons, von der man ausgeht.

Die schon häufiger¹⁾ benützte Methode der Nitrierung mit Acetylsalpetersäure, die man erhält durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Salpetersäure, leistet also hier sehr gute Dienste.

2. Um das wichtigste Ergebnis der Untersuchung sogleich anzuführen, sei betont, daß wir vom 3-Nitrophenanthrenchinon aus schließlich zum Morpholchinon gelangen konnten durch eine Reihe von Operationen, die in der nächsten Abhandlung näher geschildert werden sollen.

3. Die von A. Werner²⁾ gelegentlich einer Kontroverse mit J. Schmidt stammende Angabe, das 3-Nitrophenanthrenchinon bräune sich schon oberhalb 200° und schmelze dann je nach der Art des Erhitzens bei 267° oder 269° oder 276°, trifft nicht zu. Wir haben dasselbe in verhältnismäßig großen Mengen wiederholt dargestellt und konnten dabei konstatieren, daß nur unreine Produkte derartige Schmelzpunkte aufweisen. Das reine 3-Nitrophenanthrenchinon aber schmilzt, wie es J. Schmidt und A. Kämpf früher bereits angegeben haben, scharf bei 279—280° unter Zersetzung.

4. Von den neuen Abkömmlingen, welche wir dargestellt haben, ist insbesondere das 3-Nitrophenanthrenchinon-dioxim hervorzuheben.

An ihm konnte nämlich der Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfärbung in ähnlicher Weise studiert werden, wie das früher an anderen Verbindungen geschah³⁾. Wir haben gezeigt, daß das gelbe Phenanthrenchinondioxim vollkommen farblose Abkömmlinge liefert, wenn man den Wasserstoff in den Oximino-Gruppen durch Acetyl, durch Benzoyl oder durch eine Methylgruppe ersetzt, oder wenn man es durch Abspaltung von Wasser in das Anhydrid (Phenanthrofurazan) überführt.

¹⁾ Man vergl. Orton, Proc. Chem. Soc. **18**, 111 [1902]; diese Berichte **40**, 370 [1907]; Pictet und Genequand, ebenda **35**, 26 [1902]; Schwalbe, ebenda **35**, 3301 [1902]; Witt und Utermann, ebenda **39**, 3901 [1906].

²⁾ A. Werner, diese Berichte **37**, 3084 [1904].

³⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte **40**, 2454, 4257 [1907]; J. Schmidt und R. Mezger, ebenda, 4560.

Ganz im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse, welche wir nunmehr bei der Untersuchung des 3-Nitrophenanthrenchinondioxims in der gleichen Richtung erhalten haben. Nachfolgende Zusammenstellung gibt über dieselben sogleich Aufschluß:

$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$		$\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{O}$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,
Phenanthrenchinon		3-Nitrophenanthrenchinon	
rötlichbrann		rot	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{OH}$		$\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{OH}$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{OH}$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{OH}$,
Phenanthrenchinondioxim		3-Nitrophenanthrenchinondioxim	
gelb		gelbrot	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$		V. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$,
Diacetylcster		Diacetylcster	
des Phenanthrenchinondioxims		des 3-Nitrophenanthrenchinondioxims	
farblos		blaßgelb	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CH}_3$		VI. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CH}_3$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CH}_3$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{O}.\text{CH}_3$,
Dimethyläther		Dimethyläther	
des Phenanthrenchinondioxims		des 3-Nitrophenanthrenchinondioxims	
farblos		blaßgelb	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$		VII. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$,
Phenanthrenchinondioximanhydrid		3-Nitrophenanthrenchinondioximanhydrid	
farblos		blaßgelb	
Nicht überflüssig erscheint es ferner, auf die Körperfarbe der nachfolgenden Verbindungen besonders aufmerksam zu machen. Es ist:			
$\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{O}$		VIII. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{OH}$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,
3-Nitrophenanthrenchinon		3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim	
rot		rot	
IX. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$		X. $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3.\dot{\text{C}}=\text{NH}$	
$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,	$\text{C}_6\text{H}_4.\dot{\text{C}}=\text{O}$,
3-Nitrophenanthrenchinonsemicarbazon		3-Nitrophenanthrenchinonmonimin	
rot		grün	

Wenn also H. Stobbe¹⁾ aus seinen Studien über Chrysoketoncarbonsäure die Regel ableitet, daß mit der Umwandlung der Keton-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3383 [1901].

doppelbindung $>C:O$ in die Imin Doppelbindung $>C:NH$ oder $>C:N$. Alk. Farbaufhellung (Hypsochromie) verbunden ist, so kann man angesichts des vorliegenden Tatsachenmaterials erkennen, daß dieselbe noch mancher Einschränkung bedarf.

5. Da das 3-Nitrophenanthrenchinon sich unter keiner Bedingung weiter nitrieren läßt, erschien es wünschenswert, in Verfolgung des unter 1 geschilderten Prinzips in den Ketongruppen des 3-Nitrophenanthrenchinons den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen. Man mußte so zu Phenanthrenabkömmlingen gelangen, die in der 9.10-Stellung nicht, wie unter 1 geschildert, die basische Amidogruppe, sondern das negative Chlor enthalten, und es war von Interesse, zu erfahren, wie nun die Besetzung der 9.10-Stellung durch Chlor den Verlauf einer weiteren Nitrierung beeinflussen würde.

Tatsächlich gelang bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 3-Nitrophenanthrenchinon der Ersatz je eines Ketonsauerstoffs durch Chlor, und wir erhielten, wie im experimentellen Teil der Arbeit erwähnt ist, 2 stellungsisomere Verbindungen, nämlich das 3-Nitro-9-dichlor-phenanthron und das 3-Nitro-10-dichlor-phenanthron.

Beide lassen sich bei der Reduktion in die entsprechenden 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthrene überführen, welche wir nun unter den verschiedensten Bedingungen zu nitrieren versuchten. In keinem Fall ergaben sich hierbei befriedigende Resultate. Vielmehr zeigte es sich, daß bei der Nitrierung unter gelinden Bedingungen aus dem 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthren kein anderes Produkt außer dem 3-Amino-phenanthrenchinon gebildet wurde, während bei Verwendung von kräftigen Nitrierungsmitteln Aufspaltung des Phenanthrenkerns an der Brücke stattfand, so daß eine Nitro-amino-diphensäure resultierte.

6. Durch Behandeln mit Kalilauge läßt sich das 3-Nitrophenanthrenchinon in Fluorenon-Abkömmlinge überführen, ähnlich wie das nach den Untersuchungen von J. Schmidt und Bauer bei zahlreichen anderen Substitutionsprodukten des Phenanthrenchinons der Fall ist. Es konnten so die bisher nicht bekannten Verbindungen 3-Nitrodiphenylenglykolsäure und 3-Nitrofluorenon nebst verschiedenen anderen Abkömmlingen hergestellt werden.

Experimentelles.

Darstellung des 9.10-Diamino-phenanthren-chlorhydrats (IV).

Die von Pschorr (loc. cit.) gegebene Vorschrift wurde von uns in folgender Weise abgeändert:

Eine Mischung von 100 g gepulvertem Phenanthrenchinon, 113 g (3 Mol.) gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat und 125 g Bariumcarbonat, welches

in Alkohol aufgeschlämmt ist, wird in 2 $\frac{1}{2}$ l Alkohol suspendiert. Die Mischung wird 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad in lebhaftem Sieden erhalten. Um das Zusammenbacken der Masse zu verhindern, muß man öfters kräftig umschütteln. Nach dieser Zeit ist alles Chinon in Dioxim umgewandelt. Die heiße Lösung wird, nachdem sich das Chlorbarium abgesetzt hat, möglichst rasch in einen 4-Liter-Kolben filtriert und das Filtrat etwa auf die Hälfte des Volumens eingeeengt¹⁾, bis das Dioxim auszukristallisieren beginnt. Die eingeengte heiße Lösung wird sogleich mit einer Lösung von 500 g Zinnchlorür in 1200 ccm konzentrierter Salzsäure vorsichtig versetzt. Dabei ist es notwendig, einen weiten Rückflußkühler aufzusetzen, weil eine heftige Reaktion eintritt. Sofort beginnt die Ausscheidung des 9.10-Diaminophenanthrenchlorhydrats, weshalb die Reaktionsmasse alsbald in ein großes Becherglas eingegossen wird. Sie gesteht zu einem weißen Krystallbrei, der zur vollständigen Beendigung der Reduktion kräftig durchgerührt wird. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das Chlorhydrat unter Anwendung eines Tuchfilters abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das weiße Produkt färbt sich hierbei oberflächlich grau.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und beträgt ca. 132 g. Das erhaltene Produkt ist zinnhaltig, kann aber ohne vorherige Reinigung weiter verarbeitet werden. Das oben erwähnte Bariumchlorid bzw. -carbonat, von dem die alkoholische Lösung abfiltriert wird, enthält, falls genügend umgeschüttelt wurde, nur 2—3 g Phenanthrenchinondioxim. Dieselben können durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure von Bariumverbindungen befreit werden, doch lohnt sich deren Isolierung im allgemeinen nicht.

Nitrierung des 9.10-Diamino-phenanthren-chlorhydrats mit Acetylsalpetersäure.

Durch zahlreiche Versuche wurde ermittelt, daß es am zweckmäßigsten ist, das 9.10-Diaminophenanthrenchlorhydrat durch Kochen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig 1 : 2 unter Zugabe der für die Abstumpfung der Salzsäure nötigen Menge Natriumacetat zunächst zu acetylieren. Die so erhaltene Acetylverbindung wird nicht isoliert, sondern, gelöst in der Mischung von Essigsäureanhydrid und Eisessig, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, wobei jedenfalls Acetylsalpetersäure entsteht, welche die Nitrierung bewirkt. Auch scheint es zweckmäßig zu sein, wenn geringe Mengen von Kupfersalzen als Katalysator zugegen sind.

100 g 9.10-Diaminophenanthrenchlorhydrat, gemengt mit 60 g entwässertem Natriumacetat und 1 g Naturkupfer, werden mit 330 g Essigsäureanhydrid und 660 g Eisessig unter Umschütteln eine Viertelstunde lang gekocht. Hierbei wird alles Amin acetyliert, und das Acetylderivat geht vollständig in Lösung. Man

¹⁾ Der abdestillierte Alkohol, welcher Zersetzungsprodukte des Hydroxylamins enthält, kann bei einer neuen Oximierung Verwendung finden.

filtriert von dem entstandenen Chlornatrium, sowie von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen ab, und zwar läßt man die siedend heiß filtrierte Flüssigkeit direkt in einen 3-Liter-Kolben einfließen. Der Kolben trägt einen Walter-schen Einhängkühler, durch den ein aus Glasrohr angefertigter Rührer führt, der möglichst genau zentriert sein muß. Er hat an dem rechtwinklig umgebogenen, in die Flüssigkeit tauchenden Ansatz drei Öffnungen und zwar je eine an beiden Enden und die dritte in der Mitte. Außerdem trägt er an seinem oberen Ende einen kleinen Kugeltrichter von höchstens 10 mm Durchmesser. Nachdem die Lösung des Acetylderivats im Kolben zum Sieden erhitzt ist, setzt man den Rührer mittels einer Turbine in Bewegung und läßt aus einem unten zu einer Capillare ausgezogenen Tropftrichter allmählich insgesamt 250 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) zufließen. Vorher wird in derselben 1 g Kupfer aufgelöst. Da die Reaktionswärme sehr groß ist, braucht, sobald das Einfließen der Salpetersäure begonnen hat, nicht weiter erhitzt zu werden. Es ist wesentlich, daß die Salpetersäure möglichst rasch einfließt.

Nachdem alle Salpetersäure eingeflossen ist, wird zur Beendigung der Reaktion noch eine Viertelstunde gekocht und hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation in ein Becherglas ausgegossen. Nach 2—3 Stunden, noch bevor sie vollständig auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, werden die reichlich ausgeschiedenen Krystalle durch Tuch filtriert und mit Acetylsalpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. In ihnen liegt die Hauptmenge des entstandenen 3-Nitrophenanthrenchins vor, während im Filtrat, auf das wir in der nachfolgenden Abhandlung zurückkommen werden, noch andere Produkte enthalten sind. Die Menge dieser Krystallisation beträgt durchschnittlich 26—28 g. Falls zeitig genug abfiltriert wurde, wird aus ihr durch einmaliges Umkrystallisieren aus ca. der 60-fachen Menge Eisessig ein 3-Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 268—270° erhalten, das zur Darstellung von Derivaten genügend rein ist.

Die Ausbeute an reinem 3-Nitrophenanthrenchinon, bezogen auf das angewandte Phenanthrenchinon, beträgt ca. 20 % der von der Theorie geforderten Menge.

Das erhaltene 3-Nitrophenanthrenchinon stimmt in allen Eigenschaften und Derivaten mit dem früher von J. Schmidt und A. Kämpf¹⁾ beschriebenen Präparat überein.

0.3178 g Sbst.: 17.0 ccm N (22.5°, 738 mm).

$C_{14}H_7NO_4$. Ber. N 5.52. Gef. N 5.38.

3-Nitrophenanthrenchinon-monoimin (Formel X, S. 3682)

Es entsteht beim Schütteln des 3-Nitrophenanthrenchins sowohl mit wäßrigem, als auch mit alkoholischem Ammoniak, und man kann z. B. bei seiner Darstellung folgendermaßen verfahren:

3 g 3-Nitrophenanthrenchinon werden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak fein verrieben und die Reaktionsmasse 5 Stunden in der Schüttelmaschine

¹⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte **35**, 3119 [1902].

geschüttelt. Dann wird unter Kühlung mit Eis Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und weitere 5 Stunden geschüttelt. Das grüne Reaktionsprodukt wird zur Reinigung aus wenig Benzol umkrystallisiert, wobei man grüne Krystalschuppen erhält, die in dickeren Stücken Messingglanz zeigen.

0.1536 g Sbst.: 0.3749 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.3019 g Sbst.: 29.2 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₄H₈N₂O₃. Ber. C 66.64, H 3.21, N 10.14.

Gef. » 66.54, » 3.46, » 10.60.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen gegen 203°. Die konzentrierten Lösungen derselben sind im auffallenden Licht grün, im durchscheinenden rot gefärbt. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwer in Chloroform, Äther und Alkohol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt teilweise Dissoziation ein. Leitet man in die Lösung der Verbindung in Benzol trocknes Salzsäuregas ein, so scheidet sich ein rotes Chlorhydrat aus. In konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure löst sich das Imin mit roter Farbe. Das Imin zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Ammoniak, so z. B. liefert es beim Kochen mit Eisessig oder mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid 1:1 das 3-Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 279—280°.

3-Nitro-phenanthrenchinon-semicarbazon (Formel IX, S. 3682).

Die Suspension von 1 g 3-Nitrophenanthrenchinon in 50 ccm Alkohol wird mit 0.7 g (1½ Mol.) Semicarbazidchlorhydrat mehrere Stunden gekocht. Das entstehende Semicarbazon wurde wegen seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit ohne weiteres zur Analyse benützt.

0.1633 g Sbst.: 25.0 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₅H₁₁O₄N₄. Ber. N 18.06. Gef. N 17.58.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 254° und weist etwa die gleiche Farbe wie das 3-Nitrophenanthrenchinon auf. Der Ersatz des Sauerstoffs der Ketongruppe durch den Semicarbazidrest bewirkt also keine merkliche Farbaufhellung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das 3-Nitrophenanthrenchinon-semicarbazon mit roter Farbe.

3-Nitrophenanthrenchinon-dioxim.

Bei seiner Darstellung fand die früher von uns ausgearbeitete Methode, Erhitzen des Chinons mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Beseitigung der entstehenden Salzsäure durch Bariumcarbonat, Verwendung. Da jedoch das freie Hydroxylamin, das aus dem Chlorhydrat durch gefälltes Bariumcarbonat sogleich in größerer Menge in Freiheit gesetzt wird, reduzierend auf die Nitrogruppe einwirkt, mußte hier ein kleiner Kunstgriff angewandt werden. Er besteht darin, daß man an Stelle des gefällten Bariumcarbonats möglichst dichtes Bariumcarbonat, d. h. natürlich vorkommenden Witherit, verwendet. Der-

selbe verhindert, daß sich zuviel freie Salzsäure in der Reaktionsflüssigkeit ansammelt und das gebildete Oxim spaltet; er bedingt andererseits nicht, daß aus dem Hydroxylaminchlorhydrat Hydroxylamin in Freiheit gesetzt wird, welches dann die Nitrogruppe angreift. Wie schädlich freies Hydroxylamin ist, haben wir bei mehreren Versuchen, bei denen noch gefälltes Bariumcarbonat benützt wurde, beobachten können. Es wirkt nicht auf die Chinon-, sondern auf die Nitrogruppe ein, und man erhält demzufolge kein Dioxim, sondern braune, unlösliche Reaktionsprodukte, vielleicht Azo- und Azoxyverbindungen, die sich zufolge ihrer unangenehmen physikalischen Eigenschaften zu weiterer Bearbeitung keineswegs eignen.

Man verfährt also zur Darstellung des 3-Nitrophenanthrenchinondioxims folgendermaßen:

1 g 3-Nitrophenanthrenchinon wird mit 1.2 g Hydroxylaminchlorhydrat (= 4 Mol.), 2 g Witherit, die in linsengroße Stücke zerschlagen sind, und 50 ccm Alkohol 45 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert; sie ist grün gefärbt und reagiert sauer. Nach dem Einengen der Lösung scheidet sich beim Erkalten unreines Dioxim, das eine grüne Farbe aufweist, aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das grüne Produkt ungelöst bleibt.

Man erhält dabei das Dioxim in schönen, gelbroten, zu Rosetten gruppierten Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Merkwürdigerweise fällt der Zersetzungspunkt zusammen mit dem des Phenanthrenchinondioxims.

0.1533 g Sbst.: 0.3379 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 21.0 ccm N (22°, 743 mm).

C₁₄H₉O₄N₃. Ber. C 59.32, H 3.21, N 14.87.

Gef. » 59.98, » 3.40, » 14.42.

Das 3-Nitrophenanthrenchinondioxim löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit roter, in Alkalien mit dunkelrotbrauner Farbe löslich.

Bei der Darstellung größerer Mengen von 3-Nitrophenanthrenchinondioxim ist mit der oben angegebenen Korngröße des Witherit eine vollständige Überführung des 3-Nitrophenanthrenchinons in das Dioxim selbst nach wochenlangem Erhitzen nicht zu erreichen. Andererseits tritt bei Anwendung von feingepulvertem Witherit eine ähnliche Zersetzung des 3-Nitrophenanthrenchinons ein, wie bei der Anwendung von gefälltem Bariumcarbonat. Geeignet ist ein Witherit, der wohl noch durch ein Sieb von 60 Maschen pro qcm, aber nicht mehr durch ein solches von 500 Maschen pro qcm geht. Derselbe wird erst zugesetzt, nachdem das 3-Nitrophenanthrenchinon einige Stunden mit dem Hydroxylaminchlorhydrat erhitzt wurde, so

daß infolge der Monoximbildung etwas Salzsäure in Freiheit gesetzt ist.

Die Verwendung von Witherit an Stelle von gefällttem Bariumcarbonat dürfte sich bei der Oximierung von allen Nitroverbindungen empfehlen.

Diacetylderivat des 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxims.
(Formel V, S. 3682.)

Die Darstellung desselben geschieht in derselben Weise wie die des Diacetylphenanthrenchinondioxims¹⁾, so daß man folgendermaßen verfährt:

2 g 3-Nitrophenanthrenchinon werden suspendiert in 40 ccm eines Gemisches von 32 g Eisessig und 8 g Essigsäureanhydrid. In die Suspension leitet man 48 Stdn. lang unter Kühlung Salzsäuregas ein. Das Reaktionsprodukt wird abgesogen, mit Essigsäureanhydrid gewaschen und nach dem Trocknen aus wenig Benzol umkrystallisiert.

Man erhält es so in blaßgelb gefärbten Tafeln, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Die Farbaufhellung im 3-Nitrophenanthrenchinondioxim beim Ersatz der Oximinowasserstoffatome durch die Acetylreste ist zwar nicht so stark, wie beim Phenanthrenchinondioxim selbst, aber immer noch recht deutlich bemerkbar.

Das Acetylderivat des 3-Nitrophenanthrenchinondioxims ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen.

0.1562 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{18}H_{13}N_3O_6$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.04.

Die Acetylgruppen haften in der Verbindung wenig fest, so daß schon beim Kochen mit Alkohol Abspaltung derselben eintritt. Dabei wird außer dem 3-Nitrophenanthrenchinondioxim auch das gleich zu beschreibende Anhydrid desselben gebildet.

3-Nitro-phenanthrenchinon-dioximanhydrid
(Formel VII, S. 3682).

(3-Nitro-phenanthrofurazan.)

Bei dem Versuch, das 3-Nitrophenanthrenchinon-dioxim nach Schotten-Baumann zu benzoyleieren durch Schütteln mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge, wurde nicht das Benzoylderivat, sondern die in der Überschrift genannte Verbindung erhalten. Das Resultat ist nicht überraschend, wenn man die Resultate, welche früher

¹⁾ K. Auwers u. V. Meyer, diese Berichte **22**, 1985 [1889].

J. Schmidt und J. Söll¹⁾, sowie J. Schmidt und R. Mezger²⁾ bei ähnlichen Benzoylierungsversuchen erhalten haben, in Betracht zieht.

3 g 3-Nitrophenanthrenchinondioxim werden mit 150 ccm 2½-prozentiger Natronlauge und 50 ccm Benzol unter allmählicher Zugabe von 40 g Benzoylchlorid und weiteren Mengen Natronlauge, so daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, in der Schüttelmaschine 6 Stdn. geschüttelt. Alsdann fügt man noch 150 ccm Benzol zu und schüttelt noch etwa 15 Minuten. Man trennt die Flüssigkeiten im Scheidetrichter, wobei in der benzolischen Schicht geringe Mengen eines ungelösten Körpers zurückbleiben, und wäscht wiederholt mit gesättigter Chlornatriumlösung. Hierauf wird die benzolische Schicht von den ungelöst gebliebenen Produkten, aus denen kein Benzylester isoliert werden konnte, abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Furazanderivat wird aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle so oft umkrystallisiert, bis sich seine Farbe nicht mehr merklich ändert.

Man erhält es so in schwach gelblich gefärbten, also nicht ganz farblosen Nadeln, welche bei 230—231° schmelzen.

Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform; von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit grünlichgelber Farbe aufgenommen.

0.1326 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 24.6 ccm N (15°, 743 mm).

C₁₄H₇N₃O₃. Ber. C 63.36, H 2.82, N 15.98.

Gef » 62.82, » 3.06, » 15.74.

Dimethyläther des 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxims, (Formel VI, S. 3682).

Die Verbindung läßt sich in ähnlicher Weise erhalten, wie der Dimethyläther des Phenanthrenchinondioxims³⁾ durch Schütteln des Oxims mit Dimethylsulfat in stark alkalischer Suspension. Für die Ausbeute ist es wesentlich, daß die Flüssigkeit stets etwa 30 % Natronlauge enthält⁴⁾. Man verfährt deshalb folgendermaßen:

2 g 3-Nitrophenanthrenchinondioxim werden mit 80 g 30-prozentiger Natronlauge und 30 ccm Benzol unter allmählicher Zugabe von 25 g Dimethylsulfat und 80 ccm 50-prozentiger Natronlauge 8 Stdn. lang in der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Benzolschicht wird abgehoben, mit einer gesättigten Chlornatriumlösung gewaschen und auf ein kleines Volumen eingeeengt.

¹⁾ J. Schmidt u. J. Söll, diese Berichte **40**, 2454 [1907].

²⁾ J. Schmidt u. R. Mezger, diese Berichte **40**, 4560 [1907].

³⁾ J. Schmidt u. J. Söll, diese Berichte **40**, 2454 [1907].

⁴⁾ G. Ponzio u. G. Charrier, Gazz. chim. Ital. **37**, II, 504; s. a. J. Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie, Jahrg. I, S. 59 [1907]; J. Schmidt u. J. Söll, diese Berichte **40**, 2454 [1907].

Der aus der konzentrierten Lösung sich abscheidende Dimethyläther wird aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert.

0.1410 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 13.53. Gef. N 13.66.

Die Verbindung bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 190—192° und behält diese Farbe auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle.

Sie ist beträchtlich heller gefärbt wie das 3-Nitrophenanthrenchinondioxim selbst, was mit früheren Befunden von J. Schmidt und J. Söll beim Phenanthrenchinondioxim übereinstimmt. Während der Dimethyläther des letzteren vollkommen farblos ist, bedingt hier die Anwesenheit der Nitrogruppe das Auftreten einer schwachen Färbung.

Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgenommen.

Reduktion des 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxims zum
3.9.10-Triamino-phenanthren,



Die Reduktion läßt sich am besten mit Hilfe von Zinnchlorür in alkoholischer Lösung durchführen. Das freie 3.9.10-Triaminophenanthren ist indessen so unbeständig, daß es nur als Acetylderivat isoliert wurde.

3 g 3-Nitrophenanthrenchinondioxim werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit einer heißen Lösung von 25 g Zinnchlorür in 70 ccm konzentrierter Salzsäure vermischt. Falls sich das Zinnchlorür nicht vollkommen klar in der Säure lösen sollte, wird es durch Erwärmen mit etwas metallischem Zinn von ungelöst bleibenden, basischen Salzen befreit. Die Reaktionsflüssigkeit erstarrt sofort nach dem Vermischen der Komponenten zu einem Krystallbrei von Zinndoppelsalz des 3.9.10-Triaminophenanthrenchlorhydrats. Es wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit abgesogen, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, mit Schwefelwasserstoff entzint und das resultierende Chlorhydrat auf dem Wasserbad getrocknet.

Um aus ihm das Acetylderivat des Triamins zu erhalten, kocht man es längere Zeit mit einem Gemisch von 30 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Chlornatrium wird nach dem Einengen zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids längere Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht und dann auf ein kleines Volumen eingeeengt. Beim Erkalten der eingeengten Lösung scheidet sich das Hexaacetylderivat des 3.9.10-Triaminophenanthrens in Form von weißen Krystallwarzen aus. Es schmilzt bei 307°.

0.1740 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{26}H_{25}N_3O_6$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.82.

3-Nitro-diphenylen-glykolsäure,
$$\begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{array} > C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH.} \end{array}$$

5 g 3-Nitrophenanthrenchinon werden mit 500 ccm 10-prozentiger Kalilauge zu einer feinen Paste verrieben und die Flüssigkeit 20 Minuten lang auf genau 40° erwärmt. Das Reaktionsgemisch nimmt dabei eine dunkelgrüne Färbung an. Nach dem Abkühlen wird möglichst rasch durch Tuch an der Saugpumpe filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Hierbei scheidet sich die 3-Nitrodiphenylenglykolsäure in Gestalt von weißen Kryställchen ab.

Sie wird durch nochmaliges Auflösen in Kalilauge und Wiederfällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und schmilzt bei 239—240°.

0.1706 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{14}H_9NO_5$. Ber. N 5.18. Gef. N 5.39.

3-Nitro-fluorenon,
$$\begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{array} > C : O.$$

Das bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der 3-Nitrodiphenylenglykolsäure ungelöst auf dem Filter verbleibende Produkt besteht zur Hauptsache aus 3-Nitrofluorenon.

Es wird nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht. Hierbei geht das 3-Nitrofluorenon in Lösung, während die Verunreinigungen der Hauptsache nach ungelöst bleiben. Das beim Einengen der alkoholischen Lösung sich ausscheidende 3-Nitrofluorenon wird noch mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisiert, bis sein Schmp. 209—210° konstant bleibt.

Das 3-Nitrofluorenon krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen Nadelchen. Es löst sich schwer in Alkohol und Äther, leichter in Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit braunroter Farbe aufgenommen.

0.1213 g Sbst.: 0.0351 g H_2O , 0.3056 g CO_2 . — 0.2294 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 731 mm).

$C_{13}H_7NO_3$. Ber. N 6.25, C 69.25, H 3.14.

Gef. » 6.29, » 68.74, » 3.24.

3-Nitrofluorenon-oxim.

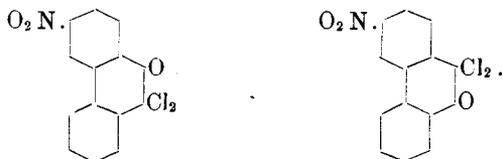
Es wird aus dem Keton erhalten, indem man dasselbe in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat kocht. Beim Erkalten scheidet es sich in gelbbraunen Nadelchen aus, die bei 240° schmelzen.

0.1088 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{13}H_9N_2O_3$. Ber. N 11.69. Gef. N 11.86.

Über die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid
auf 3-Nitro-phenanthrenchinon.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 3-Nitrophenanthrenchinon ist es nicht möglich, die beiden Ketonsauerstoffatome gleichzeitig durch Chlor zu ersetzen, vielmehr werden für ein Sauerstoffatom einer Ketongruppe zwei Chloratome eingeführt, und man erhält demzufolge zwei stellungsisomere Abkömmlinge zu etwa gleichen Teilen, welche als 3-Nitro-9-dichlor- bzw. -10-dichlorphenanthrone aufzufassen sind gemäß den beiden Formeln:



Wir unterscheiden die beiden Verbindungen, da die Stellung der Chloratome nicht nachgewiesen wurde, als α - und β -Verbindung und behalten die gleiche Bezeichnungsweise zur Unterscheidung ihrer Abkömmlinge bei.

Eine Mischung von 20 g feingepulvertem 3-Nitrophenanthrenchinon, 20 g Phosphorpentachlorid und 60 ccm über Natrium getrocknetem Benzol wird auf dem Wasserbad in einem Kolben erhitzt, der durch einen Glasschliff mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Nach etwa 6–8 Stunden ist alles 3-Nitrophenanthrenchinon umgewandelt und eine klare, grüngelbe Lösung entstanden. Die Lösung, welche sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muß, läßt man in einem Schwefelsäure-Exsiccator erkalten.

Hierbei scheidet sich das α -3-Nitro-dichlorphenanthron aus, verunreinigt mit wenig der β -Verbindung, während die Hauptmenge der letzteren in der Mutterlauge gelöst bleibt. Man reinigt die α -Verbindung durch Umkrystallisieren aus absolut trockenem Benzol und erhält sie so in kompakten, hellgelben Tafeln vom Schmp. 191–193°. Ausbeute ca. 7.5 g.

0.2796 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{14}H_7NO_3Cl_2$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.68.

Die phosphoroxychloridhaltige Mutterlauge wird ebenso wie diejenige vom Umkrystallisieren der α -Verbindung auf ein kleines Volumen eingeeengt. Aus den konzentrierten Lösungen scheidet sich beim Erkalten das β -3-Nitro-dichlorphenanthron ab, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wenig Benzol in hellgelben Kristallwarzen erhalten wird, die bei 143–145° schmelzen. Ausbeute ca. 6.5 g.

0.2059 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_7NO_3Cl_2$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.81.

Reduktion der beiden strukturisomeren 3-Nitro-9(10)-dichlorphenanthrone zu den beiden entsprechenden 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthrenen.



Die Reduktion gestaltet sich bei den beiden Strukturisomeren vollkommen gleich und braucht deshalb nur für eines beschrieben zu werden.

5 g des aus Benzol umkrystallisierten 3-Nitro-9(10)-dichlorphenanthrons werden mit 50 ccm Salzsäure zu einer Paste verrieben. In die auf dem Wasserbad erwärmte Mischung werden allmählich 20 g Zinn eingetragen. Nachdem alles Zinn gelöst ist, was etwa 2 Tage in Anspruch nimmt, läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und saugt das ausgeschiedene Zinndoppelsalz auf Tuch ab. Nach dem Lösen desselben in heißem Wasser wird die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzint und das Filtrat vom Schwefelzinn bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Da das Reaktionsprodukt in Lösung sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, kann das Eindampfen nicht in einer Porzellanschale geschehen, vielmehr wird es in einem enghalsigen Kolben durch Abdestillieren vorgenommen. Das beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit in Nadeln ausgeschiedene Chlorhydrat des Aminochloroxyphenanthrens wird abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Chlorhydrat vom β -3-Amino-9.10-chloroxyphenanthren wird in ganz analoger Weise hergestellt und unterscheidet sich nur wenig von der α -Verbindung.

1. α -Verbindung: 0.3960 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 735 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NOCl}_3$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.51.

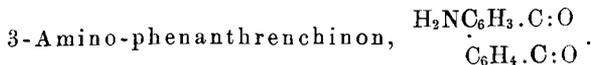
2. β -Verbindung: 0.2595 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 737 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NOCl}_2$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.39.

Das 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthren wurde deshalb dargestellt, weil man von ihm aus zu einem 3-Aminonitrophenanthrenchinon gelangen konnte; denn auf Grund der Erfahrungen, welche bei der Nitrierung des 9.10-Diaminophenanthrens gemacht wurden, stand zu erwarten, daß bei der Nitrierung des 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthrens die orientierende Wirkung der Substituenten in der 9.10-Stellung sich geltend machen, und man zu einem in 4- oder 6-Stellung nitrierten 3-Aminophenanthrenchinon gelangen würde.

Leider haben sich diese Erwartungen nicht bestätigt. Das 3-Amino-9.10-chloroxyphenanthren wurde unter den verschiedensten Bedingungen nitriert, so mit konzentrierter Salpetersäure, mit Salpetersäure in Eisessiglösung, mit Acetylsalpetersäure usw. Bei keinem der zahlreichen Versuche war es möglich, ein einheitliches, reines Reaktionsprodukt zu isolieren. Es scheint, daß vorwiegend 3-Aminophenanthrenchinon

entsteht, welches weitere tiefgreifende Veränderungen erfährt, wie an späterer Stelle beim Aminophenanthrenchinon näher ausgeführt werden soll.



Zur Darstellung des 3-Aminophenanthrenchinons aus dem 3-Nitrophenanthrenchinon wurde die gleiche Methode benutzt, wie sie J. Schmidt und Kämpf¹⁾ für die Gewinnung des 4.5- und des 2.7-Diaminodiphenanthrenchinons ausgearbeitet haben.

10 g 3-Nitrophenanthrenchinon werden mit 100 ccm rauchender Salzsäure zu einer feinen Paste angerieben und in dieselbe unter Erwärmen auf dem Wasserbade 15 g Zinn eingetragen. Man erwärmt so lange, bis das Reaktionsprodukt fast weiß ist, was 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird abfiltriert. In der salzsauren Mutterlauge sind nur so geringe Mengen des Reaktionsproduktes enthalten, daß sich die weitere Aufarbeitung derselben nicht lohnt. Das Zinndoppelsalz wird in etwa 1 l heißem Wasser gelöst und die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn, welches das Chlorhydrat vom 3-Aminophenanthrenhydrochinon enthält, ist zunächst fast farblos. Es wird zur Trockne verdampft, wobei es sich erst rosa und schließlich intensiv dunkelrot färbt zufolge Oxydation des 3-Aminophenanthrenhydrochinons zum 3-Aminophenanthrenchinon durch den Luftsauerstoff. Der Abdampfrückstand, eine tief dunkelrote Masse, besteht zur Hauptsache noch aus dem Chlorhydrat des 3-Aminophenanthrenhydrochinons. Um dasselbe vollständig zum 3-Aminophenanthrenchinon zu oxydieren, verreibt man es in der Reibschale mit so viel Natriumbicarbonatlösung, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und saugt durch die Suspension alsdann mehrere Stunden Luft im lebhaften Strom. Schließlich wird das so entstandene 3-Aminophenanthrenchinon abfiltriert und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Die Waschwasser sind meistens schwach rot gefärbt von geringen Mengen in Lösung gegangenen 3-Aminophenanthrenchinons.

Das 3-Aminophenanthrenchinon bildet eine tief dunkelrote Masse, deren Schmelzpunkt A. Werner²⁾ zu 254° angibt; er ist indessen wenig scharf. Zur Identifizierung desselben ist das Monoxim am besten geeignet.

2 g 3-Aminophenanthrenchinon werden mit 1.2 g Hydroxylaminchlorhydrat, 1 g gefällttem Bariumcarbonat und 50 ccm Alkohol 5 Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Monoxim sofort in reinem Zustande aus.

1) J. Schmidt u. A. Kämpf, diese Berichte **36**, 3750 [1903].

2) A. Werner, Ann. d. Chem. **321**, 339.

Es bildet rotbraune, kleine Prismen und schmilzt bei 247° unter Zersetzung.

0.2336 g Sbst.: 24.7 ccm N (17° , 731 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 11.83.

Auch hier zeigt sich wieder, daß durch Ersatz der Gruppe C:O durch C:N.OH Farbaufhellung eintritt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit rotbrauner Farbe gelöst.

Nitrierung des 3-Amino-phenanthrenchinsons. Es wurden unter den verschiedensten Bedingungen zahlreiche Versuche angestellt, um das 3-Aminophenanthrenchinon in ein Nitroderivat überzuführen. Die Ergebnisse derselben waren leider wenig befriedigend; während nämlich das 3-Aminophenanthrenchinon beim Behandeln mit Salpetersäure unter gelinden Bedingungen gar nicht angegriffen wird, tritt bei energischen Nitrierungsbedingungen auch Oxydation ein, so daß man nitrierte Aminodiphensäuren oder neben Nitroaminophenanthrenchinsonen auch weitgehende Zersetzungsprodukte des 3-Aminophenanthrenchinsons erhält.

Wir begnügen uns damit, von den zahlreichen Versuchen folgenden anzuführen.

4 g 3-Aminophenanthrenchinon wurden mit einer Mischung von 50 ccm Eisessig und 50 ccm Essigsäureanhydrid gekocht und die Lösung des Acetylderivats von Ungelöstem abfiltriert. In dieselbe wurden unter lebhaftem Rühren allmählich 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) eingetragen. Nachdem die Salpetersäure eingeflossen war, wurde die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde im Sieden erhalten. Beim Eingießen derselben in Wasser schied sich nur wenig eines harzigen Körpers aus, während die Hauptmenge des Reaktionsprodukts in Lösung blieb. Die gelbe Lösung wird auf dem Wasserbad eingengt und das so erhaltene Rohprodukt aus wenig Wasser unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert.

Wie die Analyse und die Eigenschaften der Substanz ergaben, handelte es sich hier um eine 3-Amino-dinitro-diphensäure.

0.2693 g Sbst.: 27.4 ccm N (14° , 738 mm).

$C_{14}H_9O_8N_3$. Ber. N 12.10. Gef. N 11.74.

Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen Platten und schmilzt bei $200-201^{\circ}$ unter Gasentwicklung. In Wasser und Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Die wäßrige Lösung zeigt deutlich saure Reaktion und färbt Baumwolle gelblichbraun. Nicht unerwähnt soll der intensiv bittere Geschmack der Säure bleiben, der auch bei anderen Diphensäuren konstatiert worden ist.