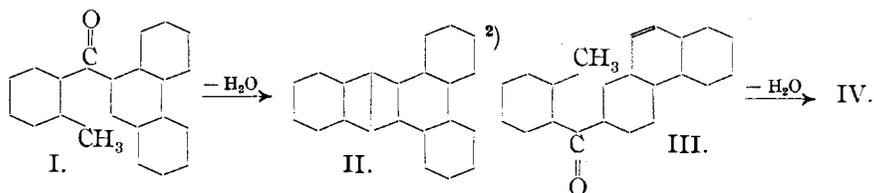


244. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, IV. Mitteil.: Naphthophenanthrene und ihre Chinone.

(Eingegangen am 24. April 1929.)

Wie in der I. Mitteilung¹⁾ erwähnt wurde, entsteht bei der Einwirkung von *o*-Toluylochlord auf Phenanthren ein Gemisch von *o*-Toluyphenanthrenen, das zum großen Teil aus *o*-Tolyl-9-phenanthrylketon (I) besteht. Aus diesem Keton-Gemisch wird bei der Kondensation unter Austritt von Wasser ein Kohlenwasserstoff-Gemenge erhalten, dessen größten Anteil das 1,2,3,4-Dibenzanthracen (II) bildet, das bei der Oxydation 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon (9,10-Phthalylphenanthren) und kein Dichinon liefert, wie die höher schmelzenden, schwerer löslichen isomeren Kohlenwasserstoffe, deren Beschreibung und Konstitutions-Ermittlung der Zweck dieser Arbeit ist.

Während das Keton, das bei der Kondensation zum 1,2,3,4-Dibenzanthracen (II) führt, zweifellos ein *o*-Tolyl-9-phenanthrylketon (I) sein muß, können über den Bau der Ketone, die zu den anderen Kohlenwasserstoffen führen, nur Vermutungen ausgesprochen werden.



Nächst den reaktionsfähigsten 9,10-Stellungen im Phenanthren dürfte wohl die zur Diphenyl-Bindung in *p*-Stellung stehende 2-Stellung zunächst für den Eintritt des *o*-Toluylrestes bei der Friedel-Crafttsschen Reaktion in Frage kommen und so das *o*-Tolyl-2-phenanthrylketon (III) entstehen, wie auch bei der Einwirkung von Benzoylochlord auf Fluoren die Diphenyl-Bindung den stärksten zur *p*-Stellung dirigierenden Einfluß hat und sich nur 2-Benzoyl-fluoren bildet³⁾.

Dieses Keton III kann nun bei der Kondensation sowohl [Naphtho-2'.3':1.2-phenanthren] (IV) als auch [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X) ergeben. Der 2. Fall erscheint wenig wahrscheinlich nach den Untersuchungen über Kondensationen an Di-*o*-toluylobenzolen, bei denen ich mit Fr. John und Br. Hawran⁴⁾ feststellen konnte, daß die Bildung angularer Kohlenwasserstoffe stets bevorzugt wird.

Das in dem Kohlenwasserstoff-Gemisch tatsächlich vorhandene [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X) dürfte demnach sein Dasein nicht dem Keton III verdanken. Vielmehr wird das wahrscheinlich in noch untergeordneterem Maße vorhandene *o*-Tolyl-3-phenanthrylketon IX dafür verantwortlich zu machen sein. Dieser Kohlenwasserstoff X konnte' aus dem

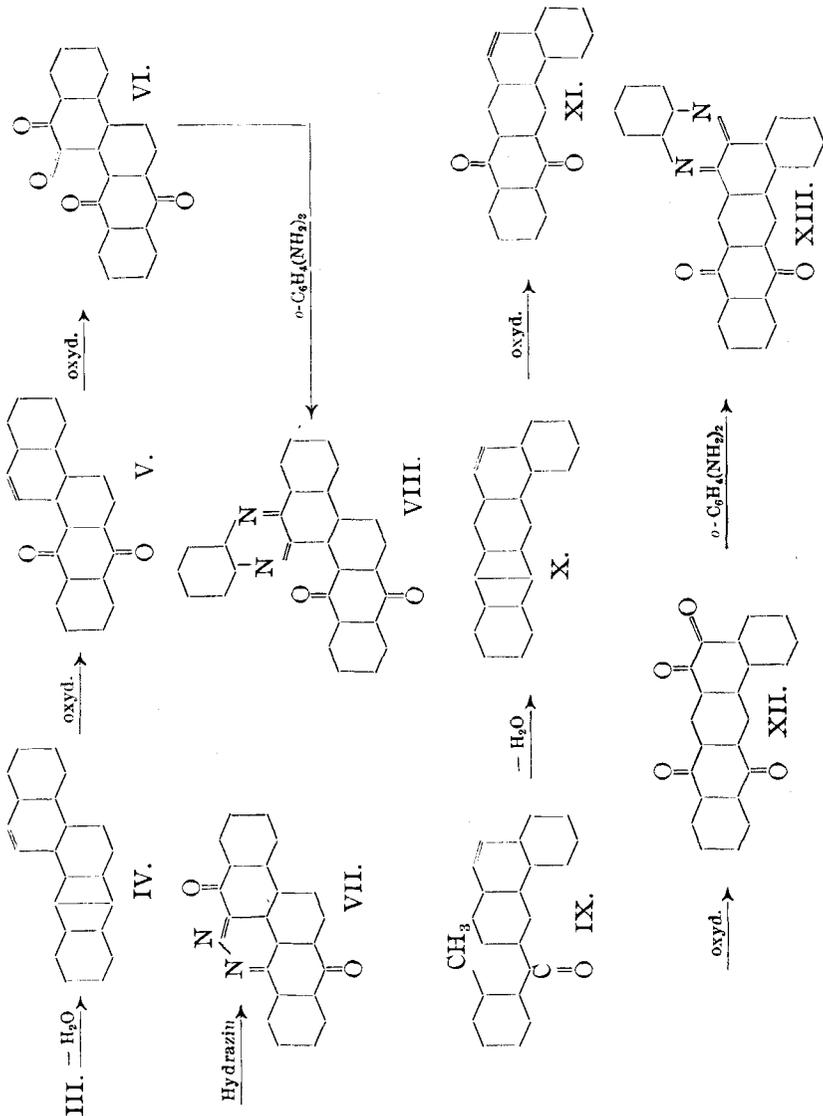
¹⁾ B. 62, 354 [1929].

²⁾ Die *para*-Bindungen des Anthracens und die Doppelbindung im Phenanthren bezeichnen nur die reaktionsfähigen Stellen.

³⁾ M. Fortner, Monatsh. Chem. 25, 443 [1904].

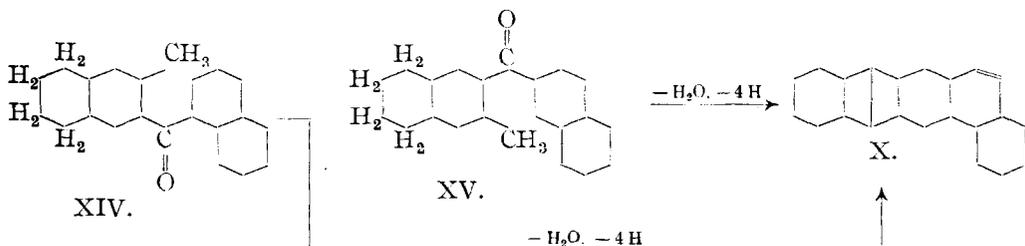
⁴⁾ B. 62, 940 [1929].

Isomeren-Gemisch selbst nicht in reiner Form isoliert werden; jedoch zeugt das daraus rein dargestellte 1.2-Benzolo-[anthrachinono-2'.3':3.4-phenazin] (XIII), das mit einem anderen auf eindeutigem Weg erhaltenen Produkt identisch ist, für sein Vorhandensein.



Während das [Naphtho-2'.3':1.2-phenanthren] (IV), wenn auch erst nach vielen Krystallisationen, aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch rein erhalten werden kann, mußte zur Reindarstellung des [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthrens] (X) ein anderer Weg der Synthese besprochen werden, der zugleich seine Konstitution beweist.

Das 2-Methyl-3- α -naphthoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (XIV) und das 2-Methyl-3- β -naphthoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (XV) können leicht durch Einwirkung von α - und β -Naphthoylchlorid auf 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin gewonnen werden. Aus beiden Ketonen erhält man bei der Kondensation durch Erhitzen mit Naturkupfer C unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff das [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X).



Bemerkenswert ist bei den Naphthophenanthrenen die ungewöhnlich große Depression der Schmelzpunkte, die sie durch ganz geringe Verunreinigungen erleiden, welche in der Elementaranalyse nicht zum Ausdruck kommen. Mitunter sind bis 20 Krystallisationen zur Erreichung des höchsten Schmelzpunktes erforderlich.

Nach diesen Erfahrungen wurde das schon beschriebene 1.2, 3.4-Dibenzanthracen oder [Naphtho-2'.3':9.10-phenanthren] (II)⁵⁾, dessen Schmelzpunkt durch Krystallisation nicht mehr stieg, nochmals untersucht und gefunden, daß der schwach gelbe Kohlenwasserstoff durch wiederholte Reinigung über das Pikrat fast farblos wurde, und daß sich sein Schmelzpunkt auf diesem Wege von 196–197° (unkorr.) auf 205° (unkorr.) erhöhen ließ.

Während das 1.2, 3.4-Dibenzanthracen in Benzol leicht ein Pikrat mit 1 Mol. Pikrinsäure bildet, vereinigen sich die hier beschriebenen Naphthophenanthrene mit Pikrinsäure erst bei Anwendung sehr großer Überschüsse zu sehr zersetzlichen, braunroten, nicht analysierbaren Pikraten, die sich schon beim Auswaschen der überschüssigen Pikrinsäure mit Benzol sofort zersetzen. Die beiden Kohlenwasserstoffe teilen also diese Eigenschaft mit den Anthraceno-anthracenen⁶⁾, und dem [Naphtho-2'.3':1.2-anthracen]⁷⁾, und man könnte versucht sein, in einer teilweisen intramolekularen Kompensation der Residual-Affinitäten an den 9- und 10-Stellungen des Anthracens und Phenanthrens, die ja sonst in diesen Fällen in der Regel die Ursache der Pikrat-Bildungen sind, eine Erklärung dafür zu finden. In der Tat besitzen ja diese Kohlenwasserstoffe die für eine solche Kompensation nötigen 2 Ringe oder je einen Ring von der Struktur des Anthracens und Phenanthren-Mittellings. Sie ist vielleicht durch die Annahme erklärt, daß diese Kohlenwasserstoffe räumlich *cis-bis-angular* im Sinne der Anschauung von W. Schlenk und E. Bergmann⁸⁾ über die Ringneigung in kondensierten Systemen aufgebaut sind.

Werden das [Naphtho-2'.3':1.2-phenanthren] (IV) und das [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X) in Suspension in Eisessig mit der für

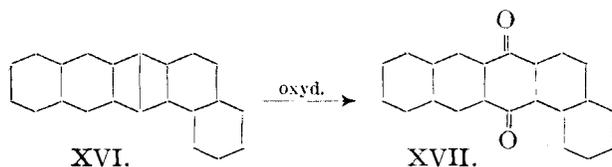
⁵⁾ B. **62**, 358 [1929].

⁶⁾ B. **62**, 950 [1929].

⁷⁾ B. **62**, 940 [1929].

⁸⁾ A. **463**, 98 [1928].

die Bildung von Dichinonen nötigen Menge Chromsäure-anhydrid oxydiert, so erhält man je ein Mono- und Dichinon nebeneinander. Um zu sehen, ob den Monochinonen nicht andere Kohlenwasserstoffe zugrunde liegen als den Dichinonen, wurden die ersteren durch Zinkstaub-Destillation in Kohlenwasserstoffe überführt, und es zeigte sich, daß diese, in der gleichen Weise oxydiert, wieder je ein Mono- und ein Dichinon liefern. Außerdem gelang es auch, die Monochinone zu den Dichinonen weiter zu oxydieren. Dadurch ist erwiesen, daß Mono- und Dichinon demselben Kohlenwasserstoff entstammen, und daß die Monochinone die primären Oxydationsprodukte sind, was nicht ohne weiteres vorauszusehen war, denn es konnte sehr wohl z. B. aus dem [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren], wenn man es als 1.2, 6.7-Dibenzanthracen (XVI) auffaßt, 1.2, 6.7-Dibenzanthrachinon XVII entstehen, das nicht zum 2.3-Phthalyl-phenanthrenchinon XII weiter-oxydiert werden kann.



Es zeigt sich damit auch, daß die nur symbolisch gemeinte Kennzeichnung der Ringe vom Bau des Anthracen-Mittelringes durch die *p*-Bindung und des Phenanthren-Mittelringes durch die Doppelbindung begründet und zweckmäßig ist. Ferner ist durch diese Versuche bewiesen, daß zumindest in den vorliegenden Fällen der Anthracen-Mittelring leichter und früher als der Phenanthren-Mittelring oxydiert wird.

Es gelingt auch, die Kohlenwasserstoffe mit einem Überschuß an Chromsäure-anhydrid direkt zu den Dichinonen zu oxydieren. Dieses Verfahren ist jedoch wegen zu leichter Verbrennlichkeit des schon gebildeten Dichinons nicht empfehlenswert; dagegen führt die Trennung von Mono- und Dichinon zu den besten Ergebnissen. Sie wird in der Weise erreicht, daß man die etwas leichter löslichen Monochinone mit siedendem Eisessig dem Oxydationsprodukt entzieht und wenig mitgelöste Dichinone, ihrer Eigenschaft als *o*-Chinone entsprechend, mit *o*-Phenylendiamin als sehr schwer lösliche Phenazin-Derivate VIII und XIII ausfällt.

Das 1.2-Phthalyl-phenanthrenchinon VI wurde mit Hydrazin-Hydrat in das *o*-Diazin VII überführt und damit gleichzeitig die Konstitution des 1.2-Phthalyl-phenanthrens (V) und des [Naphtho-2'.3':1.2-phenanthrens] (IV) sichergestellt. Mit Phenyl-hydrazin kondensiert sich dieses Dichinon VI in ähnlicher Weise zu einem blauvioletten, sehr zersetzlichen Körper, der noch untersucht werden wird. Das 2.3-Phthalyl-phenanthrenchinon (XII), dessen Struktur durch die 2. Synthese des ihm zugrunde liegenden [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthrens] bewiesen ist, gibt mit Phenyl-hydrazin in Eisessig oder Pyridin ein braunrotes Chinhydron, das mit Natronlauge ein grünes Salz liefert, welches auch aus der Kuppe des Dichinons beim Ausschütteln mit Luft erhalten wird.

Obwohl eine Molekulargewichts-Bestimmung des schwerlöslichen Chinhydrons nicht möglich war, möchte ich es doch als ein inneres Chinhydron

ansprechen, das eine ähnliche Konstitution wie das von E. Philippi⁹⁾ aus dem *lin.* Phthalyl-anthrachinon erhaltene Reduktionsprodukt haben und dem vielleicht ein räumlicher Aufbau im Sinne der Anschauungen von W. Schlenk und E. Bergmann (l. c.) über die Ringneigung in kondensierten Systemen zugrunde liegen dürfte.

Beschreibung der Versuche.

[Naphtho-2'.3' : 1.2-phenanthren] (IV).

Wird das nach den Angaben der ersten Mitteilung (l. c.) erhaltene Kohlenwasserstoff-Destillat aus Xylol umkrystallisiert, so erhält man 10 g in Blättchen krystallisierenden Kohlenwasserstoff, der zum größeren Teile aus [Naphtho-2'.3' : 1.2-phenanthren] (IV) und zum kleineren Teil aus [Naphtho-2'.3' : 2.3-phenanthren] (X) besteht, während das 1.2, 3.4-Dibenzanthracen (II) in Lösung bleibt. Um das [Naphtho-2'.3' : 1.2-phenanthren] (IV) rein zu erhalten, bedarf es nahezu 20 Krystallisationen dieses Gemisches aus Xylol. Der reine Kohlenwasserstoff krystallisiert in ganz schwach grünlich-gelben Blättchen, die in zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen bei 293–294¹⁰⁾ schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst mit roter Farbe lösen, die über rotviolett und violettblau schließlich in blaugrün übergeht. In verdünnten Lösungen zeigt er eine blaue, in konzentrierteren eine grünblaue Fluoreszenz. In der Analysen-Quarzlampe leuchten die Krystalle grünlich gelb auf.

Während der Krystallisation des Kohlenwasserstoff-Gemisches kann man häufig die intensiv gelben, fächerförmig angeordneten Krystalle des [Naphtho-2'.3' : 2.3-phenanthrens] zwischen den schwach gelbgrünen Krystallen des anderen Kohlenwasserstoffs erkennen. Doch war es nicht möglich, sie daraus in reiner Form zu isolieren.

4.130 mg Sbst.: 14.390 mg CO₂, 1.865 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (278.11). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 95.03, H 5.05.

1.2-Phthalyl-phenanthren (V).

Zur Darstellung der Chinone benützt man am besten zur Erreichung höherer Ausbeuten eine Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 275–280°. Diese wird mit der für ein Dichinon berechneten Menge Chromsäure-anhydrid in 30–40 Tln. reinem Eisessig siedend oxydiert. Der größte Teil der Chinone fällt schon aus der siedenden Lösung aus und wird heiß abgesaugt. Die Mutterlauge wird, wie später beim 1.2-Benzolo-[anthrachinono-2'.3' : 3.4-phenazin] (XIII) angegeben, verarbeitet. Die rohen Chinone werden so lange mit heißem Eisessig ausgekocht, bis sich der Rückstand braun und nicht mehr violett in konz. Schwefelsäure löst. Seine Aufarbeitung wird beim weiter unten beschriebenen 1.2-Phthalyl-phenanthrenchinon (VI) angegeben.

Der Eisessig-Auszug wird zur Entfernung von noch gelöstem Dichinon mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin versetzt, wobei das Phenazin VIII als sehr schwer löslicher, schwach gelblicher Niederschlag ausfällt, der noch heiß abgesaugt wird. Nach starkem Einengen krystallisiert aus der Mutterlauge das 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) aus, das nach dem Sublimieren bei 250° im Vakuum, wobei noch Reste des Phenazins VIII

⁹⁾ Monatsh. Chem. **34**, 707, 712 [1913].

¹⁰⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

zurückbleiben, mehrmals aus Eisessig umgelöst wird. Man erhält so gelbe Nadeln, die bei 269–270° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blau lösen; diese Farbe schlägt nach einigem Stehen in braun um. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe. Bei weiterer Oxydation kann dieses Monochinon in das Dichinon VI überführt werden. Wird das 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) in der bekannten Weise über Zinkstaub destilliert, so erhält man das [Naphtho-2'.3' : 1.2-phenanthren] zurück, dessen Schmp. 293–294° auch hier erst nach sehr vielen Krystallisationen aus Xylol erreicht wird. Dieser Kohlenwasserstoff IV liefert, in der oben angegebenen Weise oxydiert, wieder Mono- und Dichinon nebeneinander.

3.960 mg Sbst.: 12.359 mg CO₂, 1.427 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂ (308.1). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.12, H 4.03.

1.2-Phthalyl-phenanthrenchinon (VI).

Der Rückstand von der Extraktion mit Eisessig wird mehrfach aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert und bildet dann goldgelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit einem braunstichigen Orangerot lösen, bei 355° schmelzen und sich bald nachher unter Gasentwicklung zersetzen. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe, die beim Ausschütteln mit Luft einen grünen Niederschlag fallen läßt.

4.587 mg Sbst.: 13.100 mg CO₂, 1.200 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₄ (338.08). Ber. C 78.09, H 2.98. Gef. C 77.89, H 2.93.

o-Diazin des 1.2-Phthalyl-phenanthrenchinons (VII).

Eine Suspension von 1.2-Phthalyl-phenanthrenchinon in Pyridin wird siedendheiß mit einem Überschuß von Hydrazin-Hydrat versetzt. Man erhält eine tief rotviolette Lösung der Leukoverbindung des Azins, die stark eingengt wird. Die in der Kälte ausgefallenen dunklen Krystalle werden aus Nitro-benzol umkrystallisiert, wobei die Leukoverbindung oxydiert wird.

Das sehr schwer lösliche Azin bildet hellbraune, glänzende Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure rotviolett lösen und bis 375° noch nicht geschmolzen sind. Die Küpe in alkalischem Hydrosulfit ist dunkelgrün und läßt mit Luft einen violetten Niederschlag fallen.

4.102 mg Sbst.: 0.305 ccm N (18.2°, 736.4 mm).

C₂₂H₁₀O₂N₂ (334.1). Ber. N 8.39. Gef. N 8.45.

1.2-Benzolo-[anthrachinono-2'.1' : 3.4-phenazin] (VIII) fällt sofort aus, wenn man eine Suspension von 1.2-Phthalyl-phenanthrenchinon (VI) in siedendem Eisessig mit *o*-Phenyldiamin versetzt. Es bildet, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, schwach gelbe Nadeln, die bei 350° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure hellbraun lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine blutrote Küpe, die, mit Luft geschüttelt, einen grünen Niederschlag fallen läßt. Das Phenazin sublimiert bei ca. 300° im Vakuum im Kohlensäure-Strom in moosgrünen Nadeln.

Dasselbe Produkt wird, wie beim 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) beschrieben, aus dem Eisessig-Auszug des Chinon-Gemisches beim Versetzen mit *o*-Phenyldiamin erhalten.

4.202 mg Sbst.: 12.638 mg CO₂, 1.220 mg H₂O. — 2.363 mg Sbst.: 0.146 ccm N (20°, 750 mm).

C₂₈H₁₄O₂N₂ (410.13). Ber. C 81.93, H 3.44, N 6.83. Gef. C 82.03, H 3.25, N 7.10.

2-Methyl-3- α -naphthoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (XIV).

140 g 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin¹¹⁾, 110 g α -Naphthoylchlorid und 400 ccm thiophen-freies Benzol werden unter Eiskühlung mit 110 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 20 Min. langem Schütteln unter Chlorcalcium-Verschluß wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Rohketon bildet ein dickes, helles Öl, das nach der Vakuum-Destillation bei etwa 265° und 13 mm zu einer hellen, glasigen Masse erstarrt, die nach dem Aufnehmen mit Alkohol-Äther nach mehrtägigem Stehen krystallisiert. Aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 142 bis 143°, die sich in konz. Schwefelsäure orange-gelb lösen.

19.86 mg Sbst.: 63.60 mg CO₂, 11.92 mg H₂O. — 21.18 mg Sbst.: 67.88 mg CO₂, 12.31 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O (300.16). Ber. C 87.95, H 6.72. Gef. C 87.34, 87.41, H 6.71, 6.50.

2-Methyl-3- β -naphthoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (XV).

Die Darstellung mit β -Naphthoylchlorid und die Eigenschaften sind dieselben wie beim vorher beschriebenen Keton, nur konnte das Vakuum-Destillat beim Berühren mit Äther sofort zur Krystallisation gebracht werden. Schmp. 103—104°.

0.2536 g Sbst.: 0.8186 g CO₂, 0.1578 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₂H₂₀O (300.16). Ber. C 87.95, H 6.72. Gef. C 88.03, 88.29, H 6.96, 7.00.

[Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X).

Die rohen, aber asche-freien Ketone XIV oder XV werden in uutubulierten Retorten aus Jenaer Glas mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Naturkupfer C etwa 25 Min. zum gelinden Sieden erhitzt. Während der Wasserstoff-Abspaltung gehen gleichzeitig beträchtliche Mengen eines eigentümlich riechenden Öls in Wasser über. Nach dieser Zeit zeigen meist gelbe Nebel über der siedenden Oberfläche das Ende der Reaktion an. Man treibt nun den Kohlenwasserstoff mit starker Flamme über. Er erstarrt in der Vorlage zu einem orangeroten Kuchen, der mehrfach aus Xylol umkrystallisiert wird. Auch hier sind zur Erreichung des höchsten Schmp. (263—264°) sehr viele Krystallisationen nötig. Man erhält gelbe Blättchen, mitunter auch fächerförmige Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure erst violettrot, schmutziggelblich und dann olivgrün lösen. In der Analysen-Quarzlampe leuchten sie stark gelb auf. Die Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz.

24.33 mg Sbst.: 84.81 mg CO₂, 11.17 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (278.11). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 95.07, H 5.14.

Die Oxydation und die Trennung von Mono- und Dichinon wird wie beim 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) durchgeführt.

2.3-Phthalyl-phenanthren (XI)

bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, schöne, lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 272—273°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei mäßigem Verdünnen in rot übergeht. Mit alkalischem Hydrosulfid entsteht eine braunrote Küpe.

5.396 mg Sbst.: 16.879 mg CO₂, 1.930 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂ (308.1). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.31, H 4.00.

¹¹⁾ Die Deutschen Hydrierwerke A.-G. Rodleben bei Roßlau hatten mir β -Methyl-naphthalin in dankenswerter Weise kostenlos hydriert.

Bei weiterer Oxydation entsteht auch aus diesem Monochinon das Dichinon XII. Bei der Zinkstaub-Destillation liefert es wieder das [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (X), das in derselben Weise, wie oben angegeben, oxydiert, wieder Mono- und Dichinon nebeneinander ergibt.

2.3-Phthalyl-phenanthrenchinon (XII)

krystallisiert aus Nitro-benzol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 318°. Im Vakuum sublimiert es bei ca. 300° in sehr schönen, orangeroten Nadeln. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot und liefert mit alkalischem Hydrosulfit eine braungelbe Küpe, die beim Ausschütteln mit Luft einen grünen Niederschlag fallen läßt, der beim Ansäuern rot wird.

4.268 mg Sbst.: 12.253 mg CO₂, 1.250 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₄ (338.08). Ber. C 78.09, H 2.98. Gef. C 78.30, H 3.28.

Chinhydron des 2.3-Phthalyl-phenanthrenchinons.

Eine heiße, konzentrierte Lösung von 2.3-Phthalyl-phenanthrenchinon in Eisessig (1:3000) wird mit einigen Tropfen Phenyl-hydrazin versetzt. Die Lösung wird tief braunrot und läßt alsbald tief braunrote, an der Oberfläche violettstichige Nadeln ausfallen, die bei ca. 375° unter Gasentwicklung schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich schmutzig grünbraun und liefern mit Natronlauge, insbesondere alkoholischer, eine grüne Verbindung. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin, mit dem sie eine Verbindung zu bilden scheinen, sehr schwer löslich.

3.990 mg Sbst. (0.007 mg Rückstand):

11.312 mg CO₂, 1.294 mg H₂O.

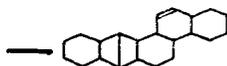
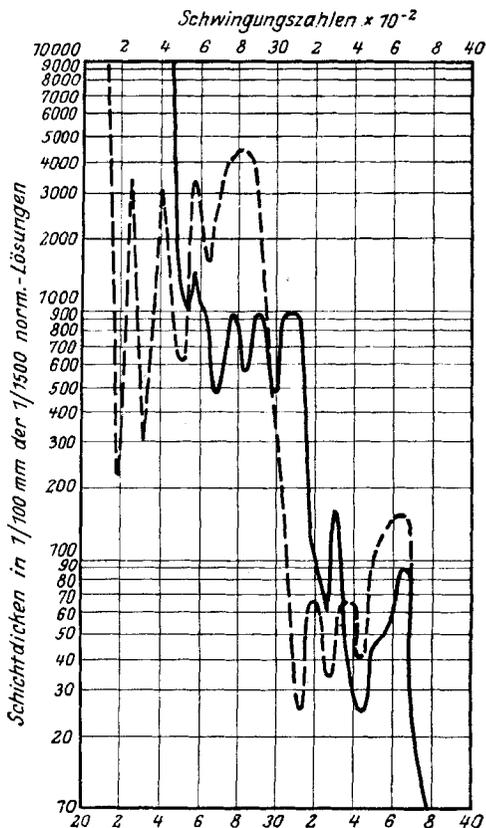
C₂₂H₁₂O₄ (340.1). Ber. C 77.62, H 3.56.

Gef. C 77.45, H 3.64.

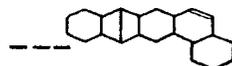
1.2-Benzolo-[anthrachinono-2'.3':3.4-phenazin] (XIII)

wird erhalten, wenn eine Suspension von 2.3-Phthalyl-phenanthrenchinon (XII) in siedendem Eisessig mit o-Phenylendiamin versetzt wird. Die sofort ausfallenden, schwach gelben Nadeln werden aus Nitro-benzol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 373°.

In konz. Schwefelsäure lösen sie sich hellbraun und geben mit alkalischem Hydrosulfit eine



in Benzol



in Benzol

hellbraune Küpe. Beim Schütteln mit Luft fällt daraus ein brauner Niederschlag. Das Phenazin sublimiert bei ca. 300° im Vakuum in schönen, goldgelben Nadeln.

4.874 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{26}H_{14}O_2N_2$ (410.13). Ber. N 6.83. Gef. N 6.95.

Wird die Mutterlauge, die nach dem Absaugen der rohen Chinone, die, wie beim 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) angegeben, aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 275–280° durch Oxydation erhalten wurden, mit Wasser versetzt und das ausgefallene Chinon-Gemisch in siedendem Eisessig mit *o*-Phenylendiamin versetzt, so erhält man kleine, schwach gelbe Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol bei 373° schmelzen und mit dem eben beschriebenen Phenazin-Derivat XIII identisch sind.

Dadurch ist das Vorhandensein des [Naphtho-2'.3' : 2.3-phenanthrens] (X) in der Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 275–280° in einwandfreier Weise erwiesen.

Hrn. Dr. M. Boëtius verdanke ich die freundliche Ausführung der in dieser Arbeit angegebenen Mikro-elementaranalysen.

245. Hans Kleinfeller: Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen, I.: Über Derivate des „Nitro-isobutylglycerins“¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

E. Schmidt und R. Wilkendorff haben gezeigt²⁾, daß das von Henry³⁾ dargestellte, aus 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Nitro-methan entstehende „Nitro-isobutylglycerin“ (I) beim Behandeln mit Natriumäthylat 1 Mol. Formaldehyd verliert und übergeht in einen 2-wertigen Nitro-alkohol, aus dem über halogenierte Zwischenstufen hinweg mit Natriumäthylat nochmals 1 Mol. Formaldehyd herausgespalten werden kann⁴⁾, so daß ein Abbau bis zum Nitro-äthanol durchgeführt wird. Niemals ist bei diesen Versuchen eine Eliminierung der Nitrogruppe durch das Natriumäthylat beobachtet worden. Im folgenden wird an Estern des Nitro-isobutylglycerins mit Halogenwasserstoffsäuren und Benzoesäure gezeigt, daß die Nitrogruppe durch alkoholische Kalilauge mit überraschender Leichtigkeit entfernt werden kann und die verbleibenden Reste sich zu bimolekularen Gebilden vereinigen. Die von J. Meisenheimer⁵⁾ insbesondere bei aromatischen Polynitroverbindungen beobachteten Abspaltungen von Nitrogruppen durch alkoholische Kalilauge verlaufen insofern anders, als hierbei die Nitrogruppe durch Oxalkyl ersetzt wird. Ähnlich verhält sich in der aliphatischen Reihe das Trinitro-äthan gegenüber Kaliummethylat und -äthylat, indem eine Nitrogruppe abgespalten und 1 Mol. Alkoholat angelagert wird⁶⁾.

¹⁾ vergl. die Inaug.-Dissertat. von Ingeborg Möller, Kiel 1927.

²⁾ B. **52**, 389 [1919].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 1001 [1895]; Compt. rend. Acad. Sciences **121**, 210 [1899].

⁴⁾ R. Wilkendorff und M. Trénel, B. **56**, 611 [1923].

⁵⁾ A. **323**, 219 [1902].

⁶⁾ B. **36**, 434 [1903], **39**, 2543 [1906].