

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde das Amid dargestellt. 0.4 g der Säure wurden mit 1 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht und dann im Vakuum das Thionylchlorid entfernt. Das krystallinisch abgeschiedene Säurechlorid wurde unter Kühlung mit konz. Ammoniak versetzt, wobei eine weiße Krystallmasse sich abschied. Durch Umlösen aus verd. Alkohol wurden Krystalle vom Schmp. 196—197° erhalten.

0.1000 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 742 mm). — $C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.87.

38. Kurt Brass und Grete Nickel: Phenanthrenchinon-diazide, Diamino-dioxy- und Tetraoxy-phenanthrenchinone.

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Theoretischer Teil.

Die Umsetzungen des Phenanthrenchinon-2-, wie des -4-azids¹⁾, die zu zahlreichen interessanten und neuen Phenanthrenchinon-Derivaten geführt hatten und in denen neue Methoden zur Einführung von Substituenten in den Phenanthrenchinon-Kern erblickt werden können, gaben Veranlassung, die noch unbekanntem Diazide des Phenanthrenchinons in ähnlicher Weise zu studieren. Die Phenanthrenchinon-diazide bilden sich aus den entsprechenden Diamino-phenanthrenchinonen, sowie Monoazide aus Monoaminen, und die Diamino-phenanthrenchinone sind wie üblich aus Dinitro-phenanthrenchinonen zugänglich.

Von den zwei Dinitro-phenanthrenchinonen (2.7 und 4.5) war das erstere schon lange bekannt²⁾. Bei den entsprechenden Diamino-phenanthrenchinonen ist es gerade umgekehrt. Während 4.5-Diamino-phenanthrenchinon als bekannt anzusehen ist³⁾, finden sich über das 2.7-Diamino-phenanthrenchinon nur kurze und unvollständige Berichte⁴⁾.

Durch Reduktion von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung wird 2.7-Diamino-phenanthrenchinon am besten gewonnen. Die Verbindung selbst und einige ihrer Abkömmlinge sind im Versuchsteil geschildert. Ihre Diazotierung, sowie die Gewinnung des Phenanthrenchinon-2.7-diazids über das entsprechende Tetrazoniumperbromid, welches letzteres besonders beständig und sofort in festem Zustand zu gewinnen ist, vollziehen sich ohne jegliche Schwierigkeit und unter den gleichen Umständen, wie dieselben Reaktionen in der Reihe der Monoamino-phenanthrenchinone.

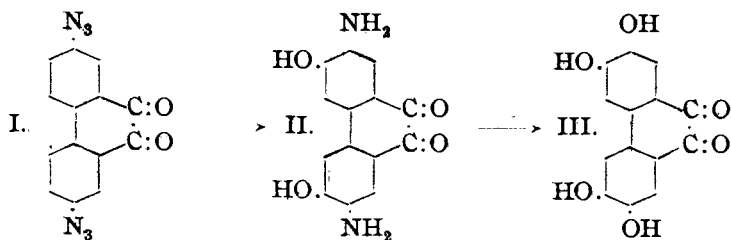
Phenanthrenchinon-2.7-diazid (I) gleicht in seiner Beständigkeit dem Phenanthrenchinon-2-azid und nur konz. Schwefelsäure gegenüber reagiert es überaus heftig, wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure konnte entsprechend derselben Zersetzung des Phenanthrenchinon-2-azids die Bildung eines Amino-phenanthrenchinons erwartet werden.

¹⁾ K. Brass mit E. Ferber und J. Stadler, B. 57, 121 und 128 [1924].

²⁾ Literatur siehe Versuchsteil.

³⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, B. 36, 3750 [1903].

⁴⁾ R. Anschütz und P. Meyer, B. 18, 1942 [1885]; S. Kleemann und W. Wense, B. 18, 2168 [1885].



In der Tat ist es auch gelungen, aus dem Zersetzungsprodukt 2,7-Diamino-3,6-dioxy-phenanthrenchinon (II) in geringer Menge zu isolieren. Daß die Hydroxylgruppen in diesem Diamino-dioxy-phenanthrenchinon die Stellungen 3 und 6 besetzen, kann nach den Ergebnissen der Untersuchung der sauren Zersetzung des Phenanthrenchinon-2-azids⁵⁾ als sicher gelten. Ersetzt man auf die übliche Art die Aminogruppen durch Hydroxylgruppen, so gelangt man zu 2,3,6,7-Tetraoxy-phenanthrenchinon (III).

Das Auftreten des neuen Diamino-dioxy-phenanthrenchinons wurde aber nur bei Anwendung von 75-proz. Schwefelsäure festgestellt. In größerer Menge treten 2,7-Diamino-phenanthrenchinon⁶⁾, sowie unlösliche Nebenprodukte auf. Wendet man 66-proz. Schwefelsäure an, welche Phenanthrenchinon-2-azid in ziemlich glatter Reaktion in 2-Amino-3-oxyphenanthrenchinon und ebensoviel 2-Amino-phenanthrenchinon umwandelt, so erhält man hier überhaupt kein Diamino-dioxy-phenanthrenchinon, sondern vornehmlich 2,7-Diamino-phenanthrenchinon zurück und außerdem wiederum unlösliche hochmolekulare Nebenprodukte. Zersetzt man mit 33-proz. Schwefelsäure, so bleibt die Hälfte des Diazids unangegriffen, und aus der anderen Hälfte erhält man über 70% derjenigen Menge des 2,7-Diamins zurück, welche sich bilden müßte, wenn diese Hälfte vollständig in Diamin übergegangen wäre.

Man ersieht daraus, daß Phenanthrenchinon-2,7-diazid in seinen Eigenschaften diejenigen des Phenanthrenchinon-2-azids durchaus nicht in dem Maße widerspiegelt, wie die Einführung einer weiteren Azidgruppe in die der 2-Stellung gleichwertige 7-Stellung des Phenanthrenchinon-2-azids erwarten lassen sollte. Wiederholte Einführung desselben Substituenten in stereochemisch gleichwertige Stellungen zieht auch hier keine additive Verstärkung der Eigenschaften des Mono-substitutionsproduktes in dem so entstandenen Di-substitutionsprodukt nach sich. Dies zeigt sich in so mancher Beziehung auch beim Vergleich von 2-Amino-3-oxyphenanthrenchinon bzw. 2,3-Dioxy-phenanthrenchinon mit den beiden neuen Phenanthrenchinonabkömmlingen 2,7-Diamino-3,6-dioxy-phenanthrenchinon (II) bzw. 2,3,6,7-Tetraoxy-phenanthrenchinon (III).

Diamino-dioxy-phenanthrenchinon (II) ist fast schwarz und schwer löslich; seine Lösungen sind grün. Es hat nur schwach sauren Charakter und ist in Alkali schwer löslich. Es ist nicht nur für Schafwolle, sondern auch für Baumwolle ein guter Beizenfarbstoff.

Tetraoxy-phenanthrenchinon (III) ist rotbraun und ebenfalls eine schwer lösliche Substanz. Seine Lösungen sind braunoliv, in Alkali

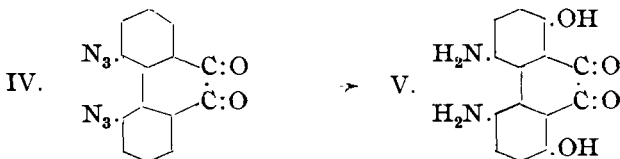
⁵⁾ K. Brass, E. Ferber und J. Stadler, loc. cit.

⁶⁾ Über die Rückbildung von Amino-chinonen bei der sauren Zersetzung von Chinon-aziden wird in einer gleichzeitig in den „Annalen“ veröffentlichten Arbeit berichtet.

ist es leicht löslich, und sein Farbstoffcharakter ist nur wenig ausgeprägt. Von Polyoxy-phenanthrenchinonen waren bisher nur zwei Trioxy-phenanthrenchinone bekannt: K. Ch. Mukherjee und E. R. Watson⁷⁾ erhielten ein Trioxy-phenanthrenchinon, in dem die Hydroxylgruppe wahrscheinlich die 4-Stellung einnimmt. Von seinen Eigenschaften ist nur seine braune Farbe hervorgehoben. 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon hat J. Schmidt mit O. Spoun⁸⁾ bzw. mit O. Schairer⁹⁾ dargestellt. In manchen Eigenschaften ähnelt das neue Tetraoxo-phenanthrenchinon den Trioxo-phenanthrenchinonen (braunrote Farbe, Schwerlöslichkeit); es unterscheidet sich aber wesentlich vom 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon darin, daß letzteres ein guter Beizenfarbstoff ist. Hier macht sich eben die schon im Morpholchinon so günstig wirkende Guppierung von zwei Hydroxylgruppen bemerkbar, während die 2.3-ständigen Hydroxylgruppen im 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon keinen so günstigen Einfluß ausüben vermögen. Es tritt im 2.3.6.7-Tetraoxo-phenanthrenchinon, wie schon erwähnt, auch keine additive Verstärkung der Eigenschaften des 2.3-Dioxy-phenanthrenchinons zutage. Andererseits beweisen die Untersuchungen der Polyoxy-anthrachinone von G. v. Georgievics¹⁰⁾, daß eine Anhäufung von auxochromen Hydroxylgruppen in chinoiden Ringsystemen keine Verbesserung, sondern eine Herabminderung des farbstofflichen Charakters nach sich ziehen kann, wie das mangelhaft entwickelte Beizfärbvermögen von Oktaoxy-anthrachinon zeigt. Dagegen können die von D. B. Meck und E. R. Watson¹¹⁾ aufgestellten Sätze nicht für alle Gruppen von Farbstoffen gelten.

Schließlich wurde der Verlauf der sauren Zersetzung von Phenanthrenchinon-4.5-diazid untersucht. 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon läßt sich infolge seiner größeren Alkali-Empfindlichkeit nur in saurer Lösung glatt reduzieren. Es bildet also in dieser Hinsicht eine Ausnahme unter sämtlichen Nitroderivaten des Phenanthrenchinons. Das so erhaltene 4.5-Diamino-phenanthrenchinon führte man, ohne erheblichen Schwierigkeiten oder Abweichungen zu begegnen, in derselben Weise, wie es oben vom 2.7-Diamino-phenanthrenchinon geschildert ist, über das Perbromid seiner Tetrazoniumverbindung über in Phenanthrenchinon-4.5-diazid (IV). Infolge der leichteren Zersetzlichkeit des 4.5-Perbromids, die eine stärkere Kühlung während der Reaktion erheischt, ist die Ausbeute an 4.5-Diazid keine gute.

Legt man die experimentellen Tatsachen zugrunde, welche die Untersuchung des Verlaufs der sauren Zersetzung von Phenanthrenchinon-4-azid ergeben hatten, so war von der sauren Zersetzung des Phenanthrenchinon-4.5-diazids zu erwarten, daß sie sich folgendermaßen gestalten würde:



⁷⁾ Soc. 109, 617 [1916]; C. 1916, II 657. ⁸⁾ B. 55, 1194 [1922].

⁹⁾ B. 56, 1331 [1923]. ¹⁰⁾ M. 32, 329 [1911].

¹¹⁾ Soc. 109, 544 [1916]; C. 1916, II 659.

Sie führte allerdings auch zu 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon (V), aber von dieser Substanz waren nur sehr geringe Mengen erhältlich; in großer Menge bilden sich dagegen unlösliche, schwarze, hochmolekulare Produkte. Rückbildung von 4.5-Diamino-phenanthrenchinon war allerdings auch nicht eingetreten, und in dieser Beziehung ist das Verhalten des Phenanthrenchinon-4.5-diazids das gleiche wie das des Phenanthrenchinon-4-azids. Von einer hydrolytischen Abspaltung der Aminogruppen aber, die zum 1.4.5.8-Tetraoxy-phenanthrenchinon hätte führen müssen, war hier nichts zu bemerken. Vergleicht man damit die so leicht sich vollziehende Umwandlung von 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon in 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon, eine Umwandlung, die bei Einhaltung bestimmter Bedingungen 1.4-Dioxy-phenanthrenchinon überhaupt als einziges Produkt der sauren Zersetzung von Phenanthrenchinon-4-azid abwirft, so erkennt man auch hier wieder den negativen Einfluß der mehrmaligen Besetzung gleichwertiger Stellen des Phenanthrenchins. Das zeigt sich weiterhin deutlich darin, daß 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon nur ein recht mangelhafter Farbstoff ist und in seinen färbenden Eigenschaften nicht im mindesten heranreicht an den ausgezeichneten Farbstoff 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon.

Beschreibung der Versuche.

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon¹³⁾ und 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon.

Als Ausgangsmaterial diente kristallisiertes Phenanthrenchinon vom Schmp. 201⁰¹²⁾. Die Nitrierung des Phenanthrenchins erfolgt nach den Vorschriften von J. Schmidt und A. Kämpf¹⁴⁾ und führt zu 2.7- und 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde das 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 301⁰, das 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon in gelben Nadeln vom Schmp. 215⁰ erhalten. Die Ausbeuten sind etwas schlechter gewesen als die in der Literatur verzeichneten. Mehrere Nitrierungen ergaben aus je 30 g Phenanthrenchinon durchschnittlich 20 g 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon und nur 10 g 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon, was einer Ausbeute von 71 % an Dinitroverbindungen entspricht, während sie bei den genannten Autoren 90 % d. Th. beträgt.

Die entsprechenden, aus Benzol umkristallisierten Dinitro-diphenylen-chinoxaline (farblose bzw. blaßrosa Nadeln) schmolzen bei 356⁰ bzw. 262⁰.

2.7-Diamino-phenanthrenchinon.

Reduziert man 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mit Natriumsulfhydrat¹⁵⁾, so wird 2.7-Diamino-phenanthrenchinon in schlechter Ausbeute erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Polynitroverbindungen von Sulfhydrat nur teilweise reduziert, d. h. in Nitro-amino-Verbindungen übergeführt werden. Man findet im rohen Reduktionsprodukt neben dem gewünschten 2.7-Diamino-phenanthrenchinon noch ebensoviel 2-Nitro-7-aminochinon. Letzteres ist in Alkohol viel leichter löslich (Lösungsfarbe rot) als das Diamin (Lösungsfarbe blau), aber eine Trennung beider ist nicht möglich. Es wurde daher als Reduktionsmittel Natriumhydrosulfit gewählt. Ausbeute 3.2—3.6 g (theor. 4 g).

¹²⁾ C. Graebe, A. **167**, 144 [1873]; G. Schultz, A. **203**, 108 [1880]; J. Straßburger, B. **16**, 2346 [1883]; A. Werner, A. **321**, 336 [1902]; F. Kehrmann und Z. Kikine, B. **32**, 2633 [1899]; J. Schmidt und A. Kämpf, B. **35**, 3122 [1902], **36**, 3738 [1903].

¹³⁾ Dieses schöne Präparat stellten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main, in entgegenkommender Weise zur Verfügung.

¹⁴⁾ B. **36**, 3738, 3745 [1903].

¹⁵⁾ K. Brass und E. Ferber, B. **55**, 544 [1922] und D. R. P. 373976 v. J. 1921.

2.7-Diamino-phenanthrenchinon wird aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält es aus der tiefblauen Lösung in langen, schwarzvioletten Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen. In Pyridin und Nitrobenzol löst es sich leichter, und zwar mit blauer Farbe und krystallisiert aus letzterem in langen Nadeln. In Benzol und Eisessig ist es schwer löslich; diese Lösungen sind violett. Das reine, krystallisierte Diamin löst sich in alkohol. Kali, indem es reduziert wird, mit gelber Farbe (2.7-Diamino-phenanthrenhydrochinon), wird die Lösung einige Zeit mit Luft geschüttelt, so schlägt die Farbe nach olivgrün (Kaliumsalz des Chinhydrons) um. Erst nach einigem Stehen tritt wieder die gelbe Lösungsfarbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diamin mit gelber Farbe.

0.1886 g Sbst.: 0.4874 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.0448 g Sbst.: 4.6 ccm N (20°, 728 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.59, H 4.201, N 11.76. Gef. C 70.50, H 4.301, N 11.46.

Mit Nitrosylschwefelsäure läßt sich das Diamin diazotieren. Die Diazolösung scheidet beim Verkochen das rotbraune 2.7-Dioxy-phenanthrenchinon¹⁶⁾ aus, das sich mit Essigsäure-anhydrid acetylieren läßt. 2.7-Diacetoxy-phenanthrenchinon krystallisiert nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig in roten Täfelchen vom Schmelzpunkt 235°. 2.7-Diamino-phenanthrenchinon ist ein Farbstoff, der seinem Aufbau entsprechend eine gewisse Ähnlichkeit hat mit dem Farbstoff 2-Amino-phenanthrenchinon¹⁷⁾. Es färbt, so wie letzteres, gebeizte und ungebeizte Schafwolle grau.

2.7-Diamino-phenanthrophenazin krystallisiert in blauschwarzen Nadeln, die bei 320° sintern und bei 325° schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, den es nur schwach anfärbt (rötlich). In Pyridin dagegen ist es mit blautichig roter Farbe sehr leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist weinrot.

0.1773 g Sbst.: 28.5 ccm N (20°, 738 mm). — C₂₀H₁₄N₄. Ber. N 18.06. Gef. N 18.11.

Dieses Chinoxalin ist die Muttersubstanz einer Azonium-Verbindung, die vor langer Zeit schon von F. Kehrman und Z. Kikin¹⁸⁾ auf anderem Wege dargestellt wurde, nämlich des schwarzgrünen Diamino-flavindulinbromids.

Das Monoxim des 2.7-Diamino-phenanthrenchinons krystallisiert aus der violetten alkohol. Lösung in langen olivschwarzen Nadeln. Es löst sich leicht in Eisessig mit roter Farbe, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol. Leicht ist es in Pyridin mit violetter Farbe löslich.

0.191 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 730 mm). — C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. N 16.60. Gef. N 16.58.

Phenanthrenchinon-2.7-tetrazonium-perbromid.

Diese Darstellung gestaltet sich ähnlich wie jene des Phenanthrenchinon-2-azids¹⁹⁾. 5 g krystallisiertes Diamin werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Die rote Diazo-Lösung wird mit Wasser verdünnt. Sie mit Eis zu kühlen, ist nicht erforderlich, weil sie beständiger ist als die aus den Mono-amino-phenanthrenchinonen bereiteten Diazo-Lösungen. Sie wird auch ohne Eiskühlung mit 10 ccm Brom in konz. Bromkalium-Lösung versetzt. Es entsteht eine gelbe Trübung. Doch nach einhalbstündigem Stehen setzt sich das rote Perbromid zu Boden und wird rasch abfiltriert und ausgewaschen.

Phenanthrenchinon 2.7-diazid (I).

Das so erhaltene Perbromid wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und mit 10-proz. Ammoniak versetzt. Es tritt lebhaft Gasentwick-

¹⁶⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, loc. cit.

¹⁷⁾ K. Brass, Z. Ang. 37, 67 [1924]. ¹⁸⁾ B. 32, 2633 [1899].

¹⁹⁾ K. Brass, E. Ferber und J. Stadler loc. cit.

lung ein, während gleichzeitig der rote Niederschlag braun wird. Nach 1–2 stdg. Stehen wird in Wasser gegossen und das rotbraune Azid abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5–5.5 g (theoretisch 6 g).

Das Diazid löst sich in Pyridin mit braunroter Farbe. Aus Alkohol wird es nach mehrmaligem Umlösen in fächerförmigen, braunen Krystallen gewonnen, die bei 248° unter Verpuffen schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure verpufft es explosionsartig unter Feuererscheinung und Ausstoßen eines braunen Qualms. Ebenso explodiert es beim gelinden Erhitzen. Es hinterbleibt ein schwarzer, rußiger, sehr voluminöser Rückstand. Durch Schlagen des Diazids auf harter Unterlage ist es nicht zur Explosion zu bringen. Wird eine geringe Menge Azid unter großer Vorsicht und Kühlung mit eiskalter, konz. Schwefelsäure übergossen, so geht es mit intensiv roter Farbe in Lösung. In verd. Schwefelsäure löst sich das Diazid unter Stickstoff-Entwicklung mit gelbbrauner Farbe. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd stört sein explosibler Charakter nicht, sofern man die Erhitzung des Rohres recht langsam vor sich gehen läßt.

0.1152 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 728 mm). — $C_{14}H_6O_2N_6$. Ber. N 28.97. Gef. N 28.26.

Sein Chinoxalin wird nach der üblichen Art als gelber Niederschlag erhalten. Es löst sich mit brauner Farbe in Pyridin und krystallisiert daraus in feinen, gelben Nadelbüscheln, die bei 200° sintern und bei 210° geschmolzen sind. Die Verbindung ist mit gelber Farbe leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer mit roter Farbe in Alkohol. Mit rotbrauner Farbe löst sie sich in konz. Schwefelsäure unter Stickstoff-Entwicklung. Das Chinoxalin zeigt keine Neigung zu explosibler Zersetzung.

0.1854 g Sbst.: 50.8 ccm N (19°, 728 mm). — $C_{20}H_{10}N_8$. Ber. N 30.94. Gef. N 30.68.

2.7-Diamino-3.6-dioxy-phenanthrenchinon (II).

In 300 ccm Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) trägt man 5 g Diazid ein. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung geht es mit gelbgrüner Farbe in Lösung, die dann braun wird. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung aufhört, gießt in ein Liter Wasser und erhitzt auf 100°. Hierbei scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, der heiß abfiltriert wird. In diesem schwarzen Pulver (1–2 g) sind nur Spuren von 2.7-Diamino-3.6-dioxy-phenanthrenchinon enthalten, die man ihm mittels Alkohols, Eisessigs oder Pyridins nur sehr schwer entziehen kann. Alle diese Lösungsmittel färben sich hierbei schwach grün an.

Der Hauptanteil der geringen hier gebildeten Menge Diamino-dioxy-phenanthrenchinon findet sich im Filtrat. Dieses wird mit Natronlauge neutralisiert, wobei ein schwarzer Niederschlag (3–3.2 g) ausfällt, der mehrmals mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht wird. Bei den ersten Extraktionen tritt die unverkennbare blaue Lösungsfarbe des Amins auf, und aus den erkalteten und eingeengten Lösungen krystallisiert das Diamin in feinen Nadeln aus (1.5 g). Durch Überführung in das Chinoxalin vom Schmp. 325° und durch das Diacetylderivat des aus dem Diamin gewonnenen 2.7-Dioxy-phenanthrenchinon wird es erkannt und bestimmt.

Kocht man den dunkeln Rückstand (1.5 g) der alkohol. Extraktionen noch mehrmals mit frischem Alkohol aus, so erhält man grüne alkohol. Lösungen. Beim Einengen derselben scheidet sich in geringer Menge das 2.7-Diamino-3.6-dioxy-phenanthrenchinon aus. Der Körper ist fast schwarz und in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer löslich.

In letzterem löst er sich mit grüner Farbe. In Alkali ist es nicht leicht, und zwar mit grüner Farbe löslich.

0.2148 g Sbst.: 0.4886 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.73. Gef. C 62.06, H 3.93.

2,7-Diamino-3,6-dioxy-phenanthrenchinon ist ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff. Mit Eisensalz gebeizte Baumwolle wird fast schwarz, mit Chromsalz gebeizte oder ungebeizte Schafwolle wird graugrün gefärbt.

2,3,6,7-Tetraoxy-phenanthrenchinon (III).

2,7-Diamino-3,6-dioxy-phenanthrenchinon wird mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Die tiefblutrote Diazo-Lösung scheidet beim Verkochen das braune Tetraoxy-phenanthrenchinon aus, das abfiltriert und gewaschen wird. Es löst sich nur sehr schwer mit brauner Farbe in Alkohol, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. Übergießt man es mit konz. Schwefelsäure, so geht es mit olivbrauner Farbe in Lösung, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das rotbraune Tetraoxy-phenanthrenchinon fein verteilt aus. In Alkali löst es sich olivbraun.

0.1925 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₁₄H₈O₆. Ber. C 61.76, H 2.94. Gef. C 61.70, H 2.98.

Die Verbindung hat den Charakter eines schlechten Farbstoffs. Sie färbt sowohl mit Chromsalz gebeizte Baumwolle als auch ebensolche Schafwolle echt schmutziggelblich.

4,5-Diamino-phenanthrenchinon²⁰⁾.

Das 4,5-Dinitro-phenanthrenchinon ist noch alkali-empfindlicher als 4-Nitrophenanthrenchinon²¹⁾. Man reduziert es daher in saurer Lösung nach den Angaben der Literatur mit Zinn und Salzsäure. Das Diamin wird in schwarzen Flocken vom Schmp. 230° erhalten. Seine schon bekannten Eigenschaften können ergänzt werden durch die Tatsache, daß es ein Farbstoff ist. Schafwolle färbt es grauschwarz, mit Eisensalz gebeizte Baumwolle violettsschwarz.

Phenanthrenchinon-4,5-diazid (IV).

Nach derselben Methode wie 2,7-Perbromid wird das 4,5-Perbromid hergestellt. Dasselbe ist jedoch leichter zersetzlich. Deshalb wurde mit Eiskühlung gearbeitet. Beim Zusatz von Ammoniak wird das gelbbraune Perbromid braun. Nach Beendigung der Bromwasserstoff-Entwicklung wird in Wasser gegossen und das Diazid abfiltriert. Es ist eine braune Verbindung, die sich sehr schwer mit gelber Farbe in Alkohol löst. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol wird es gereinigt und kristallisiert erhalten (Schmp. 160°). In Pyridin ist es mit tief brauner, in Eisessig mit roter Farbe löslich. Unter Stickstoff-Entwicklung löst sich das Diazid mit brauner Farbe und ohne stürmische Zersetzungserscheinungen in konz. Schwefelsäure. Beim Erhitzen im Reagenzrohr tritt auch bei ihm Verpuffung ein.

0.1988 g Sbst.: 50.7 ccm N (18°, 733 mm). — C₁₄H₈O₂N₆. Ber. N 28.97. Gef. N 28.85.

Nach der bekannten Methode erhält man das Chinoxalin des Phenanthrenchinon-4,5-diazids in feinen gelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin den Schmp. 190° zeigen. Es ist mit gelber Farbe schwer löslich in Eisessig und Benzol, mit roter Farbe in Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst es sich intensiv rot unter Stickstoff-Entwicklung.

0.178 g Sbst.: 49.2 ccm N (21°, 731 mm). — C₂₀H₁₀N₈. Ber. N 30.94. Gef. N 30.87.

²⁰⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, B. 36, 3750 [1903].

²¹⁾ K. Brass und E. Ferber, B. 55, 545 [1922].

4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon (V).

5 g Phenanthrenchinon-4.5-diazid werden mit 150 ccm verd. Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) angeteigt. Das Diazid geht unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion noch auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf in 400 ccm Wasser gegossen und eine Viertelstunde auf 80° erwärmt. Es fällt ein braunschwarzer Niederschlag. Dieser Rückstand (0.8 g) enthält neben hochmolekularen Zersetzungsprodukten geringe Mengen von 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon. Letzteres erkennt man daran, daß es siedenden Alkohol schwach rotviolett und verd. Alkali schwach olivgrün anfärbt. Die Hauptmenge des 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinons fällt beim Neutralisieren des Filtrats aus. Es löst sich schwer mit rotvioletter Farbe in Alkohol und kann durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol in kleinen, schwarzen Blättchen erhalten werden. In Alkali löst es sich nicht leicht mit olivgrüner, in Pyridin mit braunvioletter Farbe.

0.1211 g Subst.: 0.6208 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.73. Gef. C 62.08, H 3.82.

Sein Charakter als Farbstoff ist mangelhaft.

39. F. Adickes: Die α -Keto-pimelinsäure und die α -Keto-korksäure und ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure.

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Bei dem Abbau der Gallensäuren hat Wieland¹⁾ in mehreren Fällen die Einwirkung konz. Schwefelsäure auf mehrbasische α -Ketosäuren mit einer zweiten Carboxylgruppe in 1.7- oder 1.8-Stellung benützt. Hierbei gingen die Säuren offenbar unter Abspaltung von je 1 Mol. Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in die um zwei C-Atome ärmeren Keto-Fünf- oder -Sechsringe über.

Um die Reaktion auf allgemeine Gültigkeit zu prüfen, stellte ich als einfachste Analoga die α -Keto-pimelinsäure und α -Keto-korksäure her. Es zeigte sich aber, daß bei diesen die Neigung zur Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser neben der allen α -Ketosäuren gemeinsamen Abspaltung von Kohlenoxyd bedeutend geringer ist. Es wurden nur ca. 5% eines Moles CO₂ bei der α -Keto-pimelinsäure abgespalten, 25% bei der Keto-korksäure. Cyclopentanon und Cyclohexanon werden bei dieser Temperatur von konz. Schwefelsäure sofort angegriffen, weswegen sie natürlich nicht isoliert werden konnten. Da die Ringbildung entschieden leichter geht, wenn Carboxyle an CH₂-Ketten in Orthostellung an einem Cyclohexan-Ring sitzen, beabsichtige ich die Herstellung solcher substituierter α -Keto-pimelin- und α -Keto-korksäuren, um ihr Verhalten in dieser Richtung zu prüfen.

Die Hitze-Zersetzung im Stickstoff-Strom zeigte bei der α -Keto-pimelinsäure die Abspaltung von nahezu je einem Mol. Kohlendioxyd und Wasser, während die α -Keto-korksäure nur 1/2 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser abgab. Kohlenmonooxyd-Abspaltung, im CO₂-Strom geprüft, fand bei beiden nur zu 2% eines Mols statt. Das hiernach aus der α -Keto-pimelinsäure zu erwartende, eigentliche 1.2-Diketo-cyclohexan zu erhalten, gelang auf keine Weise. Die beiden Säuren verhalten sich also in Bezug auf die

¹⁾ H. 128, 213, 130, 144.