

Das Monopikrolonat fällt auch zuerst ölig, wird jedoch nach dem Verreiben mit Äther krystallin. Schmp. 148—150° (korr.); bei 170° findet Aufschäumen statt.

0.1221 g Sbst.: 0.2691 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 758 mm).

C₂₈H₂₈N₆O₇ (560.42). Ber. C 60.12, H 5.03, N 15.00.
Gef. » 59.98, » 5.10, » 14.90.

Das Dichloroplatinat krystallisiert aus konz. Lösungen in kleinen, derben Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt: bei 260° Sintern, bis 300° geschmolzen.

0.0555 g Sbst.: 0.0029 g H₂O. — 0.0505 g wasserfreie Sbst.: 0.0135 g Pt.
C₁₈H₂₀N₂O₂, H₂PtCl₆ + 2 H₂O (742.30). Ber. H₂O 4.85. Gef. H₂O 5.22.
C₁₈H₂₀N₂O₂, H₂PtCl₆ (706.27). Ber. Pt 27.64. Gef. Pt 26.73.

67. Kurt Brass und Erwin Ferber: Amino- und Anilino-phenanthrenchinone.

[Aus d. Chem.-techn. Laboratorium d. Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Januar 1922.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen des einen von uns bot sich beim Eintritt in das Gebiet des Phenanthrenchinons zunächst die Aufgabe, Bis-phenanthrenchinonyl-diamine zu synthetisieren, die möglicherweise als Küpenfarbstoffe in Betracht kommen konnten.

Aus α -Naphthochinon bzw. 2.3-Dichlor- α -naphthochinon ließen sich ohne besondere Schwierigkeit Küpenfarbstoffe — die Bis- α -naphthochinonyl-diamine — herstellen, indem man *p*-Diamine (*p*-Phenylendiamin¹⁾, Benzidin, Di-*o*-anisidin, Äthoxy benzidin²⁾) darauf einwirken ließ, oder indem man Anilino- α -naphthochinone in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd oxydierte³⁾.

Küpenfarbstoffe verwandter Konstitution können in der Anthrachinon-Reihe auf ähnlichen Wegen dargestellt werden. Man läßt entweder *p*-Phenylendiamin oder Benzidin⁴⁾ auf Chlor-anthrachinon oder *p,p'*-Dichlor-diphenyl auf Amino-anthrachinon⁵⁾ einwirken. An-

¹⁾ R. Pummerer und K. Brass, B. 44, 1647 [1911].

²⁾ K. Brass und O. Papp, B. 53, 446 [1920].

³⁾ K. Brass, B. 45, 2529 [1912].

⁴⁾ D. R. P. (der Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikat.) 243 489 [1909]; Frdl. 10, 631.

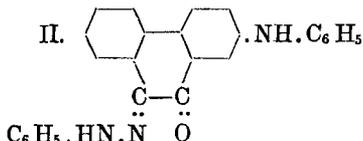
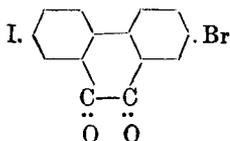
⁵⁾ D. R. P. (der Elberfelder Farbenfabriken) 230 409 [1909], Frdl. 10, 626.

dererseits kann man aber auch hier durch dimolekulare Oxydation von Anilino-anthrachinonen¹⁾ zu den Bis-anthrachinonyl-benzindinen gelangen.

Ganz anders gestalten sich die Umsetzungen von Phenanthrenchinon mit Diaminen. Von glatten Umsetzungen kann hier überhaupt nicht gesprochen werden, denn es ist nicht gelungen, Phenanthrenchinon mit einem dieser *p*-Diamine zu verknüpfen²⁾. Und zwar macht es keinen Unterschied, ob man Phenanthrenchinon selbst oder Brom-phenanthrenchinon mit *p*-Diaminen oder ob man Amino-phenanthrenchinon mit Dichlor-diphenyl in Reaktion bringt. In allen Fällen erhält man dunkelgefärbte, schwer schmelzbare Produkte, die nicht mehr verküppbar sind.

Deshalb wendete sich nun das Hauptinteresse der Einführung des Anilinrestes in das Phenanthrenchinon zu. Bei der Einwirkung von Anilin auf Phenanthrenchinon gelangten R. Anschütz und G. Schultz³⁾ zu nicht näher gekennzeichneten Farbstoffen, und Th. Zincke⁴⁾ hat festgestellt, daß dieselbe wenig glatt verläuft und dabei viel harzige Produkte entstehen. Dagegen konnten die Fragen aufgeworfen werden, ob nicht in einem halogenierten Phenanthrenchinon das Halogen durch den Anilinrest ersetzbar sei oder ob sich ein Amino-phenanthrenchinon phenylieren ließe.

Demgemäß sind entsprechende Versuche mit dem 2-Brom-phenanthrenchinon⁵⁾ (I.) gemacht worden: Dieses wurde mit Anilin,



Anilin-Chlorhydrat oder Anilin-Sulfat nach der Ullmannschen Methode in Reaktion gebracht und zwar unter gewöhnlichen Bedingungen, wie auch unter Druck, oft auch unter Anwendung von Nitro-benzol als Verdünnungsmittel.

Es ergab sich, daß dieses bromierte Phenanthrenchinon nicht imstande ist, mit Anilin unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu reagieren. Vielmehr tritt das Brom-phenanthrenchinon als Oxydationsmittel auf, und die erhaltenen dunkelblau bis schwarz gefärbten

¹⁾ K. Brass, B. 46, 2907 [1913]. ²⁾ K. Brass, B. 53, 452 [1920].

³⁾ B. 10, 21 [1877]. ⁴⁾ B. 12, 1641 [1879].

⁵⁾ J. Schmidt und E. Junghans, B. 37, 3558 [1904]. 2-Brom-phenanthrenchinon stellt man aus Phenanthrenchinon und Brom in einer gewöhnlichen Druckflasche her, sonst aber genau nach dem Schmidtschen Verfahren.

Reaktionsprodukte erwiesen sich als dem Anilinschwarz nahe-
stehende Körper. Hat man sie vom überschüssigen Anilin befreit
und ihnen unverändertes Brom-phenanthrenchinon mit alkalischer
Hydrosulfit-Lösung entzogen, so lassen sie sich durch Oxydation
mit Bichromat leicht in Benzochinon überführen. Das gleichzeitig
entstehende 2-Brom-phenanthrenhydrochinon reagiert jedenfalls
mit noch vorhandenem Anilin unter Bildung von Phenylamino-
oxy-phenanthren¹⁾.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn an Stelle von Anilin Acet-
anilid oder dessen Natriumsalz²⁾ oder Natriumanilid³⁾ oder Aluminium-
anilid⁴⁾ angewendet wird.

Zwei Wege gab es, auf denen die oxydative Wirkung des Brom-
phenanthrenchinons ausgeschaltet werden konnte: Entweder man
brachte an seiner Stelle sein Hydrazon oder Ester bzw. Äther seines
Hydrochinons mit Anilin in Reaktion.

Wenn das 2-Brom-phenanthrenchinon-mono-Phenyl-hydrazon⁵⁾
mit Anilin unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagierte, so entstand
das 2-Anilino-phenanthrenchinon-mono-Phenyl-hydrazon-(9) (II).
Dieses aber mußte sich, wie E. Vahlen⁶⁾ beim unsubstituierten Phenanthren-
chinon-Phenyl-hydrazon gezeigt hat, durch Reduktion überführen lassen in
2-Anilino-9-amino-10-oxy-phenanthren⁷⁾ (oder 2-Anilino-morphi-
genin), von welchem letzterem Körper dann eine ebenso leichte Oxydationsfähig-
keit zum entsprechenden Phenanthrenchinon, dem 2-Anilino-phenanthren-
chinon, zu erwarten war, wie sie vom 9-Amino-10-oxy-phenanthren (dem
Vahlenschen »Morphigenin«) zum Phenanthrenchinon führt.

2-Brom-phenanthrenchinon-Phenyl-hydrazon aber reagiert nicht mit Anilin
in der gewünschten Weise.

Was den zweiten Weg anbelangt, so kam die Verwendung von freiem
Phenanthrenhydrochinon bzw. Brom-phenanthrenhydrochinon nicht in Be-
tracht, da schon von J. Schmidt und H. Lumpp⁸⁾ festgestellt ist, daß
Phenanthrenhydrochinon mit Anilin unter Bildung von Anilino-oxy-phen-
anthren reagiert. Abkömmlinge des Phenanthrenhydrochinons sind in der

¹⁾ J. Schmidt und H. Lumpp, B. 43, 737 [1910].

²⁾ Bunge, Ann. Spl. 7, 122; R. Seifert, B. 18, 1358 [1885].

³⁾ Thitherley, Soc. 71, 464.

⁴⁾ D. R. P. (der Badischen Anilin- und Sodafabrik) 287 601 [1914];
Frdl. 12, 123.

⁵⁾ J. Schmidt, B. 37, 3561 [1904].

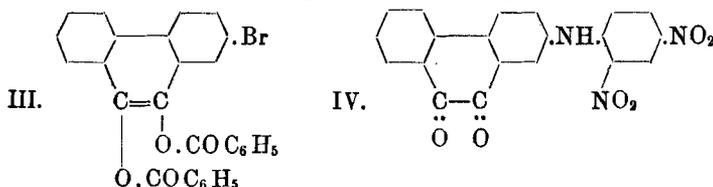
⁶⁾ A. Pth. 47, 368; C. 1902, I 1302.

⁷⁾ 9-Amino-10-oxy-phenanthren entsteht auch bei Reduktion des Phen-
anthrenchinon-imids oder des Phenanthrenchinon-monoxims; siehe R. Paschorr,
B. 35, 2729 [1902].

⁸⁾ a. a. O.

Literatur beschrieben und zwar ein Dibenzoyl- und ein Diacetyl-phenanthrenhydrochinon¹⁾.

Das 2-Brom-*O,O'*-dibenzoyl-phenanthrenhydrochinon (III), das



man nicht nach der Patentschrift, sondern viel besser durch Benzoylierung des 2-Brom-phenanthrenhydrochinons in der alkalischen Hydrosulfitküpe mit Benzoylchlorid im Wasserstoff-Strom gewinnt²⁾, reagiert aber ebensowenig mit Anilin, wie das 2-Brom-phenanthrenchinon-mono-Phenylhydrazon.

Diese Ergebnisse führten dazu, daß die Versuche mit dem 2-Brom-phenanthrenchinon abgebrochen und solche mit 2-Amino-phenanthrenchinon aufgenommen wurden.

Bei der Nitrierung von Phenanthrenchinon³⁾ kann man, wie J. Schmidt⁴⁾ festgestellt hat, zwei Mononitroderivate, das 2-Nitro- und das 4-Nitro-phenanthrenchinon gewinnen. Die zu ihrer Darstellung und Trennung von J. Schmidt und P. C. Austin⁵⁾ beschriebene Methode wurde auch hier angewendet. Durch Reduktion erhält man die entsprechenden Aminoverbindungen, das 2-Amino- und das 4-Amino-phenanthrenchinon.

Zu ihrer Darstellung aus den Nitro-phenanthrenchinonen ist als Reduktionsmittel in den früheren Arbeiten⁶⁾ stets Zinn und Salzsäure zur Anwendung gekommen. Doch sind bei dieser langwierigen Arbeitsweise die Ausbeuten an reinen Amino-phenanthrenchinonen so gering, daß neue Reduktionsmethoden zur Darstellung der für die weiteren Versuche notwendigen Basen gefunden werden mußten. In der Tat verläuft die Reduktion von 2-Nitro-phenanthrenchinon zu 2-Amino-phenanthrenchinon viel besser bei Anwendung von Natriumhydrosulfit oder noch vorteilhafter, weil

¹⁾ D. R. P. (von F. Knesch) 151981 [1904]; *Frdl.* 7, 104; s. a. *Blst.* II, 1001.

²⁾ Krystallisiert aus Amylalkohol in sternförmigen Büscheln, die bei 202° schmelzen.

³⁾ C. Gräbe, *A.* 167, 144 [1873]; R. Anschütz und G. Schultz, *B.* 9, 1404 [1876]; J. Straßburger, *B.* 16, 2346 [1883]; A. Werner, *A.* 321, 334 [1902]

⁴⁾ *B.* 36, 3726 [1904].

⁵⁾ *B.* 36, 3730 [1904]; s. a. J. Schmidt und O. Schairer, *B.* 44, 741 [1911].

⁶⁾ R. Anschütz und P. Meyer, *B.* 18, 1942 [1885]; A. Werner, *loc. cit.*; J. Schmidt und O. Schairer, *loc. cit.*

billiger, bei Anwendung von Natriumsulphydrat. Man kann derart die Ausbeuten an reinem 2-Amino-phenanthrenchinon auf 82—88% d. Th. steigern. Beim alkaliempfindlichen 4-Nitro-phenanthrenchinon läßt die Reduktionsmethode mittels alkalischem Hydrosulfit im Stich, dagegen kann man sich des Natriumsulphydrats auch hier mit Vorteil bedienen und erzielt derart reines 4-Amino-phenanthrenchinon in einer Ausbeute bis über 90%.

2-Amino-phenanthrenchinon, von dem keine Analyse in den älteren Arbeiten mitgeteilt wird, ist lediglich in Form von Abkömmlingen des aus ihm hergestellten 2-Phenanthrol-chinons¹⁾ gekennzeichnet. Wir haben daher zwei noch unbekannte, leicht zugängliche Derivate des 2-Amino-phenanthrenchinons hergestellt: Seine Monoacetyl-Verbindung und das durch acetylierende Reduktion aus der Base selbst entstehende 2-[Acetyl-amino]-O, O'-diacetyl-phenanthrenhydrochinon.

Das 4-Amino-phenanthrenchinon, welches noch nicht kristallisiert erhalten und nur als Chlorhydrat von J. Schmidt und O. Schairer analysiert wurde, konnten wir aus Wasser sowie aus verdünntem Alkohol kristallisiert und analysenrein erhalten. Die Base ist im Versuchsteil beschrieben.

Die beiden Isomeren weisen bedeutende Unterschiede in manchen ihrer physikalischen Eigenschaften auf: 2-Amino-phenanthrenchinon ist schwarzviolett gefärbt; es kristallisiert leicht und schön und löst sich in Alkohol mit satter blauvioletter Farbe. 4-Amino-phenanthrenchinon dagegen ist braunviolett gefärbt, kristallisiert nur schwierig und löst sich in Alkohol mit intensiver roter Farbe; es hat seinerseits wieder große Ähnlichkeit mit dem 3-Amino-phenanthrenchinon²⁾ und es ist bemerkenswert, daß das 2-Amino-phenanthrenchinon unter den drei isomeren Monoamino-phenanthrenchinonen eine Sonderstellung einnimmt. Auf gewisse chemische Unterschiede zwischen den Aminen der 2- und der 3-Reihe hat auch schon A. Werner aufmerksam gemacht.

Uns diente im weiteren Verlauf der Untersuchung vor allem das 2-Amino-phenanthrenchinon. Seiner Phenylierung setzt es großen Widerstand entgegen, die Wasserstoffatome der schwach basischen Aminogruppe erweisen sich als äußerst stabil. Dieses zeigt sich auch schon bei der Alkylierung, die nur dann gelingt, wenn man auf 2-Amino-phenanthrenchinon bzw. auf sein Monoacetyl-

¹⁾ A. Werner und H. Schwabacher, A. 322, 160 [1902].

²⁾ A. Werner, A. 321, 339 [1902]; J. Schmidt und J. Söll, B. 41, 3694 [1908]. Die analytischen Angaben Werners bedürfen einer Berichtigung: dem Amino-phenanthrenchinon entspricht die Bruttoformel $C_{14}H_9O_2N$, und es enthält 75.3% C.

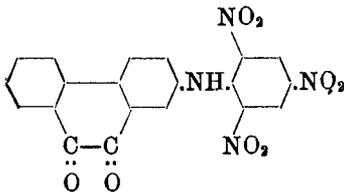
derivat Bromäthyl bei höherer Temperatur unter Druck 5—6 Stdn. einwirken läßt. Das so entstandene 2-Äthylamino-phenanthrenchinon unterscheidet sich auffallend von seiner Muttersubstanz. Denn die Einführung einer Äthylgruppe in das 2-Amino-phenanthrenchinon wandelt diese leicht und schön krystallisierende und sich mit prächtig blauvioletter Farbe leicht lösende Verbindung in eine schwer krystallisierende und mit brauner Farbe schwer in Lösung gehende, violett-schwarz gefärbte Substanz um.

Ebenso schwer reagiert nun die Aminogruppe mit manchen aromatischen Halogenverbindungen. Die Umsetzung mit Brom-benzol, die zur Einführung des Phenylrestes und damit zur Darstellung des 2-Anilino-phenanthrenchinons führte, läßt sich gleichfalls nur unter Anwendung der schärfsten Bedingungen in hochsiedenden Lösungsmitteln bewerkstelligen.

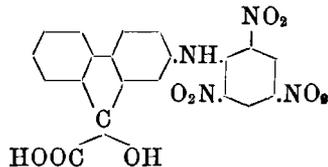
Auch das 2-Anilino-phenanthrenchinon ist schwarz, schwer löslich, schwer verbrennlich, unschmelzbar und schwer verküpfbar. Es läßt sich auch nicht in konz. schwefelsaurer Lösung mit Mangan-superoxyd zum entsprechenden Bis-phenanthrenchinonyl-benzidin oxydieren und unterscheidet sich also in jeglicher Beziehung von den Anilinoabkömmlingen des α -Naphthochinons und des Anthrachinons.

Etwas leichter reagiert 2-Amino-phenanthrenchinon mit solchen aromatischen Halogenverbindungen, in denen das Halogen lockerer sitzt. So erhält man mit Hilfe von 2,4-Dinitro-chlor-benzol das 2',4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinon (IV.), eine krystallisierte, braune, schwer lösliche Substanz mit scharfem Schmelzpunkt, die sich zwar verküpfen läßt, jedoch mit *o*-Phenylendiamin nicht zu reagieren vermag.

Überaus leicht gestaltet sich endlich die Umsetzung mit Pikrylchlorid, die schon in alkoholischer Lösung bei Wasserbad-Temperatur vor sich geht. Das so gebildete, rotbraun gefärbte 2',4',6'-Trinitro-2-anilino-phenanthrenchinon (V.) erhält man dabei ent-



V.



VI.

weder amorph oder krystallisiert in einer Ausbeute bis zu 90%. Es ist erheblich leichter löslich als das Dinitroderivat, schmilzt aber etwas höher als dieses. Auch verküpfen läßt sich die Substanz, gibt aber mit *o*-Phenylendiamin ebensowenig das Chinoxalin, wie das

2'.4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinon, was vermutlich auf sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Was die Konstitution der Anilino-phenanthrenchinone anbelangt, so kann ein Zweifel über dieselbe nicht bestehen, trotzdem sich diese Verbindungen nicht ohne weiteres nach den üblichen Methoden als Phenanthrenchinone erkennen lassen. So versagt in allen Fällen die für *o*-Diketone charakteristische Chinoxalin-Reaktion mit *o*-Phenylendiamin, und die Herstellung von Hydrazonen und Oximen kommt infolge der Schwerlöslichkeit der Anilino-phenanthrenchinone nicht in Betracht.

Dagegen lassen sie sich aber, wie Phenanthrenchinon selbst¹⁾, mit wässriger Kalilauge in die entsprechenden Fluorenderivate, die Diphenylen-glykolsäuren überführen. Man gelangt so aus den nitrierten Anilino-phenanthrenchinonen zu Di- bzw. Trinitro-2-anilino-diphenylenglykolsäuren (VI). Ihre Reindarstellung gestaltet sich allerdings überaus mühsam und gelingt nur auf dem Umwege der mehrfachen Umfällung über ihre schwer löslichen Metallsalze. Am geeignetsten hierzu erwiesen sich die Barium- und Bleisalze.

Die bei der unsubstituierten Diphenylenglykolsäure leicht erreichbare Umwandlung in Fluorenone machte bei den nitrierten Anilino-diphenylenglykolsäuren Schwierigkeiten. In einem Falle scheiterte sie an ihrer Explosivität beim Erhitzen, in einem andern Fall konnte zwar durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine alkaliunlösliche Substanz festgestellt werden, deren Untersuchung jedoch infolge Materialmangels aufgegeben wurde.

Bei der oxydativen Spaltung mit Chromsäure, die, wie bekannt, bei Phenanthrenchinon²⁾ zu Diphenensäure, bei manchen seiner Derivate auch zu Phthalsäure³⁾ führt, ergaben die Nitro-anilino-phenanthrenchinone keine dieser Säuren. Als Spaltstücke konnten lediglich 2,4-Dinitro-phenol vom 2'.4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinon und Pikramid vom 2'.4'.6'-Trinitro-2-anilino-phenanthrenchinon gefaßt werden. Der Phenanthrenchinonkern selbst aber wird bei diesen Oxydationsvorgängen vollkommen verbrannt.

Wenn nun nach dem oben Gesagten der Konstitutionsbeweis als erbracht gelten kann, so läßt sich die Frage der Molekulargröße der Anilino-phenanthrenchinone nicht so eindeutig beantworten. Dem

¹⁾ A. Baeyer, B. 10, 123 [1877]; P. Friedländer, B. 10, 534 [1877]; J. Schmidt und K. Bauer, B. 38, 3737 [1905].

²⁾ J. Hummel, A. 193, 128 [1878]; G. Schultz, A. 196, 1 [1879]; 203, 95 [1880].

³⁾ E. Vongerichten, B. 31, 2924 [1898]; R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow, B. 33, 162 [1900].

Trinitro-, wie auch dem Dinitro-anilino-phenanthrenchinon, gut kristallisierte und scharf schmelzende Körper, kommen jedenfalls die den gegebenen Strukturformeln entsprechenden einfachen Molekulargrößen zu — Bestimmungen der Molekulargewichte scheitern an der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen —; dagegen liegt im unsubstituierten Anilino-phenanthrenchinon ohne Zweifel ein Polymerisationsprodukt vor. Dafür sprechen alle seine physikalischen Eigenschaften und seine überraschende Indifferenz in chemischer Beziehung. Diese schwarze unschmelzbare Substanz widersteht nicht nur der Oxydation, sondern auch dem stärksten Alkali. Übrigens wurde auch bei der Darstellung der beiden Nitro-anilino-phenanthrenchinone stets die Tendenz zur Bildung polymerer Nebenprodukte festgestellt, deren Menge sich bedeutend vergrößert, wenn die verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen verschärft werden und dann eben denjenigen gleichen, welche unerlässlich sind zur Darstellung des unsubstituierten Anilino-phenanthrenchinons.

Beschreibung der Versuche.

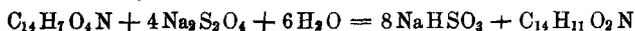
Nitrierung des Phenanthrenchinons¹⁾.

Als Ausgangsmaterial diente ein Phenanthrenchinon vom Schmp. 193° der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Ihr sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien bestens gedankt.

Zahlreiche Versuche ergaben aus 30 g Phenanthrenchinon durchschnittlich 20 g 2-Nitro-phenanthrenchinon und 13 g 4-Nitro-phenanthrenchinon.

2-Amino-phenanthrenchinon²⁾.

1. Reduktion von 2-Nitro-phenanthrenchinon mit Hydrosulfit: 5.0 g reines kryst. 2-Nitro-phenanthrenchinon vom Schmp. 258—260° werden mit 250 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1.065) zu einer dünnen Paste angerieben. In einem geräumigen Kolben wird dann dazu etwas mehr als die der Gleichung:



2-Nitro-phenanthrenhydrochinon 2-Amino-phenanthrenhydrochinon
entsprechende Menge festes Natriumhydrosulfit³⁾ allmählich eingetragen. Hierauf erwärmt man den Kolben unter vorsichtigem Umschwenken auf dem

¹⁾ Siehe theoret. Teil.

²⁾ R. Anschütz und P. Meyer, B. 18, 1942 [1885]; A. Werner, A. 321, 338 [1902].

³⁾ Angewendet wurde ein Hydrosulfit (konz., in Pulver) der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Die Wertbestimmung wurde nach der empfehlenswerten Methode von G. Bruhns, Z. Ang. 1920, 92, durchgeführt.

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotbrauner Farbe. Phenanthrenchinon und 2-Brom-phenanthrenchinon lösen sich darin mit dunkelgrüner Farbe. Diesen grünen Färbungen liegen lockere, additionelle Oxoniumdisulfate¹⁾ zugrunde. Bei der Auflösung des 2-Amino-phenanthrenchinons in konz. Schwefelsäure gestalten sich aber infolge der Anwesenheit einer Aminogruppe die halochromen Erscheinungen jedenfalls nicht so einfach. Wendet man eine wenig verdünnte Schwefelsäure (4 Tle. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser) an, in der sich Phenanthrenchinon mit dunkelroter, 2-Brom-phenanthrenchinon mit safraninroter Farbe unter Bildung von Monosulfaten²⁾ lösen, so bekommt man mit 2-Amino-phenanthrenchinon eine kreßrote Lösung³⁾. In rauchender Schwefelsäure (20% SO₂) aber lösen sich alle drei mit grüner Farbe.

2-[Acetyl-amino]-phenanthrenchinon.

Zu seiner Darstellung löst man π molekulare Mengen von 2-Amino-phenanthrenchinon und Essigsäure-anhydrid in Eisessig und erhitzt ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden. Beim Erkalten krystallisiert das Acetylderivat aus.

Es ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Nitro-benzol. Aus der rotbraunen Lösung krystallisiert es beim Erkalten in rotvioletten Nadelchen. Schmp. um 324° unter Zersetzung und Schwärzung. In konz. Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit brauner, in wenig verdünnter Schwefelsäure (4:1) mit rotbrauner, in rauchender Schwefelsäure (20% SO₂) mit grüner Farbe. Die Substanz ist leicht verküppbar, die gelbe Küpe scheidet bei Luft-Oxydation über grün den Körper unverändert wieder ab. Auf Baumwolle färbt sie mit schmutzig lachsroter Farbe⁴⁾.

¹⁾ K. H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].

²⁾ F. Kehrmann u. M. Mattisson, B. 35, 343 [1902].

³⁾ Die rote Farbe der Monosulfate kann man auch an den grünen Lösungen der Disulfate beobachten, wenn man sie offen stehen läßt: An den Rändern der Flüssigkeit und an den Gefäßwänden, wo durch die Luftfeuchtigkeit die Schwefelsäure verdünnt wird, tritt Rotfärbung auf. Durch vorsichtiges Verdünnen der konz. schwefelsauren grünen Lösung des Phenanthrenchinons haben ja auch Kehrmann und Mattisson das rote Monosulfat des Phenanthrenchinons erhalten, während wir zu den roten Lösungen der Phenanthrenchinon- und Brom-phenanthrenchinon-monosulfate durch Anwendung einer entsprechend verdünnten Schwefelsäure unmittelbar gelangen.

⁴⁾ Nach einer Mitteilung von Prof. L. Kalb läßt sich das 2-Amino-phenanthrenchinon ebenso leicht benzoilieren in heißer Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid. Man fällt dann die gelbrote Pyridin-Lösung mit Alkohol und krystallisiert aus Nitro-benzol um. Flache Spieße von braunroter Farbe, Schmp. 297—298°, Schwefelsäure löst grünbraun. Aus der tiefgelben Küpe wird Baumwolle trübe hellrot gefärbt.

0.2214 g Sbst.: 11.0 ccm N (15.5°, 724 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.30. Gef. N 5.56.

Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt durch verd. Schwefelsäure (1:2) bei längerem Kochen, was zur Bestimmung des Acetylrestes geeignet war. Gearbeitet wurde dabei nach der Methode von F. Wenzel¹⁾.

0.296 g Sbst.: 0.06649 g Essigsäure.

$C_{14}H_9O_2N(COCH_3)$. Ber. $COCH_3$ 16.23. Gef. $COCH_3$ 16.10.

2-[Acetyl-amino]-O,O'-diacetyl-phenanthrenhydrochinon.

Man erhält die neue Verbindung durch acetylierende Reduktion von 2-Amino-phenanthrenchinon. Dieses wird mit wenig Eisessig fein angeschlämmt und überschüssiges Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach kurzem Erwärmen tritt Bildung von Acetyl-amino-phenanthrenchinon ein. Hierauf gibt man etwas Eisenfeile hinzu und kocht etwa $\frac{1}{2}$ Stde. Das schwer lösliche, rotviolette Acetyl-amino-phenanthrenchinon geht dabei vollständig in Lösung, und diese wird bei weiterem Kochen fast farblos. Beim Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Der Mutterlauge entzieht man noch beträchtliche Mengen der Verbindung durch Ausfällen mit Wasser.

Die Reinigung erfolgt am besten, indem man das Rohprodukt in Alkohol löst und die heiße alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt. So erhält man die Substanz in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 228° (korr.). Sublimiert nach dem Schmelzen in seideglänzenden Nadelchen. Schüttelt man die Substanz im Reagensglas eine Zeitlang mit konz. Schwefelsäure, so tritt allmählich unter Grünfärbung Lösung ein.

0.125 g Sbst.: 0.3131 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$C_{20}H_{17}O_5N$. Ber. C 68.37, H 4.9.

Gef. » 68.32, » 5.1.

Die Acetylbestimmung wurde wie früher ausgeführt.

0.3015 g Sbst.: 0.1537 g Essigsäure.

$C_{14}H_9O_2N(COCH_3)_2$. Ber. $COCH_3$ 36.76. Gef. $COCH_3$ 36.54.

4-Amino-phenanthrenchinon.

Die Reduktion des 4-Nitro-phenanthrenchinons wurde mit Natriumsulphhydrat ebenso durchgeführt, wie jene des 2-Nitro-phenanthrenchinons (siehe dort). Vor dem Ausblasen mit Luft setzt man hier vorteilhafterweise etwas Bicarbonat zu. Die Oxydation zum 4-Amino-phenanthrenchinon verläuft ebenso rasch, wie in der 2-Reihe.

¹⁾ F. Wenzel, M. 18, 659 [1897].

Die Ausbeuten sind fast theoretisch. Beispielsweise ergaben 5 g 4-Nitro-phenanthrenchinon 4.1 g reines 4-Amino-phenanthrenchinon, während die Theorie 4.4 g erfordert.

Die Krystallisationsfähigkeit des 4-Amino-phenanthrenchinons ist gering. Die Reinigung geschieht am besten durch Umkrystallisieren aus 3 proz. Alkohol oder aus Wasser, in welchem es etwas löslicher ist als 2-Amino-phenanthrenchinon. Die alkoholische Lösung ist intensiv rot, die wäßrige Lösung violettrot gefärbt. Das aus Wasser umkrystallisierte Produkt, ein violettbraunes Krystallmehl mit metallischem Schimmer, zeigt im Mikroskop im durchfallenden Licht feine, braune Nadelchen, welche zu merkwürdigen Gebilden verwachsen sind. Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert das 4-Amino-phenanthrenchinon in warzigen schwarzen Aggregaten, welche die krystallinische Struktur nur undeutlich erkennen lassen.

Die reine Substanz schmilzt auf dem Platinblech. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, erweicht sie bei 207°, ist aber bei 340° noch nicht geschmolzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, auch diese Lösungen sind intensiv rot gefärbt. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelboliv, in verd. Schwefelsäure (4 : 1) rotbraun.

0.1927 g Sbst.: 0.5320 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.2741 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 718 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.36, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 75.29, » 4.29, » 6.17.

2-Äthylamino-phenanthrenchinon.

1.7 g [Acetyl-amino]-phenanthrenchinon (1 Mol.), 0.9 g Äthylbromid (1 Mol.) und 20 ccm Pyridin wurden im Einschmelzrohr 5 1/2 Stdn. auf 180° erhitzt. Die tiefbraune Lösung wird in viel verd. Salzsäure eingegossen und der entstandene Niederschlag mit verd. Salzsäure ausgewaschen. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wurde sodann der Rückstand mit verd. Phosphorsäure (1 : 1) 1 1/2 Stdn. zum Kochen erhitzt, dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Das Äthylamino-phenanthrenchinon wird so in Form eines violettschwarzen Pulvers gewonnen. Seine Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Toluol ist sehr gering; dagegen geht es in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin beim Erhitzen mit brauner Farbe in Lösung. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in kleinen, krystallinischen, rundlichen Warzen, die sich nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther analysenrein erwiesen. Schmelzpunkt zeigt der Körper keinen.

Da er sehr schwer verbrennbar ist, wurde er, mit Bleichromat gemischt, verbrannt.

0.1472 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.49, H 5.18.

Gef. » 76.14, » 5.39.

2-Anilino-phenanthrenchinon.

Molekulare Mengen von 2-Amino-phenanthrenchinon und Brom-benzol wurden in Pyridin gelöst, etwas Kupferpulver zugefügt und im Einschmelzrohr 1½ Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die ursprünglich blauviolette Lösung war rotviolett geworden, doch der Hauptteil desamins noch unverändert. Weiteres Erhitzen im Rohr auf 200° durch 4 Stdn. führte zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, in welcher ein schwarzbrauner Körper suspendiert war. Den Hauptteil des Pyridins destilliert man jetzt ab und gießt in verd. Salzsäure. Die Fällung enthielt immer noch unverändertes Amin, das durch Extraktion mit Alkohol entfernt wird. Der Rückstand wurde noch mehrmals mit verd. Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgekocht.

Das Reaktionsprodukt wird so als schwarzes, fast unlösliches Pulver erhalten. Es löst sich in kalter, konz. Schwefelsäure mit schmutzigbrauner Farbe und ist in wäßriger Suspension sehr schwer, in alkoholisch-wäßriger Suspension gut verküppbar. Es ist unschmelzbar und schwer verbrennlich. In wäßrigen oder alkoholischen Kalilösungen ist der Körper fast unlöslich.

Durch Verküppen in alkoholischer Lösung, Ausblasen der Küpe mit Luft und mehrmaliges Extrahieren mit Wasser, Alkohol und Äther erhält man es analysenrein.

0.3030 g Sbst.: 0.8906 g CO₂, 0.1167 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₂N. Ber. C 80.26, H 4.35, N¹⁾ 4.68.

Gef. » 80.17, » 4.28, » 4.90.

2'.4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinon (IV.).

11 g 2-Amino-phenanthrenchinon (1 Mol.) und 10 g 2,4-Dinitrochlor-benzol (1 Mol.) wurden in Nitro-benzol gelöst, etwas Calciumcarbonat und Kupferpulver zugegeben und 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Lösungsfarbe von rotviolett nach braun wechselt. Hierauf wird das Nitro-benzol mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit etwas Salzsäure versetzt und dann mit Alkohol extrahiert. Die tiefbraune alkoholische Lösung schied gelbbraune Krystalle vom Schmp. 143° (korr.) ab, die sich als Tetranitro-biphenyl erwiesen.

¹⁾ Zahlen der Analyse verloren gegangen.

Der nach der Extraktion verbleibende schwarzbraune Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Nitro-benzol gereinigt. Die Krystallisation tritt nur schwierig ein und ergibt spießige und tafelförmige Krystalle von brauner Farbe, die meist zu Drusen vereinigt sind. Schmp. 280° (korr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun gefärbt. Schwer löslich in sämtlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln, auch in Amylalkohol und Xylol. Leicht löslich in Nitro-benzol. In alkalischer Hydrosulfit-Lösung läßt sich der Körper verküpen, mit *o*-Phenylendiamin reagiert er nicht. In kalter alkoholisch-wäßriger Kalilauge tritt an den NO₂-Gruppen Salz-bildung ein, die sich durch die intensive rote Farbe der Lösung zu erkennen gibt.

Zwecks Analyse wurde zweimal aus Nitro-benzol umkrystallisiert, der Körper fein zerrieben, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 120° getrocknet und dann mit Bleichromat verbrannt.

0.1325 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0353 g H₂O.

C₂₀H₁₁O₆N₃. Ber. C 61.70, H 2.83.

Gef. » 61.47, » 2.96.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung¹⁾ gelang es nicht, zur Diphensäure zu kommen. Wenn man 0.9 g des 2',4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinons in dem Oxydationsgemisch (3.6 g Kaliumbichromat, 5.4 g konz. Schwefelsäure, 9 ccm Wasser) nahe zum Sieden erhitzt, so entweicht viel Kohlensäure, und wenn nach 1 Stde. Erhitzens die schwefelsaure Flüssigkeit in Wasser gegossen wird, so bekommt man das Oxydationsprodukt als gelbbraunen Niederchlag. Diesem läßt sich mit Alkohol eine gelbgefärbte Substanz entziehen, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform den Schmp. 113° und Sublimationsfähigkeit zeigt. Es handelte sich um 2,4-Dinitro-phenol²⁾. Der in Alkohol unlösliche Rückstand enthält ferner eine Säure, die mit Sodalösung extrahierbar ist und deren Pb-Salz 10—11% Pb enthält (dinitro-anilino-diphensaures Blei enthält 33.07% Pb).

Die Spaltung mit wäßriger Kalilauge führt einwandfrei zur 2',4'-Dinitro-2-anilino-diphenylenglykolsäure: Auf je 1 g 2',4'-Dinitro-2-anilino-phenanthrenchinon, welches in sehr feiner Verteilung vorliegen muß, wurden 100 ccm 10-proz. wäßrige Kalilauge angewandt. Die Aufspaltung erfolgt am besten bei 80° und ist nach etwa 1 Stde. beendet. Nach Zusatz des gleichen Vol. an Wasser filtriert man die tiefbraune Lösung von einem geringen alkali-unlöslichen Rückstand ab. Mit Salzsäure gefällt, erhält man daraus die Diphenylenglykolsäure in Form eines braunen, amorphen Pulvers.

¹⁾ R. Fittig und E. Ostermayer, A. 166, 367 [1873]; R. Fittig und A. Schmitz, A. 193, 116 [1878].

²⁾ Blst. II, 684.

Sie ist in Wasser fast unlöslich, besser löslich in Alkohol, gut löslich in Nitro-benzol und Pyridin. Eine Krystallisation konnte nicht erzielt werden. Die Säure besitzt auch keinen Schmelzpunkt und löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Sie bildet leicht lösliche Alkalisalze; dagegen sind das Blei-, Kupfer- und Silbersalz unlöslich. Besonders erwähnt mag noch werden, daß sowohl die freie Säure als auch ihre Salze stets in gelartigen, überaus schwer filtrierbaren Niederschlägen erhalten werden.

Man reinigt am besten durch wiederholtes Aufnehmen der Säure in Sodalösung und Wiederausfällen mit Salzsäure. Schließlich löst man in einer ungenügenden Menge frisch aus metallischem Natrium hergestellter Natronlauge und filtriert rasch. Das Filtrat versetzt man mit überschüssiger Bleiacetat-Lösung, saugt ab, wäscht bis zum Verschwinden der Bleireaktion, trocknet zuerst im Exsiccator, dann nicht über 60° im Trockenschrank.

0.2640 g Sbst.: 0.0791 g PbSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{Pb}^{1/2}$. Ber. Pb 20.31. Gef. Pb 20.47.

2'.4'.6'-Trinitro-2-anilino-phenanthrenchinon (V).

Zur Darstellung des Körpers erhitzt man molekulare Mengen von Pikrylchlorid¹⁾ und 2-Amino-phenanthrenchinon, beide gelöst in Alkohol, unter Zusatz von etwas Natriumacetat und einer Spur Gattermannschen Kupferpulvers am Rückflußkühler etwa 3 Stdn. Die ursprünglich blauviolette Lösung wird schon nach kurzer Zeit rotbraun. Dabei fällt ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich während des Erhitzens vermehrt. Am Schlusse der Reaktion destilliert man etwa $\frac{1}{4}$ des Alkohols ab und läßt einige Zeit stehen. Der Rückstand wird dann auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther so lange ausgewaschen, bis die Halogenreaktion negativ ausfällt.

Setzt man bei der Darstellung an Stelle von Natriumacetat etwas Calciumcarbonat zu, so steigt die Ausbeute auf 90% d. Th., doch konnte dabei das Pikrylamino-phenanthrenchinon nur in amorpher Form erhalten werden.

Je nach den Herstellungsbedingungen bildet Pikrylamino-phenanthrenchinon entweder ein feinkrystallinisches, aus rotbraunen, tafelförmigen Krystallen bestehendes, sandiges Pulver oder in amorpher Form ein rotes bis rotbraunes Pulver. Schmp. 304—305° (korr.). In Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter löslich in Benzol, Toluol und Xylol. Gut löslich in Pyridin und Nitro-benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün gefärbt. Daraus wird durch Wasser die Substanz unverändert ausgefällt. Durch alkalisches Hydrosulfit gelingt die Verküpfung, dagegen konnten die Ketongruppen durch die Chinoxalin-Reaktion mittels *o*-Phenylendiamins nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ D. R. P. (der Chem. Fabrik Griesheim) 78309 [1894]; Frdl. 4, 35.

Zur Analyse kann das oben geschilderte krystallisierte Produkt direkt verwendet werden. Man verbrannte mit Bleichromat.

0.2157 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 13.3 ccm N (17.5°, 720 mm).

C₂₀H₁₀O₉N₄. Ber. C 55.3, H 2.3, N 12.9.

Gef. » 55.7, » 2.6, » 12.7.

Wenn man molekulare Mengen von 2-Amino-phenanthrenchinon und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung oder in Nitro-benzol unter Zusatz von wenig Pyridin und Kupferacetat 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, die Reaktionsbedingungen also wesentlich verschärft, so kommt man zu einem schwarzen amorphen Pulver, welches unschmelzbar und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

Wird Pikryl-amino-phenanthrenchinon mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung genau so oxydiert, wie das 2'.4'-Dinitro-anilino-phenanthrenchinon, so wird es bis zum Pikramid abgebaut. Dieses läßt sich dem rohen, braunroten Oxydationsprodukt mit Alkohol entziehen und wird nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in blauschillernden, dunkelorange Krystallen vom Schmp. 186° (korr.) erhalten. Zur einwandfreien Kennzeichnung wurde die Doppelverbindung Anthracen-Pikramid¹⁾ hergestellt. Schmp. 165° (korr.). Der in Alkohol unlösliche Teil des Oxydationsprodukts schmolz bei 303°, bestand somit aus unverändertem Pikrylamino-phenanthrenchinon. Diphensäure bezw. ein Derivat derselben konnten ebenso wenig wie Phthalsäure festgestellt werden.

Die Spaltung mit wäßriger Kalilauge, die ebenso durchgeführt wird, wie dies beim 2'.4'-Dinitro-anilino-phenanthrenchinon ausführlich geschildert wurde, führt zu einer 2'.4'.6'-Trinitro-2-anilino-diphenylenglykolsäure (VI.), die sich in allen ihren Eigenschaften kaum von der Dinitro-diphenylenglykolsäure unterscheidet.

Ihre Reindarstellung ist ebenso mühsam, wie die der 2'.4'-Dinitro-2-anilino-diphenylen-glykolsäure. Sie wurde zunächst als Bleisalz analysiert.

0.1663 g Sbst.: 0.0460 g PbSO₄.

C₂₀H₁₁O₉N₄Pb^{1/2}. Ber. Pb 18.67. Gef. Pb 18.90.

Aus einer weiteren Menge des Bleisalzes wurde die freie Säure nochmals isoliert, im Exsiccator getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0.1736 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₉N₄. Ber. C 53.1, H 2.66.

Gef. » 53.37, » 3.03.

Die 2'.4'.6'-Trinitro-2-anilino-diphenylenglykolsäure besitzt keinen Schmelzpunkt, beim Erhitzen im Capillarrohr auf 300° tritt Schwärzung und Zersetzung ein. Erhitzt man aber eine größere Menge der Säure im offenen Reagensrohr auf 160°, so tritt bei dieser Temperatur explosionsartige Verpuffung ein.

¹⁾ C. Liebermann und F. Palm, B. 8, 377 [1875].