

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 Subst.: 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 Subst.: 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.

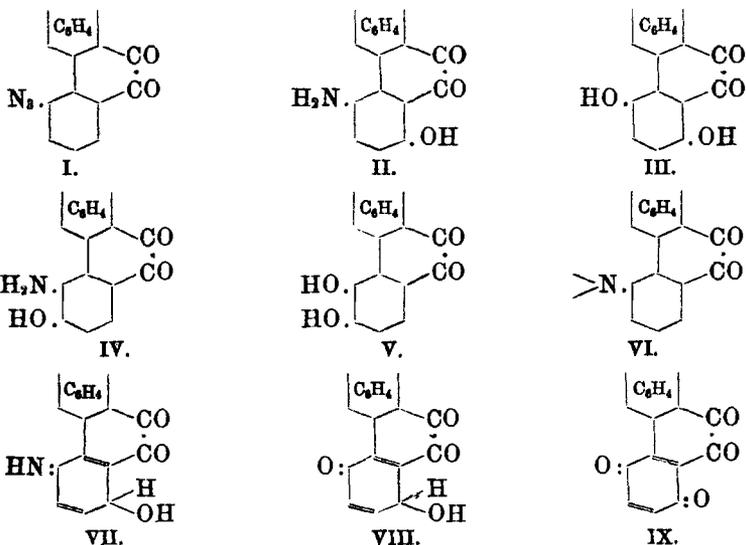
Phenylazide geben mit verd. Schwefelsäure nur dann in glatter Weise *p*-Amino-phenole²⁾, wenn die *p*-Stellung frei ist. Ist aber die *p*-Stellung besetzt, so erhält man *o*-Amino-phenol³⁾. Es wird somit bei der Zersetzung des Phenanthrenchinon-4-azids die Hydroxylgruppe die hier freie *p*-Stellung,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

die Art des Farbstoffcharakters der Verbindungen II und III spricht dafür. Das ist aber eine beim Phenanthrenchinon bisher noch unbekannte Erscheinung. Dies haben neuerlich wieder J. Schmidt und seine Mitarbeiter besonders betont⁴⁾. Es ist darauf hingewiesen, daß es beim Studium der zahlreichen Substitutionsreaktionen des Phenanthrenchinons bisher nicht in einem einzigen Falle gelungen ist, ein 1-Derivat des Phenanthrenchinons zu erhalten, da eine ausgesprochene Abneigung der Substituenten zu bestehen scheint, die Stellung 1 des Phenanthren-Kerns aufzusuchen⁵⁾. Es scheint also ein Unterschied zu bestehen im Verhalten verschiedener Substituenten gegenüber der 1-Stellung im Phenanthrenchinon.



Würde allerdings eine Abneigung gegen die Stellung 1 für alle Fälle von Substitutionen zutreffen, dann könnte sich hier nur das 3-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon bilden, weil die *m*-Stellung (2) bei der sauren Azid-Zersetzung nicht in Frage kommt. 3-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon (IV) muß aber beim Ersatz seiner Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe zu 3,4-Dioxy-phenanthrenchinon (V), dem schon bekannten Morpholchinon⁶⁾, führen. Das aus dem 4-Azid gewonnene Oxy-amin geht aber leicht und glatt in den schon genannten Dioxykörper (III) über; dieser ist jedoch kein Morpholchinon. Er kann somit nur 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon sein.

Daß auch bei der Zersetzung des 4-Azids die Hydroxylgruppe ihren Platz, so wie in der 2-Reihe, in demselben Benzolkern aufsucht, in dem die Azidgruppe saß, geht aus dem oxydativen Abbau hervor. Die Oxydation von 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon (III) ergab als einziges faßbares Oxydationsprodukt Phthalsäure. Dieses Ergebnis widerspricht dem von J. Schmidt beobachteten Verlauf der Oxydation einer größeren Anzahl von Mono- und Disubstitutionsprodukten des Phenanthrenchinons, die

⁴⁾ B. 55, 1197 [1922], 56, 1332 [1923].

⁵⁾ siehe auch auf S. 122 der voranstehenden Abhandlung.

⁶⁾ E. Vongerichten, B. 32, 1522 [1899].

zu substituierten Diphensäuren geführt hat. In diesen Fällen⁷⁾ aber handelt es sich um Nitro- und Halogen-phenanthrenchinone. Daß diese sich bei der Oxydation anders verhalten als Dioxy-phenanthrenchinon, liegt in der Verschiedenheit der Substituenten. Übrigens hat auch die Oxydation von Morpholchinon sowie seines Monomethyläthers mittels Permanganats Phthalsäure ergeben⁸⁾. Es bildet sich also Phthalsäure als Oxydationsprodukt nicht nur aus solchen Phenanthrenchinon-Derivaten, welche in einem und demselben Benzolkern des Phenanthrens drei Substituenten tragen. Für den Verlauf der Oxydation substituierter Phenanthrenchinone kommt es auf die Art der Substituenten an.

b) Allgemeines.

Einigen Verschiedenheiten gegenüber der 2-Reihe begegnet man auf dem Weg, der vom 4-Amino-phenanthrenchinon über Phenanthrenchinon-4-diazoniumperbromid zum Phenanthrenchinon-4-azid führt. Zunächst ist die geringe Beständigkeit bemerkenswert, welche das Phenanthrenchinon-4-diazoniumsulfat kennzeichnet. Seine nicht genügend gekühlte Lösung zersetzt sich schon bei Temperaturen über 10° unter Abscheidung von 4-Oxy-phenanthrenchinon. Dagegen können die Lösungen von Phenanthrenchinon-2-diazoniumsalzen bis auf 50° erwärmt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Die Überführung des Phenanthrenchinon-4-diazoniumperbromids in das 4-Azid gelingt schon bei Anwendung einer mäßig verdünnten Ammoniak-Lösung, während bei der Darstellung des 2-Azids aus 2-Diazoniumperbromid letzteres mit konz. Ammoniak behandelt werden muß. Das so gewonnene granatrote Phenanthrenchinon-4-azid ist ebenso beständig wie das 2-Azid.

Der Zerfall von Phenanthrenchinon-4-azid beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erfolgt sehr leicht. Das Ergebnis ist im Vergleich zur 2-Reihe vollkommen klar: das primär gebildete 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon geht infolge einer unerwartet leichten Abspaltbarkeit der Aminogruppe schon unter den angewandten Bedingungen teilweise in 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon über. Bei genügend langer Dauer der Reaktion verläuft die Umsetzung vollständig in dieser Richtung, d. h. 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon bildet das einzige Produkt der sauren Zersetzung des Phenanthrenchinon-4-azids.

Nach der Hypothese, die E. Bamberger⁹⁾ für die Zersetzung der Arylazide aufgestellt hat, läßt sich in der Phenanthrenchinon-Reihe der Reaktionsverlauf $I \rightarrow VI \rightarrow VII \rightarrow II$ und $VIII \rightarrow III$ annehmen. Das primär gebildete Phenanthrenchinonyl-imid (VI) geht unter Wasseranlagerung über in Phenanthrenchinon-4.1-imino-chinol (VII). Dieses lagert sich in 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon (II) um, welches alsbald zum 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon (III) hydrolysiert wird. Daß letzteres aus dem Imino-chinol über intermediär gebildetes Phenanthrenchinon-chinol (VIII) entsteht, erscheint unwahrscheinlich. Das Zwischenprodukt 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon konnte ja leicht gefaßt und quantitativ in 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon übergeführt werden.

⁷⁾ B. 36, 3730, 3734, 3745 [1903], 37, 3567 [1904], 44, 3241 [1911].

⁸⁾ E. Vongerichten, B. 32, 1522 [1899].

⁹⁾ A. 424, 233 [1921].

Will man die Azid-Zersetzung nur bis zum 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon führen, so darf die saure Lösung nicht gekocht, sondern nur bis 90° erwärmt werden. Das braunviolette Oxy-amין löst sich in verd. Schwefelsäure mit kreßroter Farbe; erwärmt man die Lösung, so wird sie tiefrot, wobei unter quantitativ verlaufender Ammoniak-Abspaltung die Umwandlung in 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon sich vollzieht. Es krystallisiert aus der Lösung in blauvioletten, feinen Nadelchen. In der α -Naphthochinon-Reihe haben F. Kehrmann und G. Steiner¹⁰⁾ etwas Ähnliches gefunden.

Auffallend ist die Intensität der Farben der Lösungen sowohl des 1-Oxy-4-amino- als auch des 1.4-Dioxy-phenanthrenchinons. Bei gleicher Konzentration zeigen die rein blauen Lösungen des 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinons noch tiefere Farbigkeit als diejenige des *o*-Oxy-2-amino-phenanthrenchinons. Weit auffallender ist aber der Unterschied in den Farben der Lösungen von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon und *o*-Dioxy-phenanthrenchinon der 2-Reihe; letztere sind gelbbraun, erstere dagegen tief purpurrot. Die spektroskopische Untersuchung hat ergeben, daß die Auslöschungen kontinuierliche sind; sie erstrecken sich vom äußersten Rot bis in das Gebiet der blauen Strahlen von $\lambda = 480 \mu\mu$.

1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon bildet mit konzentrierten wie verdünnten Mineralsäuren leicht Ammoniumsalze, sein basischer Charakter ist aber sehr schwach. Auch die Bildung von Oxoniumsalzen läßt sich feststellen. Seinen sauren Charakter gibt es dadurch zu erkennen, daß es in verd. Alkalien zwar schwer, aber dennoch löslich ist. Hervorgehoben muß ferner noch werden seine starke Affinität zur ungebeizten wie zur gebeizten tierischen Faser und zu gebeizter Baumwolle.

1.4-Dioxy-phenanthrenchinon ist in verd. Alkalien leicht löslich und verhält sich im allgemeinen wie *o*-Dioxy-phenanthrenchinon. In tinktorieller Beziehung aber steht es weit über ihm. Es färbt sowohl gebeizte wie ungebeizte tierische Faser kräftig an. Auch mit Metalloxyden gebeizte Baumwolle wird echt und tief gefärbt. Wir haben es also hier mit einem orthochinoiden Beizenfarbstoff, dem Typus einer noch wenig bekannten Gruppe zu tun.

Bei der optischen Untersuchung zeigt 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon kontinuierliche Absorption, die sich bei starker Konzentration der Lösungen über jene Gebiete des Spektrums erstreckt, die den Wellenlängen $\lambda = 450\text{—}620 \mu\mu$ entsprechen und schließlich nur das Gebiet der roten und violetten Strahlen unberührt läßt.

Die Identifizierung von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon, die schon im Hinblick auf die mögliche Bildung von Morpholchinon von Wichtigkeit war, erfolgt am besten durch Überführung in das gelbe, gut krystallisierende Diacetylderivat vom Schmp. 183°.

1.4-Dioxy-phenanthrenchinon wird in ätherischer Lösung mit Silberoxyd oder in Eisessig-Lösung mit Bleitetraacetat zu einem Dichinon (IX) oxydiert, welches man als den Vertreter einer neuen Klasse gemischter ortho- und parachinoider Dichinone ansehen kann. Seine Isolierung ist noch nicht gelungen.

¹⁰⁾ B. 33, 3282 und 3288 [1900].

Beschreibung der Versuche.

Phenanthrenchinon-4-diazoniumperbromid.

5 g rohes 4-Amino-phenanthrenchinon werden in einer Reibschale mit wenig konz. Schwefelsäure angerieben, dann wird noch so viel konz. Schwefelsäure zugesetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Hierzu fügt man unter Umrühren 2 g feingepulvertes Natriumnitrit. Sodann gießt man die Diazolösung in 3 l kaltes Wasser und regelt mittels eingeworfener Eisstückchen die Temperatur so, daß sie 10° nicht übersteigt. Die verd. Diazolösung wird sofort durch ein Faltenfilter in ein gut gekühltes Gefäß abfiltriert. Wird nicht gekühlt, so wird die gelbe, klare Diazolösung allmählich intensiv rot und scheidet einen roten Niederschlag ab, der in Alkali mit grüner, in Alkohol sehr leicht mit orangeroter Farbe löslich ist (4-Oxyphenanthrenchinon). Zu dem Filtrat gibt man eine Lösung von 4 ccm Brom in konz. Kaliumbromid-Lösung und setzt reichlich Eisstücke hinzu. Anfangs scheidet sich ein gelbes, in der Lösung suspendiertes Öl ab, das nach einiger Zeit teilweise in kreßrote Flocken übergeht. Um das Erstarren des Öles zu fördern, rührt man noch etwa 45 Min. unter guter Kühlung am Rührwerk. Nach dieser Zeit ist das Perbromid restlos erstarrt. Es setzt sich als orangerotes, krystallinisches Pulver rasch zu Boden und kann bequem durch Dekantation gewaschen werden. Alsdann filtriert man auf der Nutsche flüchtig ab; keinesfalls sauge man scharf ab, da sich das Perbromid, insbesondere wenn es infolge mangelhafter Kühlung nicht vollständig erstarrt sein sollte, in zäher, klebriger Schicht gern am Filter festsetzt.

Phenanthrenchinon-4-azid (I).

Das gut gewaschene Perbromid wird von der Nutsche in eine Porzellanschale gespült und unter Zusatz von etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben. Alsdann setzt man vorsichtig unter Umrühren 10-proz. Ammoniak-Lösung hinzu, wobei unter Bromwasserstoff-Entwicklung, Braunfärbung und Schaumbildung die Umwandlung des Perbromides in das Azid erfolgt. Ist die Bromwasserstoff-Entwicklung vorüber, so setzt man noch mehr Ammoniak zu, läßt 5 Min. stehen und gießt in 3 l Wasser. Hierauf wird filtriert, mit Wasser gewaschen und schließlich im Exsiccator getrocknet. Man erhält so das Azid als rein ockergelbes, amorphes Pulver. Zweckmäßig bewahrt man es im Dunkeln auf, da es im Licht dunkelbraun wird¹¹⁾. Ausbeute 3,7 g.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol kann das 4-Azid rein erhalten werden. Es krystallisiert aus der orangeroten Lösung in granatroten, sternförmig angeordneten Nadeln. Trocken im Reagenrohr erhitzt, verpufft es, ohne vorher zu schmelzen. Erhitzt man das gepulverte Azid innig gemischt mit feinem Kupferoxyd, so tritt beim Erhitzen keine Verpuffung ein. Übergießt man das Azid mit konz. Schwefelsäure, so geht es unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung mit tief braungelber Farbe in Lösung.

0.1933 g Sbst.: 27,9 ccm N (11°, 736 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 16,83. Gef. N 16,55.

Phenanthrophenazin-4-azid.

1 g rohes 4-Azid wird durch Kochen mit 200 ccm 96-proz. Alkohol größtenteils in Lösung gebracht, vom Ungelösten abfiltriert und die noch heiße Lösung mit einer solchen von 1,2 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat versetzt. Schon hierbei scheidet sich das Phenazin als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch etwa 10 Min., läßt erkalten und filtriert ab. Den Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure unter Stickstoff-Entwicklung intensiv rotviolett; in Alkohol,

¹¹⁾ Auch Anthrachinon-2-azid bräunt sich im Licht. L. Gattermann und H. Rolfes, A. 425, 135 [1921].

Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Benzol ist er mit gelber Farbe löslich. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin kann das Präparat in feinen, gelben Nadelchen erhalten werden. Es schmilzt bei 197° unter Zersetzung.

0.1619 g Subst.: 32.8 ccm N (22°, 725.7 mm).

$C_{20}H_{11}N_5$. Ber. N 22.12. Gef. N 22.33.

1.4-Dioxy-phenanthrenchinon (III).

3 g Azid werden bei gewöhnlicher Temperatur in einer Porzellanschale mit 100 ccm verd. Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) verrieben. Das Azid geht in Lösung und spaltet dabei unter Aufschäumen Stickstoff ab. Nach etwa 30 Min. ist die Stickstoff-Entwicklung beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man die Lösung auf einem siedenden Wasserbad und verdünnt mit 150 ccm Wasser. Hierbei scheidet sich ein braunvioletter Körper (Gemisch von 1-Oxy-4-amino- und 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon) ab, der später teilweise wieder in Lösung geht. Man filtriert von Ungeöstem (1.4-Dioxy-phenanthrenchinon) heiß ab, wäscht diesen Rückstand zuerst mit verd. Schwefelsäure, hierauf mit Wasser und trocknet ihn. Verdünnt man das Filtrat mit kaltem Wasser auf 1.5 l, so scheidet sich eine weitere Menge von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon ab. Nachdem dieses abfiltriert ist, stellt man die das 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon enthaltende Lösung zwecks dessen Gewinnung zurück.

1.4-Dioxy-phenanthrenchinon ist in allen Lösungsmitteln (auch in Wasser) ziemlich leicht mit tiefer rotvioletter Farbe löslich, kann hieraus jedoch nur sehr schwer in kristallisierter Form wiedergewonnen werden. Aus siedendem Wasser erhält man es in blauvioletten, sehr feinen Nadelchen. (Morpholchinon bildet gelbbraune Nadeln¹²⁾.) In Alkali ist es sehr leicht mit intensiv grüner (Morpholchinon dagegen mit tief blauer¹²⁾) Farbe löslich. Aus dieser Lösung kann es durch Ansäuern in unveränderter Form wiedergewonnen werden. Ungebeizte und chrom-gebeizte Schafwolle färbt Dioxy-phenanthrenchinon in kräftigen, echten schwarzvioletten Tönen. Gebeizte Baumwolle wird von ihm gleichfalls echt und tief angefärbt: der Chromlack ist steingrau (jener des Morpholchinons rein blau¹²⁾), der Eisenlack grünlich grau und der Aluminiumlack ist rein grün (jener des Morpholchinons tiefviolett¹²⁾). In konz. Schwefelsäure löst sich 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon mit schwarzvioletter Farbe.

Die Analysensubstanz wurde durch Umkrystallisation aus Wasser erhalten und stellt ein violettbraunes Pulver dar.

0.1739 g Subst.: 0.4451 g CO_2 , 0.0523 g H_2O .

$C_{14}H_8O_4$. Ber. C 70.00, H 3.33. Gef. C 69.83, H 3.37.

o,p-Dichinon (IX).

Versetzt man die violette ätherische Lösung von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon mit etwas Silberoxyd oder mit Bleitetraacetat, so wird sie sofort gelb. Nach dem Filtrieren und nachdem der Äther verjagt ist, hinterbleiben gelbe, kugelige Krystalldrusen des Dichinons. Fügt man Zinkstaub zu ihnen und befeuchtet mit Eisessig, so tritt die violette Farbe des Dioxy-phenanthrenchinons wieder auf. Das gleiche tritt ein, wenn man die gelbe Eisessig-Lösung des Dichinons (bereitet durch Zusatz von Bleitetraacetat zur Eisessig-Lösung von Dioxy-phenanthrenchinon) mit *o*-Phenylendiamin ver-

¹²⁾ E. Vongerichten, loc. cit.; siehe auch J. Schmidt und J. Söll, B. 41, 3701 und 3703 [1908].

setzt oder an der Luft stehen läßt. Die Isolierung des empfindlichen Dichinons ist noch nicht gelungen.

Die quantitative Bestimmung des Dichinons gelang auf volumetrischem Wege durch oxydimetrische Titration mit Hilfe einer Eisessig-Lösung von Bleitetraacetat nach O. Dimroth und R. Schweizer¹³⁾.

Wir verwendeten eine Lösung von 0.1756 g 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon in 250 ccm Eisessig und eine sehr verdünnte Lösung von kristallisiertem Bleitetraacetat in Eisessig, deren Gehalt (0.002669 g Bleitetraacetat in 1 ccm) jodometrisch festgestellt wurde. Der angewandte Eisessig wurde vorher über Permanganat destilliert.

Man läßt zu der farblosen Eisessig-Lösung des Bleitetraacetats die violette Eisessig-Lösung des Dioxy-phenanthrenchinons hinzufießen, bis die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe angenommen hat. Sie muß dann durch einen weiteren Tropfen violetter Lösung gerade rotgelb werden. In je dünnerer Flüssigkeitsschicht man arbeitet, desto deutlicher sind die Farbenumschläge, deshalb titriert man am besten in einer Krystallisierschale.

5 ccm Bleitetraacetat-Lösung verbrauchten einmal 11.2 ccm Dioxy-phenanthrenchinon-Lösung, ein anderes Mal 11.1 ccm. Berechnet: 10.3 ccm. — 10 ccm Bleitetraacetat verbrauchten 19.7 ccm Dioxy-phenanthrenchinon-Lösung. Berechnet: 20.6 ccm.

Oxydation von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon zur Phthalsäure.

2 g aus Xylol umgelöster Dioxykörper werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure zu einer feinen Paste verrieben. Man setzt dieser unter ständigem Umrühren 100 ccm Wasser zu, spült die Suspension in einen Rundkolben, versetzt mit einer Lösung von 8 g Kaliumbichromat in 80 ccm Wasser und kocht die Flüssigkeit am Rückflußkühler. Schon nach 1 Stde. zeigt die Lösung eine grüne Farbe. Man kocht noch 2 Stdn. und filtriert heiß. Alsdann engt man das Filtrat ein, läßt erkalten und äthert die Phthalsäure aus. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende gelbliche Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten die Phthalsäure. Nach 2-maliger Umkristallisation aus Wasser zeigt sie bei langsamem Erhitzen im Capillarrohr den Schmp. 197°, bei schnellerem 208—209°. Der feste Rückstand im Capillarrohr zeigt den Schmelzpunkt des Phthalsäure-anhydrids 128°.

1.4-Dioxy-phenanthrophenazin.

Es wird aus 0.5 g 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon (in 250 ccm Alkohol gelöst) und einer konzentriert wäßrigen Lösung von etwa 0.4 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat in der üblichen Weise hergestellt. Es fällt hierbei ein brannes, undeutlich kristallinisches Produkt aus, das durch Umkristallisation aus Pyridin in feinen, langen, unter dem Mikroskop braunrot erscheinenden, seidenglänzenden Nadelchen erhalten wird. Es schmilzt bei 288°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rotvioletter Farbe.

1.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon.

1.15 g aus Xylol umkristallisiertes 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon werden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Die gelbbraune Lösung wird heiß filtriert und stehen gelassen. Die Diacetylverbindung kristallisiert in goldgelben Prismen. Ausbeute 0.52 g. Eine weitere Menge kann aus der Mutterlauge nach Zerstörung des Essigsäure-anhydrids mit Alkohol durch Einengung erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man sie in Form von Prismen leicht vollständig rein, Schmp. 183°. Wird die konz. Lösung des Körpers in Eisessig rasch abgekühlt, so scheidet er sich gelegentlich auch in Nadelbüscheln ab.

Beim Ubergießen mit methylalkoholischem Kali tritt zuerst Violettfärbung (K-Salz der Monoacetylverbindung) auf und schließlich Lösung unter Grünfärbung (K-Salz der Dioxyverbindung) ein.

¹³⁾ B. 56, 1375 [1923].

0.1913 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 66.65, H 3.70. Gef. C 66.46, H 3.92.

Das isomere Diacetyl-morpholchinon¹⁴⁾ krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln und schmilzt bei 196°. Übergießt man es mit methylalkoholischem Kali, so löst es sich zunächst mit kirschroter Farbe, die rasch in ein tiefes Blau übergeht.

1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon (II).

Das bei der Gewinnung von 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon zurückgestellte Filtrat (s. S. 133) wird mit Krystallsoda neutralisiert. Es scheiden sich zunächst noch geringe Mengen von Dioxyverbindung ab, die abgeschöpft werden. Dann fällt ein blauer Körper aus, dessen Farbe an Berlinerblau erinnert. Nach Beendigung der Neutralisation filtriert man, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich das Produkt leicht reinigen und wird schließlich in violett-schwarzen, splittrigen Nadelbüscheln erhalten. Amorph oder fein zerrieben, hat die Substanz große Ähnlichkeit mit Indigopulver. Die Lösungen in Alkohol und Wasser sind rein blau, die in Benzol tiefviolett. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 165° in blauen, feinen Nadelchen zu sublimieren, bei 218° zersetzt sie sich unter Aufblähen.

1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon bildet beim Übergießen mit konz. bzw. verd. Säuren Salze. Übergießt man das Oxy-amin mit konz. Schwefelsäure, so geht es mit tief braunroter Farbe (Oxoniumsalz des Ammoniumsulfates) in Lösung. Versetzt man diese vorsichtig unter Kühlung mit wenig Wasser, so scheiden sich alsbald gelbe, regelmäßige Blättchen des Ammoniumsulfates aus. Das Ammoniumchlorid, welches in gelben Nadelchen krystallisiert, erhält man beim Übergießen der Substanz mit wenig rauchender Salzsäure. Gibt man Wasser zu, so tritt sofort Hydrolyse unter Abscheidung blauer Flocken des Oxy-amins ein. In Alkali ist es nur sehr schwer mit blaugrüner Farbe löslich, weil sein Natriumsalz in Alkali schwer löslich ist. In Wasser dagegen ist das Natriumsalz mit rein blauer Farbe leicht löslich; dieses ist jedoch die Farbe der wäßrigen Lösung der freien Verbindung, die dabei durch Hydrolyse des Alkalisalzes entstanden ist; aus demselben Grunde färbt sich auch die blaugrüne alkalische Lösung beim Verdünnen mit Wasser rein blau.

Mit Chromsalz gebeizte Schafwolle wird dunkelgrün, mit Aluminiumsalz gebeizte Schafwolle dunkelblaugrün gefärbt, der Eisen-, Aluminium- und Chromlack auf Baumwolle sind blaugrün, der Eisenlack ist am tiefsten gefärbt. Alle diese Färbungen sind sehr echt.

0.2070 g Sbst.: 10.3 ccm N (12°, 730 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. N 5.86. Gef. N 5.73.

Überführung des 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinons in 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon.

Reines, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes Amino-oxy-phenanthrenchinon wird mit verd. Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) versetzt, wobei es mit orangeroter Farbe in Lösung geht. Diese Lösung wird mit der 10—15-fachen Menge Wasser verdünnt und dann zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung geht allmählich in dunkelrot über. Gleichzeitig scheidet sich ein rotvioletter Körper ab, dessen Menge sich nach

¹⁴⁾ E. Vongerichten, loc. cit.

dem Erkalten noch vermehrt. Das abfiltrierte und mit Wasser nachgewaschene Produkt erweist sich mit dem früher bei der Azid-Zersetzung erhaltenen 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon vollkommen identisch. Seine Diacetylverbindung schmolz bei 183°.

Zur quantitativen Verfolgung der Ammoniak-Abspaltung wurden 0.1670 g 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon auf dieselbe Art mit Schwefelsäure behandelt, das abgeschiedene 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon abfiltriert und im Filtrat das Ammoniak bestimmt. Es fanden sich darin 0.01207 g NH_3 anstelle des berechneten Wertes von 0.0119 g NH_3 .

21. O. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur, VI.: Der Einfluß des Sauerstoffs auf Nickel-Katalysatoren. Der Einfluß von Wasser auf Nickel-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur. Reduktionstemperatur und Aktivität.

[Aus d. Laborat. von Kraemer & Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Der Einfluß von Sauerstoff auf Nickel-Katalysatoren.

Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Aktivität von Nickel-Katalysatoren¹⁾ habe ich vor einiger Zeit berichtet. Damals hatte ich festgestellt, daß entgegen der Annahme von R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾ die Gegenwart von Sauerstoff bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel-Katalysatoren nicht nötig ist. A. Skita³⁾ hat nachher bei der katalytischen Wasserstoff-Anlagerung mit kolloidem Platin gefunden, daß auch hier die Zufuhr von Sauerstoff nicht erforderlich ist und die Katalyse bei Ausschluß von Sauerstoff glatt vor sich geht. Auch W. Normann⁴⁾ hat sich neuerdings mit der Wirkungsfähigkeit sauerstoff-freier Katalysatoren bei der Ölhärtung beschäftigt und ist zu dem Resultat gekommen, daß sauerstoff-freie Nickel- und Platin-Katalysatoren bei Abwesenheit sauerstoff-haltiger Gase gute Aktivität entfalten.

In meiner damaligen Abhandlung hatte ich Vergleiche gezogen zwischen der Aktivität der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Nickel-Katalysatoren, die durch Reduktion von basischen Nickelcarbonaten erhalten worden waren. Das Ergebnis der Arbeit war die Feststellung, das Nickel-Katalysatoren, die unter Vermeidung der Berührung mit Sauerstoff zur Katalyse verwendet wurden, gut aktiv waren; ferner, daß Sauerstoff den aktiven Nickel-Katalysator inaktiviert und diese Inaktivierung durch Behandeln mit Wasserstoff in der Wärme wieder aufgehoben werden kann.

Das verschiedene Verhalten, das trägerfreie Katalysatoren und solche auf Träger niedergeschlagene bei der Reduktion der Katalysatoren⁵⁾ selbst und besonders bei der Einwirkung von Kontaktgiften⁶⁾ auf die fertigen Katalysatoren zeigen, ließ mich diese Arbeit auch auf Katalysatoren ausdehnen, die auf Träger niedergeschlagen waren und Fullererde enthielten.

Der für nachstehende Versuche verwendete Überträger war in der seinerzeit beschriebenen Schüttel-Ente⁷⁾ bei 350° reduziert und enthielt 10 % Nickel. Die Prüfungen erfolgten in der gleichen Weise, wie in der

1) B. 54, 1701 [1921].

2) B. 54, 131 [1921].

3) B. 55, 139 [1922].

4) B. 55, 2193 [1922].

5) B. 49, 55 [1916].

6) B. 49, 1868 [1916].

7) B. 50, 305 [1917].