

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von Fr. Peters. 7. Auflage. 138—142. Lieferung. Heidelberg 1911.  
 844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. 14. Lieferung. Hamburg und Leipzig 1911.  
 2008. Kröhnke, O., Über das Verhalten von Guß- und Schmiederohren in Wasser, Salzlösungen und Säuren. München und Berlin 1911.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
F. Ylius.

## Mitteilungen.

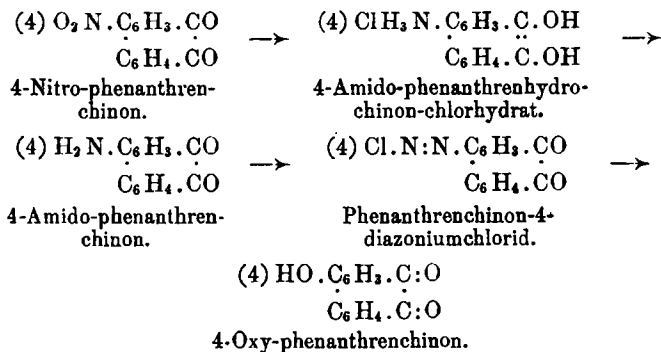
### 94. Julius Schmidt und Otto Schairer: Über die Gewinnung von 4-Oxy- aus 4-Nitro-phenanthrenchinon.

[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXX. Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. März 1911.)

Von einer noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihe, welche die Gewinnung von Morpholchinon aus 4-Nitrophenanthrenchinon zum Ziele hat, möchten wir zunächst den in der Überschrift genannten vollkommen abgeschlossenen Teil zur Veröffentlichung bringen, da auch von anderer Seite über 4-Oxy-phenanthren gearbeitet wird.

Der Weg von dem nach der Methode von J. Schmidt und P. C. Austin<sup>1)</sup> bereiteten 4-Nitro-phenanthrenchinon zum 4-Oxy-phenanthrenchinon führt über die entsprechende Amido- und Diazoverbindung gemäß dem Schema:



<sup>1)</sup> B. 36, 3731 [1903].

Wie schon früher beim 3-Amido-phenanthrenchinon beobachtet wurde, ließ sich auch hier wieder konstatieren, daß die Diazotierung des 4-Amido-phenanthrenchinons, weil es eben ein verhältnismäßig schwach basisches Amin ist, dessen Salze in Wasser sehr wenig löslich sind, nur wenig glatt verläuft. Aus diesem Grund beträgt die Ausbeute an 4-Oxy-phenanthrenchinon, berechnet auf 4-Nitro-phenanthrenchinon, nur höchstens 30% der von der Theorie geforderten Menge. Wir suchten deshalb die Verhältnisse günstiger zu gestalten durch Anwendung der Diazotierungsmethode, wie sie kürzlich von O. N. Witt für schwach basische, wenig lösliche Amidoverbindungen angegeben wurde<sup>1)</sup>. Zu dem Zweck lösten wir das 4-Amido-phenanthrenchinon in hochkonzentrierter Salpetersäure und trugen in die Lösung Kaliumpyrosulfit ( $K_2S_2O_5$ ) ein. Leider tritt hierbei überhaupt keine Diazotierung des 4-Amido-phenanthrenchinons ein, so daß wir gezwungen waren, bei der bekannten Diazotierungsmethode mit Hilfe von Natriumnitrit zu bleiben.

Das 4-Amido- und das 4-Oxy-phenanthrenchinon, welche bisher nicht bekannt gewesen sind, haben wir so weit durch Derivate charakterisiert, daß es nicht schwer ist, sie wieder zu erkennen. Für die Charakteristik des 4-Amido-phenanthrenchinons empfiehlt sich das 4-Amido-phenanthrophenazin, das man als Chlorhydrat erhält durch Kondensation des 4-Amido-phenanthrenchinons mit *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat. Das 4-Amido-phenanthrophenazin-chlorhydrat bildet ein grünlich-hellgraues Krystallpulver und schmilzt bei 274—275° unter Zersetzung.

Zur Erkennung des 4-Oxy-phenanthrenchinons sind das Acetyl-derivat und wiederum das Phenazin gut geeignet. Das erstere schmilzt bei 188—189°, das letztere bildet dunkelrote Kryställchen, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen.

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

Wir folgten dabei im wesentlichen den Angaben von J. Schmidt und P. C. Austin, möchten aber, da wir in Bezug auf fraktionierte Krystallisation einige Abänderungen getroffen haben, das Verfahren noch einmal beschreiben.

30 g Phenanthrenchinon werden in einem geräumigen Kolben mit 300 ccm konzentrierter farbloser Salpetersäure ( $d = 1.45$ ) übergossen und die Flüssigkeit schnell zum Sieden erhitzt, wobei sich das Phenanthrenchinon auflöst. Man beobachtet genau den Zeitpunkt, wo die Flüssigkeit eben deutlich siedet, erhält sie dann noch  $2\frac{1}{2}$ — $2\frac{3}{4}$  Minuten im wallenden Sieden und gießt schließlich die siedende Flüssigkeit in 2 l kaltes Wasser ein. Der voluminöse, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man kocht ihn eine halbe Stunde lang mit 1 l Eßessig, filtriert die siedend heiße Lösung von ungelöst bleibendem 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon ab und läßt

<sup>1)</sup> O. N. Witt, B. 42, 2953. [1909].

das Filtrat 12 Stunden stehen. Die hierbei ausgeschiedenen gelbroten Krystalle bestehen in der Hauptsache aus 2-Nitro-phenanthrenchinon. Das Filtrat von ihnen wird auf 250 ccm eingengt. Nach 12-stündigem Stehen krystallisieren aus der konzentrierten Lösung 6—7 g ziemlich reines 4-Nitro-phenanthrenchinon aus. Bisweilen ist es notwendig, das Krystallisieren durch Einimpfen von etwas 4-Nitro-phenanthrenchinon und Reiben mit dem Glasstab anzuregen. Das so gewonnene 4-Nitro-phenanthrenchinon schmilzt bei 172—174° und ist zur weiteren Verarbeitung auf 4-Amido-phenanthrenchinon rein genug. Durch Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte, also auf 125 ccm, wird noch eine kleine Menge weniger reines 4-Nitro-phenanthrenchinon erhalten, während die Aufarbeitung der weiteren Mutterlauge nicht lohnt.

Die Eigenschaften und verschiedene Derivate des 4-Nitro-phenanthrenchinons sind bereits früher beschrieben worden <sup>1)</sup>.

Der Vollständigkeit halber und wegen der interessanten Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe in der Phenanthren-Reihe stellten wir außerdem das Dioxim des 4-Nitro-phenanthrenchinons dar, indem wir die alkoholische Lösung mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Witherit erhitzten. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, blaßgelblichgrünen Krystallen, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

0.2085 g Sbst.: 27.0 ccm N (14°, 731 mm).

$C_{14}H_9N_3O_4$ . Ber. N 14.87. Gef. N 14.82.

#### 4-Amido-phenanthrenchinon.

10 g 4-Nitro-phenanthrenchinon werden mit 200 ccm rauchender Salzsäure zu einem dünnen Brei angerieben und in diesen dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 20 g Zinn eingetragen. Die Masse wird zunächst dunkelbraun, dann rot (Azoxy- und Azoverbindung), und schließlich erfolgt bereits in der Wärme Abscheidung des weißen Zinndoppelsalzes. Nachdem alles Zinn gelöst ist, läßt man die salzsaure Flüssigkeit erkalten und filtriert das Zinndoppelsalz ab. Das Filtrat enthält nur eine ganz geringe Menge davon gelöst, so daß seine weitere Aufarbeitung sich nicht lohnt. Das Zinndoppelsalz wird in 1 l heißem Wasser unter Zugabe von 30 ccm konzentrierter Salzsäure aufgenommen, wobei geringe Mengen von Verunreinigungen ungelöst bleiben; ab und zu erfolgt hierbei die Abscheidung eines weißen, voluminösen Niederschlags, der wahrscheinlich nichts anderes als basisches Zinnchlorür ist. Man leitet in die heiße Flüssigkeit, gleichgültig ob sie klar ist oder den erwähnten Niederschlag enthält, 8—10 Stunden lang Schwefelwasserstoff unter Erwärmen auf dem Wasserbad, filtriert warm vom Schwefelzinn ab, und dampft die fast farblose Lösung des 4-Amido-phenanthrenhydrochinon-chlorhydrats zur Trockne ein. Während des Eindampfens färbt sich die Flüssigkeit infolge Oxydation des Hydrochinons zum Chinon dunkel und trübt sich. Zuletzt resultiert ein dunkelbraunes Pulver, welches aus einem Gemenge der Chlorhydrate von 4-Amido-phenanthrenchinon und

<sup>1)</sup> J. Schmidt und Mitarbeiter, B. 36, 3734 [1903]; 44, 280 [1911].

4-Amido-phenanthrenhydrochinon besteht. Um es in 4-Amido-phenanthrenchinon überzuführen, verreibt man es mit überschüssiger Natriumbicarbonatlösung und saugt durch die Suspension einige Stunden lang Luft.

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhält man das 4-Amido-phenanthrenchinon als schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenschimmer, das keinen Schmelzpunkt zeigt und dessen Staub beim Einatmen heftig zum Niesen reizt. Die Ausbeute beträgt 8 g.

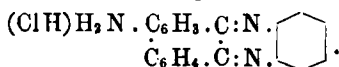
#### Chlorhydrat des 4-Amido-phenanthrenhydrochinons.

Wie eben erwähnt wurde, tritt diese Verbindung zunächst auf bei der Darstellung des 4-Amido-phenanthrenchinons; es ist leicht, sie hierbei zu isolieren, wenn man folgendermaßen verfährt: Man geht wie oben aus von 10 g 4-Nitro-phenanthrenchinon, löst das erhaltene Zinndoppelsalz wiederum in 1 l heißem Wasser auf unter Zugabe von 60 ccm konzentrierter Salzsäure, leitet in die Lösung zur Entzinnung Schwefelwasserstoff ein und dampft gleichzeitig während des Einleitens von Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit auf die Hälfte ein. Hierauf wird heiß vom Schwefelzinn abfiltriert in einen mit Schwefelwasserstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben<sup>1)</sup>. Dieser wird sogleich durch einen mit Einleitungsrohr versehenen Stopfen verschlossen und Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Erkalten der Flüssigkeit unter Druck eingeleitet. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat in schönen, glänzenden, farblosen, blättrigen Krystallen aus, welche abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet werden. Trotz aller Vorsicht färbt es sich hierbei infolge oberflächlicher Oxydation schwach bräunlich.

0.2231 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 746 mm). — 0.4081 g Sbst.: 0.2207 g AgCl.

$C_{12}H_{12}NO_2Cl$ . Ber. N 5.37, Cl 13.55.  
Gef. » 5.55, » 13.37.

#### Chlorhydrat des 4-Amido-phenanthrophenazins,



Zu seiner Darstellung wird 1 g 4-Amido-phenanthrenchinon in 600 ccm siedendem Alkohol suspendiert und die Suspension mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.2 g *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat 5 Stunden lang gekocht. Man filtriert die Lösung heiß von geringen Verunreinigungen ab und engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Beim Erkalten scheidet sich das Phenazin-chlorhydrat als hellgrau-grünliches Krystallpulver ab, welches sogleich analysenrein ist.

Es schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 274—275° unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> Es ist notwendig, die Luft möglichst abzuhalten, um eine Oxydation des Hydrochinons zum Chinon zu vermeiden.

0.1646 g Subst.: 18.4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{14}N_3Cl$ . Ber. N 12.70. Gef. N 12.84.

Aus dem Chlorhydrat kann man das freie

#### 4-Amido-phenanthro-phenazin

erhalten, indem man es mit etwas überschüssiger Natriumbicarbonatlösung verreibt und kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abfiltrieren wird das Phenazin aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es bildet ein olivgrünes Krystallpulver, welches unscharf bei ca. 190° schmilzt.

Es ist hervorzuheben, daß beim Übergang des 4-Amido-phenanthrenchinons in das 4-Amido-phenanthrophenazin kräftige Farbaufhellung eintritt.

#### Darstellung von 4-Oxy-phenanthrenchinon.

Wegen des wenig glatten Verlaufs, den die Diazotierung des 4-Amido-phenanthrenchinons nimmt, ist es am zweckmäßigsten, nur 3 g, keinesfalls aber mehr als 5 g, auf einmal zu verarbeiten und hierbei folgendermaßen zu verfahren:

3 g 4-Amido-phenanthrenchinon werden mit 60 ccm konzentrierter Salzsäure in einer auf Eis stehenden Schale verrieben, wobei das 4-Amido-phenanthrenchinon zum Teil in Lösung geht; die Lösung zeigt dunkelgrüne Farbe. Man setzt der Suspension tropfenweise unter fortwährendem Umrühren eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.1 g Natriumnitrit zu, wobei sich die Flüssigkeit unter starkem Schäumen braunrot färbt. Nachdem alles Nitrit zugesetzt ist, verdünnt man mit ca. 300 ccm Wasser und filtriert die braune Diazoniumsalzlösung sogleich ab. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird nochmals in gleicher Weise der Diazotierung unterworfen. Die so erhaltenen Diazoniumsalzlösungen werden durch Erhitzen auf dem Wasserbad zersetzt, wobei sich das 4-Oxy-phenanthrenchinon in roten Flocken abscheidet. Sie sind für präparative Zwecke genügend rein.

Um das 4-Oxy-phenanthrenchinon vollkommen rein zu erhalten, muß man es vorsichtig aus verdünnter Natronlauge umlösen. Zu dem Zweck werden 2 g rohes 4-Oxy-phenanthrenchinon mit etwas Wasser verrieben, die Suspension wird mit der berechneten Menge (62 ccm)  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge unter Umrühren versetzt. Es entsteht eine tief dunkelgrüne Lösung des Natriumsalzes, welche sogleich von den geringen Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure übersättigt wird. Es ist ratsam, den hierbei entstehenden voluminösen Niederschlag samt der Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbad zu erwärmen, da er sich sonst kaum filtrieren läßt.

Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen erhält man so das reine 4-Oxy-phenanthrenchinon als rotes Pulver, welches gegen 285° schmilzt.

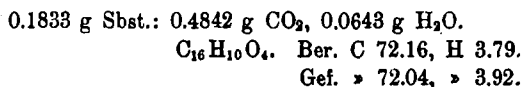
Die Ausbeute an rohem 4-Oxy-phenanthrenchinon beträgt 1 g aus 3 g 4-Amido-phenanthrenchinon.

Das 4-Oxy-phenanthrenchinon löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwerer in Methyl-, Äthylalkohol und Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit braungrüner Farbe aufgenommen und aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ausgefällt.



0.5 g 4-Oxy-phenanthrenchinon werden mit wenig Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Erhitzen mit Alkohol zerstört und die Flüssigkeit schließlich auf ein kleines Volumen eingengt.

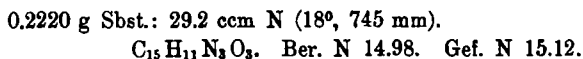
Beim Erkalten scheidet sich das Acetylderivat in braunen Krystallwarzen oder als hellbraunes Krystallpulver aus. Es schmilzt bei 188—189°.



4-Oxy-phenanthrenchinon-semicarbazon,

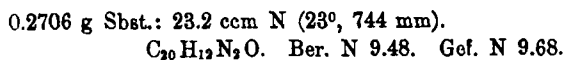


1 g 4-Oxy-phenanthrenchinon wird in heißem Alkohol gelöst und mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 0.6 g Semicarbazid-chlorhydrat 3 Stdn. lang gekocht. Nachdem der größte Teil des Alkohols abdestilliert ist, scheidet sich das Semicarbazon beim Erkalten der konzentrierten Lösung in bräunlich hellroten Kryställchen ab. Es schmilzt bei 258° unter Zersetzung.



0.6 g 4-Oxy-phenanthrenchinon werden mit 0.5 g o-Phenylendiamin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, die rotbraune Lösung wird stark eingengt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Phenazin in dunkelroten, mikroskopisch kleinen Kryställchen ab.

Es schmilzt bei 233° unter Zersetzung.



Stuttgart, Labor. für reine und pharmazeut. Chemie an der Techn. Hochschule.