

Für eine Dibenzoylverbindung wären die berechneten Werte:

Diphthaloyl-thianthren 69.38, Benzoesäure 35.46.

Wird die tiefgrüne schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich in rotbraunen Flocken das Thio-indanthren aus. Das Tetrahydro-thio-indanthren wird erhalten, wenn man die durch Reduktion von 3.4.7.8-Diphthaloyl-thianthren mit Zinkstaub und Alkali erhaltene rote Küpe unter Luftabschluß ansäuert. Es fallen braune Flocken aus, die in Alkohol und Äther ebenso leicht löslich sind, wie die Leukoverbindung des linearen Körpers. Durch Alkali tritt sofort Oxydation ein, wobei die anfangs rote Lösung (Küpe) unter Abscheidung des dichinoiden Körpers farblos wird. In konz. Schwefelsäure löst sich die Leukoverbindung mit grüner Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fällt das rote dichinoide Produkt aus.

19. Kurt Brass, Erwin Ferber und Josef Stadler: Phenanthrenchinon-azide, Amino-oxy- und Dioxy-phenanthren-chinone (I).

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München und aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Institut für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 3. September 1923.)

Theoretischer Teil.

Bei der Diazotierung tritt 2-Amino-phenanthrenchinon wie ein Amin der Benzol-Reihe auf, dessen basischer Charakter durch vorhandene saure Gruppen stark zurückgedrängt erscheint. Gleich diesen läßt es sich nur schwer diazotieren. Die Phenanthrenchinon-2-diazoniumsalze werden beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen verhältnismäßig leicht in das 2-Oxy-phenanthrenchinon übergeführt, sind aber sonst recht beständig.

Das saure Diazoniumsulfat des Phenanthrenchinons nun erwies sich als vorteilhafter Ausgangspunkt für eine Reihe von Umsetzungen, die zu zahlreichen interessanten neuen Phenanthrenchinon-Derivaten geführt haben. Ebenso wie die Benzol-diazoniumhaloide leicht noch 2 Halogenatome additionell aufnehmen und damit die gut charakterisierten Perhaloide bilden, so wird auch Phenanthrenchinon-2-diazoniumsulfat durch überschüssiges Brom glatt übergeführt in Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid (I). Durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses letztere gelangt man zu dem 2-Diazo-phenanthrenchinon-imid (II) (oder Phenanthrenchinon-2-azid), einem vollkommen beständigen Körper.

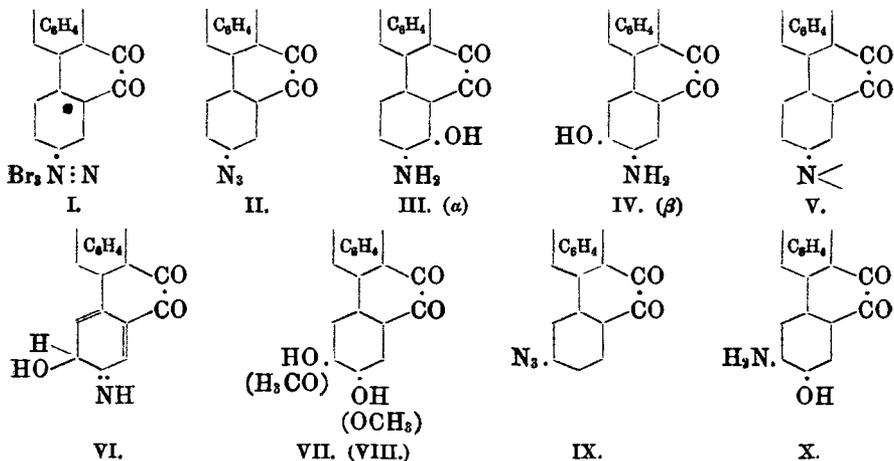
Diazobenzolimide zerfallen bekanntlich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Stickstoff und Amino-phenole¹⁾. Auch diese Reaktion läßt sich auf die Phenanthrenchinon-Reihe übertragen und erweist sich als neue Methode zur Einführung von Substituenten in den Phenanthrenchinon-Kern^{1a)}. Sie hat vor anderen Methoden, deren man sich bisher im Phenanthrenchinon-Gebiet bediente (insbesondere der Nitrierung), vor allem das voraus, daß die Ausbeuten recht befriedigend und die erhaltenen Produkte sehr rein sind. Weiterhin eröffnet sie die Möglichkeit, nicht mehr als 2 Substituenten in einen Kern des Phen-

¹⁾ P. Grieß, B. 19, 314 [1886]; P. Friedländer und M. Zeitlin, B. 27, 195 [1894].

^{1a)} Patentanmeldung B. 108 210 IV/22b.

anthrenchinsons einzuführen, was z. B. bei der Nitrierung auf Schwierigkeiten stößt²⁾.

Wenn man nämlich das gut krystallisierende Phenanthrenchinon-2-azid mit schwach verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so gewinnt man *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon. Ganz abweichend von dem Verhalten des Phenanthrenchinon-4-azids (siehe die folgende Abhandlung) bei dieser Zersetzung scheint sie aber beim Phenanthrenchinon-2-azid viel komplizierter zu verlaufen. Sie liefert nämlich neben dem *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon etwa in gleicher Menge 2-Amino-phenanthrenchinon. Die Ursache dieses gänzlich verschiedenen Verhaltens der beiden Azide liegt völlig im Dunkeln. Zunächst würde man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthrenchinon-2-azid die Bildung von zwei *o*-Oxy-amino-phenanthrenchinsonen erwarten: Die *p*-Stellung, die durch die Diphenyl-Bindung des Phenanthrenchinsons in Anspruch genommen ist, kommt nicht in Betracht, ebensowenig und aus bekannten Gründen die *m*-Stellung (4). Dagegen stünden der Hydroxylgruppe zwei ungleichwertige *o*-Stellungen (1 und 3) zur Verfügung, d. h. es könnten sich 1-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (III) und 3-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (IV) bilden.



In Wirklichkeit aber bildet sich wie gesagt nur ein *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon, und an Stelle des zweiten erwarteten findet man 2-Amino-phenanthrenchinon im Reaktionsprodukt. Die Oxydation des *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinsons (IV) ergibt Phthalsäure. Also nimmt die Hydroxylgruppe ihren Platz in demselben Benzolkern, in dem die Azidgruppe saß, d. h. Aminogruppe wie Hydroxylgruppe sitzen in demselben Kern. Was aber den Ort selbst der Hydroxylgruppe anbelangt, so wird kaum fehlgegangen, wenn man die Bildung des β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinsons (IV) annimmt. Wenn auch die Besetzbarkeit der 1-Stellung durch die Existenz von 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon, sowie von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinson erwiesen ist (siehe die folgende Abhandlung), so wird dennoch anzunehmen sein, daß die Hydroxylgruppe von den

²⁾ J. Schmidt mit O. Spoun bzw. mit O. Schairer, B. 55, 1194 [1922] und B. 56, 1331 [1923].

zwei in Betracht kommenden Stellungen (1 und 3) die Stellung 3 bevorzugt, was auch mit dem Farbstoffcharakter von β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon im Einklang steht. In diesem Falle also würde eine Abneigung der Substituenten gegen die Stellung 1 des Phenanthrenchinons in Erscheinung treten.

Anfänglich wurde unter Berücksichtigung der erwähnten Möglichkeiten im rohen Zersetzungsprodukt nach zwei *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinonen gesucht. Als aber die langwierige Trennung der Reaktionsprodukte durchgeführt war, erwies sich das eine Produkt als reines 2-Amino-phenanthrenchinon. Die Trennung gelang durch wiederholte Extraktion des Rohproduktes mit 96-proz. Alkohol. Der Extraktionsrückstand liefert das in blauschwarzen Nadelchen kristallisierende β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (IV).

Die Spektren seiner tiefblauen Lösungen zeigen keine scharfen Absorptionsbanden, sondern kontinuierliche Absorption; die Auslöschungen dehnen sich, im äußersten Rot beginnend, bis in das Gebiet der blauen Strahlen von $\lambda = 460 \mu$ aus. β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon zeigt nur schwach basischen Charakter, seine mineralsauren Ammoniumsalze werden durch Wasser sofort hydrolysiert, aber auch sein saurer Charakter ist stark zurückgedrängt, in verd. Alkali ist es nur spurenweise löslich. Es ist ein sauer ziehender Wollfarbstoff und Beizenfarbstoff für Wolle, ja es zeigt sogar geringe Affinität zur gebeizten pflanzlichen Faser.

Das Auftreten von 2-Amino-phenanthrenchinon bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthrenchinon-2-azid steht nicht ohne Analogie da. So erhielt E. Bamberger³⁾ aus *p*-Chlor-phenylazid bei der Einwirkung von Schwefelsäure *p*-Chlor-anilin, aus *p*-Brom-phenylazid *p*-Brom-anilin usw. Neben den entstandenen Arylaminen bildeten sich aber z. T. gar keine Amino-phenole, z. T. nur sehr wenig davon, und nur im Falle der Zersetzung des Xylilazids ist neben Xylidin reichlichere Bildung von Amino-xylenol beobachtet worden. In derselben Arbeit ist der Mechanismus der zu Amino-phenolen führenden Azid-Zersetzung mit Hilfe der Arylimid-Hypothese im Gegensatz zu der Hydroxylamin-Hypothese von P. Friedländer⁴⁾ erläutert. Wenn man sich die Bambergersche Anschauung zu eigen macht, so läßt sich für die Zersetzung des Phenanthrenchinon-2-azids das Schema $\text{II} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{IV}$ aufstellen.

Primär bildet sich aus dem Azid (II) Phenanthrenchinonyl-imid (d. i. Phenanthrenchinonyl-stickstoff oder Semi-azophenanthrenchinon) (V). Letzteres geht unter Wasseraufnahme über in das *o*-Imino-chinol (VI), und dieses isomerisiert sich zum Amino-phenol, dem β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (IV).

Der Austausch der Aminogruppe im β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon gegen die Hydroxylgruppe führt zu β -Dioxy-phenanthrenchinon (VII). Dieser Austausch gelingt in der 4-Reihe außerordentlich leicht⁵⁾. Bei dem β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon gelingt er unter denselben Bedingungen oder etwa unter Bedingungen, wie sie in der α -Naphthochinon-Reihe zur Anwendung kamen⁶⁾, überhaupt nicht. Die Anwendung schärferer Bedingungen war ebenso möglich wie bei den beiden Alizarin-

³⁾ A. 424, 233 [1921]. ⁴⁾ loc. cit. und B. 28, 1386 [1895].

⁵⁾ siehe die folgende Abhandlung.

⁶⁾ F. Kehrmann und G. Steiner, B. 33, 3282, 3288 [1900].

amiden⁷⁾ 1-Oxy-2-amino- und 1-Amino-2-oxy-anthrachinon; diese gehen beim Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure im Anschlußrohr auf 250° unter Abspaltung von Ammoniak in den entsprechenden Dioxykörper, d. i. Alizarin, über⁸⁾. Als diese Reaktion auf β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon angewendet wurde, konnte wohl eine teilweise Ammoniak-Abspaltung nachgewiesen werden, das entstehende Produkt ist aber kein Dioxy-phenanthrenchinon. Es hängt dies damit zusammen, daß schon das unsubstituierte Phenanthrenchinon, mit 20-proz. Salzsäure den gleichen Bedingungen unterworfen, der Zersetzung anheim fällt. Ohne Schwierigkeit gelingt es jedoch auf dem gewöhnlichen Weg des Diazotierens und Verkochens β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (IV) in das entsprechende *o*-Dioxy-phenanthrenchinon (VII) umzuwandeln.

Der Beweis für die 2.3-Stellung der Substituenten im β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon und in dem daraus erhältlichen β -Dioxy-phenanthrenchinon (VII) durch die Überführung des letzteren in das von R. Pschorr und W. Buckow⁹⁾ synthetisch dargestellte 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon (VIII) konnte nicht erbracht werden. Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Dimethyläther zu gewinnen. In diese Frage kann nur so Klarheit gebracht werden, daß man vom Phenanthrenchinon-3-azid (IX) ausgeht. Es ist zu erwarten, daß unter den Produkten der sauren Zersetzung dieses Azids 2-Oxy-3-amino-phenanthrenchinon (X) sich befindet, welches beim Diazotieren und Verkochen dasselbe 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon (VII) ergeben muß.

Das rotbraune β -Dioxy-phenanthrenchinon krystallisiert nur schwer. Es ist sehr schwer löslich und sehr schlecht acetylierbar. Es ist in Alkali löslich und gibt sowohl ein violettes, schwer lösliches Mono-natriumsalz als auch ein leicht lösliches tiefviolett Di-natriumsalz. Die optische Untersuchung zeigt kontinuierliche Absorption, die bei geringer Konzentration im äußersten Violett beginnend, bis in das Gebiet der blauen Strahlen ($\lambda = 480 \mu\mu$) reicht und mit zunehmender Konzentration sich allmählich bis ins Rot ($\lambda = 670 \mu\mu$) ausdehnt. β -Dioxy-phenanthrenchinon ist ein sehr guter Wollfarbstoff; die schönste Färbung, ein sattes Braun, erzielt man auf chrom-gebeiztem Schafwollstoff. Ebenso echt braun wird auch ungebeizte Schafwolle von ihm gefärbt. Es zeigt aber auch Affinität zu gebeizter Baumwolle.

Beschreibung der Versuche.

Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid (I).

Die Darstellung des Phenanthrenchinon-2-diazoniumchlorids erfolgt am besten nach der von J. Schmidt und J. Söll¹⁰⁾ zur Diazotierung von 3-Amino-phenanthrenchinon angewandten Methode. Ertragreicher verläuft die Diazotierung nach der Methode von L. Gattermann¹¹⁾ in konz. schwefelsaurer Lösung, die zum Diazoniumsulfat führt. Hierbei ist es gut, wenig überschüssiges Natriumnitrit direkt in die konz. schwefelsaure Lösung des 2-Amino-phenanthrenchinons einzutragen. Nach dem Verkochen der mit Wasser stark verdünnten Diazolösung krystallisiert das von A. Werner¹²⁾

⁷⁾ Beilstein III, 419 (3. Aufl.).

⁸⁾ C. Liebermann und A. Hagen, B. 15, 1800 [1882]; H. v. Pergler, J. pr. [2] 18, 139 [1878].

⁹⁾ B. 33, 1832 [1900]. ¹⁰⁾ B. 41, 3697 [1908].

¹¹⁾ A. 393, 132 [1912]. ¹²⁾ A. 322, 160 [1902].

isolierte 2-Oxy-phenanthrenchinon in feinen, braunroten Nadeln vom Schmp. 283° (korr.) aus.

Die Herstellung des Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromids erfolgt nach der Vorschrift von C. Bülow und H. Schmachtenberg¹³⁾ zur Gewinnung von Diazobenzol-perbromid. Man versetzt die gelbe Lösung des Diazoniumsulfats unter Kühlung mit überschüssigem Brom, gelöst in Kaliumbromid-Lösung. Die klare Lösung trübt sich, und nach kurzer Zeit flockt die Substanz aus. Die Flocken bestehen aus feinen, gelben Krystallnadelchen. Man läßt noch einige Zeit stehen und filtriert dann, wäscht kurz mit wenig Eiswasser, dann mit eis-gekühltem Alkohol und Äther und trocknet am besten über Chlorcalcium im Bromdampf.

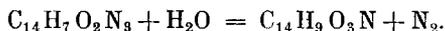
Ein so hergestelltes Präparat liefert kurz nach der Darstellung richtige Analysenwerte bei Anwendung der Liebig'schen Kalkmethode.

0.1929 g Sbst.: 0.2277 g AgBr. — $C_{14}H_7O_2N_2Br_3$. Ber. Br 50.53. Gef. Br 50.23.

Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid bildet orangegelbe Krystallnadeln, die ähnlich dem Anthrachinon-2-diazoniumperbromid ständig Brom abspalten. Es oxydiert Alkohol zu Aldehyd. Von Ammoniakgas wird es rot gefärbt. Auf 100—105° erwärmt, zersetzt es sich unter stürmischer Gasentwicklung, der Rückstand schmilzt bei 179—180°. Alkohol wird gelb angefärbt, in Benzol ist es schwer, in allen über 100° siedenden Lösungsmitteln ist es nur unter vollkommener Zersetzung löslich. Nach 4-tägigem Stehen an der Luft ist seine Farbe viel heller geworden und der Bromgehalt auf 26.83% gesunken. Dem Phenanthrenchinon-2-diazoniumbromid entspricht ein Bromgehalt von 25.40%.

Phenanthrenchinon-2-azid (II).

Phenanthrenchinon-2-azid stellt man dar, indem man das auf dem Toneller abgepreßte, frisch hergestellte Perbromid in eis-gekühlte 25-proz. Ammoniak-Lösung langsam und in kleinen Teilen unter kräftigem Rühren mit einem Pistill einträgt. Die gelbe Farbe des Perbromids schlägt nach Braun um. Nach einigem Stehen wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Um das Rohprodukt zu reinigen, wird es wiederholt aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Es wird hierbei in sehr schönen, zinnoberroten, zuweilen auch kupferbronzefarbenen Blättchen erhalten. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich die Substanz bei 175° allmählich dunkler, schmilzt bei 186° und bläht sich dann auf. Das Phenanthrenchinon-2-azid zerfällt beim Erwärmen in einer mit dem halben Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure in *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon und Stickstoff:



Dieser Zerfall verläuft quantitativ, wenn man gegen das Ende der Reaktion bis zum Sieden erhitzt. Der freiwerdende Stickstoff kann nach einer von Mehner¹⁴⁾ bei der quantitativen Bestimmung von Diazoaminoverbindungen angewandten Methode gemessen werden.

0.1724 g Sbst.: 18.1 ccm N (25°, 719 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.09.

Das Azid ist in siedendem Wasser nur wenig löslich. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es mit braungelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe unter Stickstoff-Abspaltung löslich. Die Substanz läßt sich unter Veränderung (Bildung von 2-Amino-phen-

¹³⁾ B. 41, 2609 [1908].

¹⁴⁾ J. pr. [2] 63, 305 [1901].

anthrenchinon) verküpen und ist gegen verd. Säuren und Alkalien indifferent. Erhitzt man das Azid trocken im Reagensrohr, so schmilzt es zuerst, um dann unter Ausstoßung eines braunen Qualmes, der sich an den kalten Stellen der Röhre als braunes Sublimat niederschlägt, zu verpuffen. Sowohl Sublimat wie Rückzstand gehen in konz. Schwefelsäure mit intensiv fuchsinroter Farbe in Lösung (2-Azophenanthrenchinon).

In absol.-alkohol. Lösung oder in Benzol-Lösung reagiert Phenanthrenchinon-2-azid mit Triphenylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die orangerote Lösung des Azids tief violett färbt. Stickstoff-Entwicklung tritt keine ein, auch nicht beim Erwärmen der (hierbei eine noch intensivere Farbe annehmenden) Lösung. Es scheint also die Reaktion beim Phosphazid stehen zu bleiben und die Bildung des sekundären Produktes, des Phosphin-imins, unter den gewählten Bedingungen nicht einzutreten¹⁵⁾.

Phenanthrophenazin-2-azid.

0.5 g aus Alkohol unkrystallisiertes Azid werden durch Kochen in 180 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat (etwa 0.6 g), gelöst in wenig Wasser, versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach 15 Min. läßt man erkalten, filtriert ab und wäscht mit Alkohol nach. Das Phenanthrophenazin-2-azid ist in Alkohol mit gelber Farbe löslich, ebenso, jedoch bedeutend leichter in Xylol. Es krystallisiert hieraus in gelben, langen Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst es sich unter Stickstoff-Entwicklung mit rotoranger Farbe. Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Substanz von 180° ab und schmilzt scharf bei 190° unter Zersetzung.

0.1584 g Sbst.: 31.5 ccm N (21°, 725.5 mm).

$C_{20}H_{11}N_5$. Ber. N 22.12. Gef. N 22.04.

β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (IV).

Das Azid wird unter kräftigem Rühren und Reiben in kleinen Anteilen in Schwefelsäure (2 Schwefelsäure : 1 Wasser) eingetragen und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoff-Abspaltung beendet ist. Hierauf wird in viel Wasser gegossen, auf dem Wasserbad erhitzt und heiß filtriert. Der Rückzstand wird so lange mit heißer verd. Schwefelsäure behandelt, als noch etwas in Lösung geht, doch hinterbleibt stets ein beträchtlicher dunkelbrauner, unlöslicher Anteil.

Das erhaltene rohe Zersetzungsprodukt, welches 2-Amino- und β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon enthält, extrahiert man zunächst so lange mit 96-proz. Alkohol, als das kalte Extrakt noch violett gefärbt erscheint. Die Extraktionsflüssigkeit dampft man auf ein kleines Volumen ein. läßt erkalten und filtriert das 2-Amino-phenanthrenchinon ab. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man es wiederholt aus Benzol um und erhält es schließlich in violettschwarz glänzenden, blättrigen Krystallen. Es entspricht in allen seinen Eigenschaften vollkommen dem 2-Amino-phenanthrenchinon¹⁶⁾.

0.2404 g Sbst.: 0.6647 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. C 75.34, H 4.04, N 6.28. Gef. C 75.43, H 4.25, N 5.97.

Um das β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon zu isolieren, setzt man die Extraktion im Soxhlet-Apparat noch so lange fort, als der Alkohol blau abfließt. Beim Erkalten der rein blau gefärbten Extrakte krystallisiert ein großer Teil des Produktes aus. Beim stufenweisen Einengen

¹⁵⁾ H. Staudinger und P. Hauser, Helv. 4, 861 [1921].

¹⁶⁾ K. Brass und E. Ferber, B. 55, 548 [1922].

der alkohol. Lösungen beobachtet man eine zunehmende Violettfärbung, davon herrührend, daß im Alkohol noch beträchtliche Mengen von 2-Amino-phenanthrenchinon gelöst sind, die vom Alkohol hartnäckig zurückgehalten werden. Erst bei sehr weitgehender Einengung wird 2-Amino-phenanthrenchinon amorph abgeschieden. Das aus den blauen alkohol. Extrakten auskrystallisierte β -Oxy-2-amino-phenanthrenchinon wird zur Reinigung mehrmals aus sehr viel 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und in reinem Zustand in Form blauschwarzer Nadeln erhalten. Die alkohol. Lösung, die an ammoniakalische Kupferoxyd-Lösung erinnert, ist rein blau, die benzolische dagegen tief violett gefärbt. In Pyridin löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe und krystallisiert aus der konzentrierten Lösung in kleinen, splittrigen Nadelbüscheln.

0.2332 g Sbst.: 0.6008 g CO_2 , 0.0881 g H_2O . — 0.1158 g Sbst.¹⁷⁾: 0.2976 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.2187 g Sbst.: 11.2 ccml N (12°, 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 70.29, H 3.77, N 5.86. Gef. C 70.28, 70.09, H 4.23, 3.95, N 5.89.

Der Körper schmilzt auf dem Platinspatel. Im Capillarröhrchen erweicht er bei 120°, ohne jedoch bei weiterer Steigerung der Temperatur zu schmelzen. Das Oxy-amin ist in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich. Es löst sich in Alkali mit schöner blauer Farbe; versetzt man jedoch seine blaue alkohol. Lösung mit wenig Natronlauge, so tritt Grünfärbung auf. Es läßt sich nach allgemeinen Methoden leicht acetylieren und benzoyleieren und gibt rotbraune krystallisierte Acylverbindungen. Es reagiert mit *o*-Phenylendiamin. Das beim Erhitzen der alkohol. Lösungen sich abscheidende krystallisierte, gelbrot gefärbte Chinoxalin schmilzt bei 267° (korr.) und löst sich mit intensiv eosinroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Oxydation des Rohproduktes der sauren Zersetzung von Phenanthrenchinon-2-azid.

Man arbeitet im wesentlichen nach der bei der Oxydation des 1,4-Dioxyphenanthrenchinons angewandten Methode (s. S. 134), doch nimmt die Oxydation einen viel längeren Verlauf, sie dauert 7 Stdn. Die schließlich erhaltene, gründlich gereinigte Phthalsäure schmolz bei langsamem Erhitzen bei 197° unter Zersetzung. Zur vollständig einwandfreien Identifizierung wurde dieses Produkt im Reagenrohr im Schwefelsäurebad bis zur Zersetzung erhitzt, wobei der Rückstand in den typischen langen Nadeln des Phthalsäure-anhydrids sublimierte. Eine Probe des Sublimats schmolz, im Capillarrohr erhitzt, gleichzeitig mit reinem Phthalsäure-anhydrid bei 128°.

β -(2.3)-Dioxy-phenanthrenchinon (VII).

Auch das Oxy-amin diazotiert man am vorteilhaftesten nach der schon bei der Diazotierung von 2-Amino-phenanthrenchinon bevorzugten Methode von L. Gattermann. Man löst das Oxy-amin in konz. Schwefelsäure und fügt $\frac{1}{3}$ der Menge des angewandten Oxy-amins an Natriumnitrit allmählich und unter ständigem Verreiben hinzu. Hierbei schlägt die rotbraune Farbe der konz. schwefelsauren Lösung nach Rot um. Die rote Lösung wird in viel kaltes Wasser eingegossen und die ebenfalls intensiv rote wäßrige Lösung zur Trennung von wenig abgeschiedenem nicht diazotiertem Oxy-amin filtriert. Das kurz zum Sieden aufgekochte Filtrat scheidet je nach seiner Konzentration den bräunlich-roten Dioxykörper entweder krystallisiert (aus verd. Lösungen) oder amorph (aus konz. Lösungen) ab.

¹⁷⁾ 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert und mit Bleichromat verbrannt.

Zur Reinigung löst man das Dioxy-phenanthrenchinon in Alkohol und versetzt die gelbbraune Lösung in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Beim Erkalten krystallisiert es in rotbraunen, feinen Nadeln aus. Schmelzpunkt läßt sich nicht feststellen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotbraun. Wenn man 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon mit verd. Natronlauge übergießt, so wird es blau (Natriumsalz) und geht nur langsam mit rotvioletter Farbe in Lösung; sein Alkalisalz ist also schwer löslich. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung zeigt es sich beständig.

Mono-natriumsalz: Man verreibt den durch Umlösen mit verd. Alkali und Ausfällen mit Säure gereinigten Dioxykörper mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge, filtriert und wäscht das überschüssige Alkali mit Alkohol aus. Das Mono-natriumsalz wird so in Form eines schwarzvioletten Pulvers erhalten.

0.2225 g Stbst.: 0.0612 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 8.78. Gef. Na 8.91.

Zur Darstellung der Analysensubstanz wurde der einmal aus Alkohol umkrystallisierte Körper aus verd. Natronlauge durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Dabei scheidet sich der Dioxykörper in gut ausgebildeten feinen Krystallnadeln ab. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und wenig Alkohol wurde mit Bleichromat verbrannt.

0.1437 g Stbst.: 0.3675 g CO_2 , 0.0453 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 70.00, H 3.33. Gef. C 69.75, H 3.50.

Dioxy-phenanthrenchinon ist in Wasser schwer löslich. Aus der angesäuerten wäßrigen Lösung werden chrom-gebeizte Wolle und gebeizte Baumwolle rotbraun gefärbt. Beim Erhitzen der vereinigten alkohol. Lösungen von *o*-Phenylendiamin und von Dioxy-phenanthrenchinon bildet sich ein in orangegelben Nadelchen krystallisierendes Chinoxalin. Dieses zersetzt sich bei 162° unter starker Gasentwicklung.

20. Kurt Brass und Josef Stadler: Phenanthrenchinon-azide, Amino-oxy- und Dioxy-phenanthrenchinone (II).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 3. September 1923.)

Theoretischer Teil.

a) Konstitutionsfragen.

Wenn man Phenanthrenchinon-4-azid (I) in derselben Weise wie Phenanthrenchinon-2-azid¹⁾ mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man in glatter Weise 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon (II). Letzteres läßt sich sehr leicht in das entsprechende Dioxy-phenanthrenchinon umwandeln, ja, dieses 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon (III) bildet sich teilweise sogar schon unter den Bedingungen der Azid-Zersetzung.

Phenylazide geben mit verd. Schwefelsäure nur dann in glatter Weise *p*-Amino-phenole²⁾, wenn die *p*-Stellung frei ist. Ist aber die *p*-Stellung besetzt, so erhält man *o*-Amino-phenol³⁾. Es wird somit bei der Zersetzung des Phenanthrenchinon-4-azids die Hydroxylgruppe die hier freie *p*-Stellung, nämlich die 1-Stellung, aufsuchen. Auch

¹⁾ siehe die voranstehende Abhandlung.

²⁾ P. Grieß, B. 19, 314 [1886].

³⁾ P. Friedländer und M. Zeitlin, B. 27, 196 [1894].