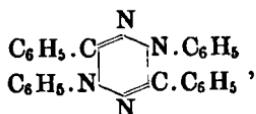


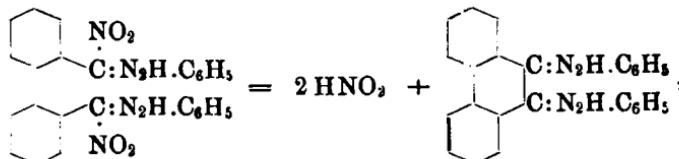
81. Eug. Bamberger und Jacob Grob: Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Aus der Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon geht, wie in der voranstehenden Mittheilung auseinander gesetzt ist, ein gelb gefärbter Körper von der Formel $C_{26}H_{20}N_4$ hervor. Bevor wir in demselben das Tetraphenyltetrazolin,



erkannt hatten, rechneten wir mit der Möglichkeit, in ihm das noch unbekannte Osazon des Phenanthrenchinons in Händen zu haben, dessen Entstehung aus Phenylnitroformaldehydrazon,



sehr wohl im Bereich der Wahrscheinlichkeit gelegen hätte.

Zur Prüfung dieser anfangs in Erwägung gezogenen Hypothese versuchten wir, Phenanthrenchinonosazon darzustellen, waren aber in diesem Vorhaben nicht glücklicher als frühere Experimentatoren, welche aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin lediglich das Monohydrazon erhielten¹⁾. Immerhin beobachteten wir bei der Gelegenheit eine eigenthümliche Art der Wechselwirkung zwischen jenen beiden Stoffen, die aus der Mittheilung werth erscheint.

Phenanthrenchinon verwandelt sich unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in eine hochmolekulare, äusserst widerstandsfähige Substanz von der Formel $C_{28}H_{17}NO$. Für die Beurtheilung ihrer chemischen Natur gab die Beobachtung, dass gleichzeitig Stickstoff und Benzol in reichlicher Menge entstehen, einen wichtigen Fingerzeig: offenbar hatte das Phenylhydrazin, in bekannter Weise in Benzol, Stickstoff und Wasserstoff zerfallend²⁾,

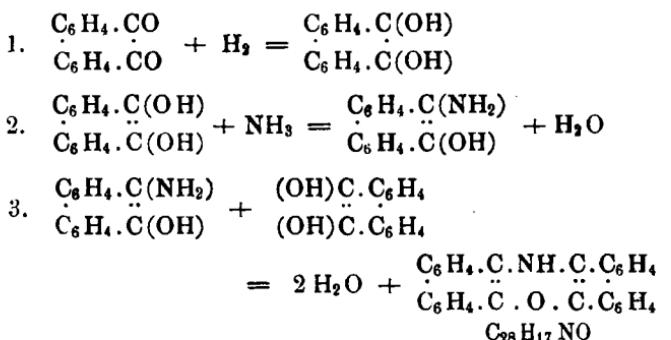


¹⁾ Zincke, diese Berichte 16, 1564 [1883].

²⁾ Da sich unter den Nebenproducten auch Diphenyl vorfindet, so mag das Phenylhydrazin zugleich im Sinne der Gleichung:

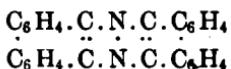
$2C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5.C_6H_5 + 2N_2 + 3H_2$
zerfallen sei. Möglicherweise ist das Phenylhydrazin zunächst zu Diazobenzol oxydiert und aus diesem Diphenyl erzeugt werden.

auf das Phenanthrenchinon als Reductionsmittel eingewirkt und daselbe in Phenanthrenhydrochinon verwandelt; dieses war aller Wahrscheinlichkeit nach der Generator des Körpers $C_{28}H_{17}NO$. Für die Frage, wie derselbe aus Phenanthrenhydrochinon entstanden sein möchte, ist eine weitere Beobachtung von Wichtigkeit: dass nämlich ausser $C_{28}H_{17}NO$, Benzol und Stickstoff zugleich beträchtliche Mengen Ammoniak — als Reductionsproduct des Phenylhydrazins oft beobachtet — erzeugt werden. Vermuthlich ist das Phenanthrenhydrochinon zunächst durch das Ammoniak in Oxyamidophenanthren verwandelt worden und Letzteres hat sich dann mit noch unverändertem Hydrochinon zu obigem Reactionsproduct $C_{28}H_{17}NO$ condensirt. Nach unserem Dafürhalten setzt sich demnach die Reaction zwischen Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin bezw. dem aus Letzterem entwickelten Wasserstoff und Ammoniak aus folgenden Theilvorgängen zusammen:



Dass mit dieser Auffassung das Richtige getroffen ist, geht weniger aus der (an sich nicht viel beweisenden) Acetylbarkeit des Körpers $C_{28}H_{17}NO$, als vor allem aus der Thatsache hervor, dass es möglich ist, die nämliche Substanz aus Phenanthrenhydrochinon und Ammoniak zu erzeugen, d. h. die Processe 2. und 3. zu verwirklichen.

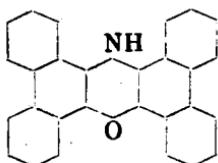
Der letzte Zweifel schwand, als die erhitzte Nitrobenzollösung unserer hochmolekularen Substanz einem Strom gasförmigen Ammoniaks ausgesetzt wurde; sie verwandelte sich dabei in das seit langem bekannte Phenanthrazin, dessen Constitution



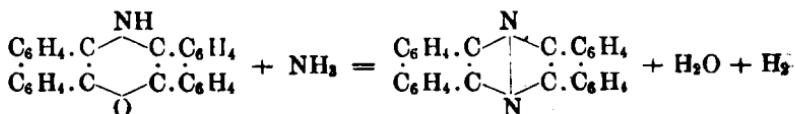
als festgestellt betrachtet werden kann¹⁾). Dieser Uebergang macht die oben abgeleitete Vermuthung über die Constitutionsformel des

¹⁾ Japp, Chem. Soc. 1886, 1, 843 und Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 335.

Körpers $C_{28}H_{17}NO$ zur Gewissheit. Wir bezeichnen ihn gemäss diesem Symbol



als Phenanthroxazin. Die von uns beobachtete Wirkung des Ammoniakgases, der Gleichung:

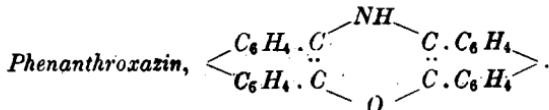


entsprechend — hat viele bekannte Analogien.

Einige, freilich nicht hinreichend varierte Versuche zur Darstellung von Retenoxazin aus Retenchinon und Phenylhydrazin hatten nicht den aus Analogiegründen zu erwartenden Erfolg; immerhin lehrten sie das bisher nicht erhaltene Retenchinonmonophenylhydrazen kennen.

Experimenteller Theil.

Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin



Die in der Ueberschrift genannten Körper wirken, ohne Lösungsmittel und in nicht zu geringer Menge zusammengebracht, mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein; wir schwächten die Reaction dadurch ab, dass wir das Phenanthrenchinon (10 g) in einigen Cubikcentimetern Aether suspendirten und das Phenylhydrazin (15 g) mit der ein- bis zwei-fachen Menge desselben Verdünnungsmittels vermischt, tropfenweise unter Wasserkühlung hinzufügten. Schon sehr bald beginnt lebhafte Stickstoffentwickelung und Entbindung von Ammoniak; das Chinon geht allmählich bis auf ganz geringe Mengen in Lösung. Hat die unter andauernder Gas- und Ammoniak-Bildung sich fortsetzende Reaction nachgelassen, so destillirt man den Aether auf dem Wasserbade ab; mit ihm gehen beträchtliche Mengen Benzol über, durch fractionirte Destillation leicht rein isolirbar. Es wurde in Form von Nitrobenzol (bezw. Anilin) und *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 89–90°) identifiziert.

Wenn der Aetherrückstand, eine klare, dunkelbraune Lösung, noch 12–15 Stdn. im Oelbad am Steigrohr erhitzt wird, erstarrt er

fast völlig. Im Kühler, aus welchem viel Ammoniak entweicht, condensirt sich Wasser und Benzol; von Letzterem liessen sich etwa 5 ccm in reinem Zustand herausfractioniren (Sdp. 79.5—80°).

Der Kolbeninhalt wurde mit 20 ccm siedendem Alkohol verrieben, in der Hitze abfiltrirt und dann in der gleichen Weise noch 2—3 Mal mit je 10 ccm Alkohol ausgelaugt. Der Rückstand — ein braunrothes Krystallpulver im Gewicht von etwa 6 g — ist durch Krystallisation aus kochendem Nitrobenzol oder grossen Mengen siedenden Xylols (noch besser Cumols) leicht zu reinigen; noch empfehlenswerther ist siedendes Naphtalin als Krystallisiermittel; der erstarre Kohlenwasserstoff wird nach dem Erkalten mittels Aether weggelöst.

Phenanthroxazin bildet feine, intensiv bronzeglänzende Nadelchen von metallischem grünem Oberflächenschimmer, welche (im Salpeterbad) bei 350—355° schmelzen (uncorr.) und höher erhitzt — nur zum kleinen Theil unzersetzt — als ein prächtiger Regen rothbrauner Krystalschüppchen sublimiren. Die grünen Krystalle bilden zerrieben ein rothbraunes Pulver. Kaum löslich in den üblichen Solventien; am reichlichsten, aber immerhin noch schwer, wird es von Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, viel weniger von Xylo, Cumol und Benzoësäureäthylester aufgenommen; alle diese Medien scheiden beim Erkalten nur geringe Mengen der gelösten Substanz wieder aus.

Phenanthroxazin verhält sich gegen Alkalien und Säuren indifferent; concentrirte Schwefelsäure löst es (etwas schwierig) mit violetter, beim Verreiben mit einem Bichromatkristallchen in Blau, dann schmutziges Grünbraun umschlagender Farbe. Concentrirteste rauchende Salpetersäure ($D = 1.52$) nimmt Phenanthroxazinstäubchen mit tief violettrother, fuchsinähnlicher Farbe auf; vorsichtiges Hinzufügen von Wasser bewirkt Uebergang in Grünblau, mehr Wasser die Abscheidung grünblauer Flocken von kupferrotem Oberflächenglanz (Nitroderivat?); bei Verwendung grösserer Substanzmengen ist die Farbe der salpetersauren Lösung tief violett.

0.1532 g Sbst.: 0.4888 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.0941 g Sbst.: 3.6 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1240 g Sbst.: 0.3989 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 6.8 ccm N (19.5°, 726 mm).

C₂₈H₁₇NO. Ber. C 87.42, H 4.44, N 3.66.

Gef. » 87.02, 87.72, » 4.42, 4.63, » 4.10, 3.88.

Kochendes Essigsäureanhydrid ist selbst im Verlauf mehrerer Stunden ohne Wirkung auf Phenanthroxazin; fügt man aber Chlorzink hinzu, so färbt sich die Suspension violett und nach wenigen Minuten Kochens scheidet sich beim Eingießen in Wasser ein braunes Pulver ab, das durch fractionirten Zusatz von Petroläther zur benzoischen Lösung gereinigt wird. Krystallisiert man die reinsten Ausscheidungen aus kochendem Amylalkohol um, so erhält man feine,

gelblich-weiße Nadeln eines Acetyl derivate, die in Aether, Petroläther und Ligroin sehr wenig, leicht in Benzol und Aceton und ziemlich leicht in heißem Amylalkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei etwa 330°. Derselbe Körper bildet sich, wenn man die Cumollösung des Phenanthroxazins nach Zusatz von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und den Rückstand, wie oben angegeben, reinigt. Längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift zu Phenanthroxazin.

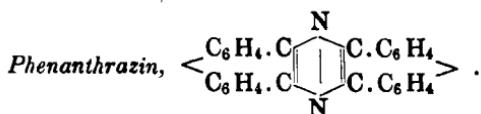
Die alkoholischen Auskochungen des rohen Phenanthroxazins (s. oben) scheiden, in angesäuertes Wasser gegossen, graugrüne Flocken ab, welche — an sich nicht krystallisirbar — mit überhitztem Dampf destillirt wurden. Anfangs gingen schwach gelbliche Blättchen über, welche, zweimal aus heißem Alkohol umgelöst, silberweiss waren, süßlich rochen, constant bei 70° schmolzen und sich auch im Uebrigen als reines Diphenyl erwiesen. Später sublimirten bei einer Badtemperatur von 160—180° gelbliche Krystalle; mit Aether (in welchem sie sich schwer lösen) gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, erschienen sie als feine, fast weisse, bei 278° schmelzende und theilweise im Schmelzröhren sublimirende Nadeln; leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol löslich; fast unzersetzt sublimirend und in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich. Der Stickstoffgehalt der Substanz und das Analysenresultat:

0.0886 g Sbst.: 0.2615 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C = 80.49. H = 4.64

schliessen die zunächst vermutete Identität mit Tetraphenylbenzol aus. Das Reactionsproduct, das wir aus Substanzmangel nicht näher untersuchen konnten, erinnert in mancher Beziehung an Sommaruga's »Diphenanthrenoxytriumid« C₂₈H₁₉N₃O¹), welches 81.35 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff enthält.

Phenanthroxazin und Ammoniak.



Man leitet in eine gesättigte Lösung von Phenanthroxazin in 100 g Nitrobeazol bei 130—140° trocknes Ammoniakgas ein; die anfangs dunkelgrüne Lösung wird allmählich hellbraun und im Ableitungsrohr verdichtet sich Wasser. Filtrirt man die heiße Lösung nach zwei Stunden, so hinterbleibt ein brauner oder braunvioletter Rückstand A (0.2 g), während sich aus der erkaltenden Lösung ein orangegegelbes Krystallpulver B (0.12 g) abscheidet. Letzteres ist fast

¹⁾ Wiener Monatshefte 1, 149.

reines und nach ein- oder zwei-maligem Umkristallisiren aus siedendem Cumol analysenreines Phenanthrazin, identisch mit dem von Sommaruga als »Diphenanthrenazotid« bezeichneten und von verschiedenen Forschern aus Phenanthrenchinon und Ammoniak dargestellten Körper $C_{28}H_{16}N_2$ ¹). Concentrirt Schwersäure löst im ersten Moment orangeroth, dann blau; rauchende Salpetersäure erst orange, dann gelb. Phenanthrazin schmilzt bei $440-441^\circ$ und löst sich in heissem Cumol mit blauvioletter Fluorescenz. Wir identifizierten unser Präparat — schwach grünlich strohgelbe, glitzernde, flache Nadeln (aus Cumol) — durch directen Vergleich mit einem nach Leuckart aus Phenanthrenchinon und Ammoniumformiat hergestellten und analysirten es:

0.0904 g Sbst.: 0.2919 g CO_2 , 0.0384 g H_2O . — 0.2070 g Sbst.: 0.6685 g CO_2 , 0.0774 g H_2O . — 0.0841 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{28}H_{16}N_2$. Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.37.

Gef. • 88.07, 88.08, • 4.72, 4.16, • 7.39.

Es ist wahrscheinlich, dass Phenanthrazin auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon entsteht, besonders wenn dieselbe längere Zeit andauert.

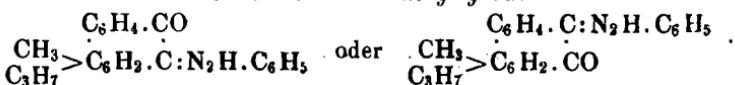
Der oben erwähnte Rückstand A enthält Phenanthrazin und unverändertes Phenanthroxazin; beim Sublimiren wird Letzteres grösstentheils zersetzt, während das Phenanthrazin sich in Form federleichter Krystalschüppchen in fast reinem Zustand verdichtet. Geringe Mengen desselben finden sich auch in den ursprünglichen Nitrobenzolmutterlaugen vor.

Phenanthrenhydrochinon und Ammoniak.

Phenanthroxazin und Phenanthrazin.

In eine auf $120-130^\circ$ erhitzte Cumollösung von 1.5 g Phenanthrenhydrochinon wurde trocknes Ammoniak eingeleitet und das sich alsbald abscheidende braunschwarze Krystallpulver nach 10 Minuten abgesaugt (I. 0.8—0.9 g); nach weiterem einstündigem Durchleiten von Ammoniak krystallisiert aus der heiss filtrirten Flüssigkeit ein gelbbraunes feines Pulver (II. höchstens 0.1 g); im Ableitungsrohr condensiert sich Wasser. I besteht ganz überwiegend aus Phenanthroxazin, II hauptsächlich aus Phenanthrazin. Ersteres bleibt in reinem Zustand zurück, wenn I einige Male mit wenig Nitrobenzol ausgekocht wird; es wurde durch den Schmelzpunkt und alle übrigen, oben angegebenen Eigenschaften identifiziert. Aus II lässt sich reines Phenanthrazin am einfachsten durch Sublimation erhalten.

¹) Graebe, diese Berichte 7, 785 [1874]; Zincke, ibid 12, 1643 [1879]; Anschütz und Schultz, Ann. d. Chem. 196, 54; Sommaruga, Wiener Monatshefte I, 159; Japp, Journ. Chem. Soc. 1886, 1, 843; Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 335.

Retenchinon und Phenylhydrazin.

1 g in wenig Aether suspendirtes Retenchinon wurde auf einmal mit 1 g Phenylhydrazin versetzt. Das Chinon löst sich beim Umschütteln bald unter Gas- und Ammoniak-Entwickelung auf. Wenn die Reaction nachgelassen hat, wird der Aether entfernt und der Rückstand eine Stunde auf 130—140° erhitzt, wobei weitere Ammoniakabspaltung, sowie Bildung von Wasser und Benzol zu beobachten ist; das Benzol wurde als *m*-Dinitroderivat (Schmp. 90°) identifizirt. Das braune, etwas schmierige Reactionsproduct wird mit einigen ccm Alkohol aufgekocht, abgesaugt (0.3—0.5 g) und aus kochendem Ligroin oder einem Gemisch gleicher Theile Benzol und Alkohol umkristallisiert.

Haarfeine, leuchtend orangerotbe, stark verfälzte Nadeln von schwachem Metallschimmer (aus Ligroin). Schmp. 159.5—160.5°. Leicht löslich in kochendem Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether, spielend in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1681 g Sbst.: 0.4998 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 725 mm). — 0.201 g Sbst.: 15.3 ccm N (25°, 724 mm).

C₂₄H₂₂N₂O. Ber. C 81.36, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 81.09, » 6.29, » 8.10, 8.06.

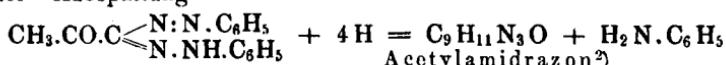
Wir haben uns vergeblich bemüht, neben dem Hydrazon das auf Grund der Ammoniak- und Benzol-Bildung erwartete »Retenoxazin« aufzufinden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

82. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Ueber das Acetyl-amidrazen.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unter diesem Namen ist vor längerer Zeit von Bamberger und Lorenzen¹⁾ ein aus Formazylmethylketon als Product »normaler« Azospaltung



zugleich mit Anilin entstehendes, basisches Reductionsproduct be-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3541 [1892] und bes. Bamberger u. de Gruyter, diese Berichte 26, 2783 [1893] und Jagersbacher, diese Berichte 28, 1283 [1895].

²⁾ Pinner, welcher die Körperklasse, zu der das Acetylamidrazen gehört, entdeckt hat, nennt sie »Hydrazidine«, vgl. diese Berichte 27, 3273 [1894] und 28, 1283 [1895].