

0.2476 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N_3Cl$. Ber. Cl 12.63. Gef. Cl 12.63.

Das Pikrat bildet gelbrothe Nadelchen, in Aether und Benzol unlöslich, löslich in Anilin und Nitrobenzol.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Genf. Universitätslaboratorium.

467. A. Werner: Untersuchungen in der Phenanthrenreihe.

Antwort an Hrn. Julius Schmidt.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

In einer Reihe von Publicationen hat Hr. Julius Schmidt¹⁾ die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, die sich mit dem Phenanthrenchinon und seinen Derivaten beschäftigen. Durchliest man die Schmidt'schen Publicationen, so erkennt man sehr bald, dass der Verfasser davon überzeugt ist, wie wichtig es war, dass sich endlich ein genauer Arbeiter dieses Gebietes der Phenanthrenchemie bemächtigte. Hr. J. Schmidt zeigt dies, indem er durch möglichst häufige Gegenüberstellung sogenannter Irrthümer in den Arbeiten früherer Forscher und der exacten Resultate seiner eigenen, den durch diese erzielten Fortschritt ins richtige Licht zu stellen sucht. Ein ganz besonderes Augenmerk hat Hr. J. Schmidt dabei den Schmelzpunktsangaben früherer Forscher gewidmet, von denen auch nicht eine vor seinen eingehenden Untersuchungen die exacte Probe bestehen konnte.

Da ich nun leider mit meinen Mitarbeitern einen Theil des experimentellen Materials geliefert habe, welches Hr. J. Schmidt berichtigen musste, so sah ich mich verauasst, unsere betreffenden Angaben nachzuprüfen, weil ich befürchten musste, dass durch die von Hrn. J. Schmidt an ziemlich Nebensächlichem geübte Kritik das Vertrauen in die Resultate unserer, z. Th. langwierigen Untersuchungen in der Phenanthrenreihe gefährdet werden könnte.

Ueber die Art, wie Hr. Schmidt in seinen Kritiken verfährt, wird das Folgende zur Genüge orientiren.

Um dieser Kritik aber vollkommen gerecht zu werden, sei einleitend darauf hingewiesen, dass, entgegen meiner vorläufigen und

¹⁾ Diese Berichte 33, 8251 [1900]; 34, 1461 und 3531 [1901]; 35, 3117 und 3129 [1903]; 36, 3726—3752 [1904].

folgendermaassen zusammengefassten Ansicht über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthrylamin:

»Von allgemeinem Interesse dürfte noch sein, dass es nicht gelingen wollte, die Aminophenanthrene zu diazotiren. Salpetrige Säure greift die Base zwar an, doch scheint die Wirkung in anderer Richtung zu verlaufen«, die von J. Schmidt mit folgenden Worten betonte Diazotirbarkeit dieser Basen:

»Ich hebe hervor, dass die Diazotirung des 3-Amidophenanthren ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen war und stelle dem die Bemerkung von Werner und Kunz gegenüber«, anscheinend zutrifft. Die abweichenden Eigenschaften der Diazoverbindung, wie ihre intensiv gelbe Farbe und leichte Ausfällbarkeit aus wässriger Lösung, liessen mich auf irgend eine andere Verbindung schliessen. Da sich aber Hr. Jul. Schmidt die eingehende Untersuchung dieser Verbindung kategorisch vorbehalten hat, so habe ich vorläufig darauf verzichtet, mich mit ihr näher zu beschäftigen.

Ganz anders gestaltet sich die Sachlage bei den anderen kritischen Auslassungen J. Schmidt's, zu deren Betrachtung wir nun übergehen wollen.

1. Seite 3118, Zeile 16, schreibt J. Schmidt »die Angabe von Schwabacher und Werner über den Schmp. des 3-Nitrophenanthrenchinons ist nicht ganz genau« und schliesst auf Seite 3119 in einer Fussnote noch an: »Die Angabe von Schwabacher und Werner (F. = 275°) ist insbesondere deshalb ungenau, weil sie nicht die That-sache enthält, dass die Verbindung unter Zersetzung schmilzt«. Als Schmelzpunkt hatten wir 275° beobachtet, während J. Schmidt 279—280° angiebt.

Wir haben diese Schmelzpunktsbestimmungen in der verschiedensten Weise mit Präparaten variiert, die nach meiner Ansicht rein sind, und festgestellt, dass irgend ein Unterschied beim Schmelzen des 3-Nitrophenanthrenchinons, in Bezug auf die anderen Nitrophenanthrenchinone, nicht besteht. Alle diese Verbindungen bräunen sich oberhalb 200°, und auch beim 3-Nitrophenanthrenchinon kann von einer besonderen Zersetzung nichts bemerkt werden. Was die Höhe des Schmelzpunktes betrifft, so kann man diesen durch Vorwärmen des Paraffinbades bis auf 269° oder durch sehr rasches Erhitzen sogar auf 267° herunterdrücken. Beim langsamen Erhitzen konnten wir ihn höchstens auf 276° steigern. Damit will ich nicht sagen, dass man nicht auch einmal 279—280°, wie Schmidt, finden kann, aber dass dies ein Kriterium besonderer Reinheit der Substanz oder ein Beweis sei, dass wir unrichtig beobachtet hätten, wird niemand, der Schmelzpunktsbestimmungen bei diesen hohen Temperaturen ausgeführt, im Ernst behaupten wollen.

2. Recht merkwürdig ist folgende Bemerkung von J. Schmidt¹⁾ über den Schmelzpunkt des 2,7-Dinitrophenanthrenchinons:

»Alle hiervon abweichenden Schmelzpunktsangaben, die sich in der Literatur finden (es geben an: Kehrmann und Kikine 279°, Schultz, Strassburger 290°, Anschütz 294°, Werner 301—303°) sind unrichtig und auf die Untersuchung unreiner Präparate zurückzuführen.«

Durch diese Ausdrucksweise wird jedermann glauben, Werner habe auch da²⁾ wieder einen falschen Schmelzpunkt angegeben. Vergleicht man aber den von mir gefundenen Schmelzpunkt mit dem allein richtigen von J. Schmidt, so ergibt sich überraschender Weise, dass J. Schmidt 301—303° festgestellt hat, also genau dieselbe Zahl, wie ich.

3. Eine von C. Graebe gemachte Angabe, der Schmelzpunkt des Hydrophenanthrenchinons lasse sich nicht bestimmen, weil es sich beim Erhitzen zersetzt, ist von J. Schmidt³⁾ in folgender Weise berichtigt worden:

»Von den Eigenschaften des so erhaltenen Hydrophenanthrenchinons haben wir hervor, dass es unter ganz schwachem Sintern von 130° ab scharf bei 147—148° schmilzt. Die in den Lehr- und Hand-Büchern sich findende Angabe, dass 9,10-Dioxophenanthren zeige keinen Schmelzpunkt, sondern zerstesse sich beim Erhitzen allmählich, ist unrichtig und jedenfalls auf die Untersuchung unreiner Präparate zurückzuführen.«

Dieser Ansicht J. Schmidt's wird man nach Durchlesen der sorgfältigen Arbeit von Graebe kaum zustimmen, und deshalb wird man auch die Aufnahme dieser Angabe durch meinen Schüler M. Kunz, die J. Schmidt⁴⁾ in einer Fussnote folgendermaassen rügt: »Auch die Monographie von Kunz: »Untersuchungen über Phenanthrene« enthält S. 36 diese falsche Angabe«, etwas milder beurtheilen.

Die im Folgenden nun zu besprechenden sogenannten Berichtigungen beziehen sich nicht mehr auf Schmelzpunkte, sondern auf die Darstellung einiger Phenanthrenchinonderivate.

4. J. Schmidt⁵⁾ schreibt zunächst bezüglich der Mononitrophenanthrenchinone:

»Das Eine von beiden, vom Schmp. 257--258°, ist das von Anschütz zuerst beschriebene 2-Nitroproduct. Die von Anschütz, sowie von Werner, Löwenstein und Schwabacher gegebenen Vorschriften sind für die Gewinnung grösserer Mengen dieser Verbindungen nicht vortheilhaft, und es war deshalb nothwendig, ein neues Darstellungsverfahren auszuarbeiten.«

¹⁾ Diese Berichte 35, 3118 Zeile 16, [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 3727 Zeile 17, [1908].

³⁾ Diese Berichte 35, 3124—3125 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3125 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 3728 und 3730 [1904].

Ferner:

»Vor kurzem haben sodann Werner, B. Löwenstein und H. Schwabacher die Verbindung dargestellt, durch 20 Minuten langes Kochen von 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm Salpetersäure (1.4). Wir haben gefunden, dass auch bei diesem Nitrirungsverfahren ein Gemisch von viel Dinitro- und wenig Mononitro-Phenanthrenchinon entsteht, aus dem durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig vollkommen reines 2-Nitrophenanthrenchinon nur schwierig und in geringer Menge isolirt werden kann. Die Angabe von Löwenstein »es resultirt fast quantitativ 2-Mononitrophenanthrenchinon«, sowie die von Hrn. Schwabacher »man erhält es in einer Ausbeute von 65 pCt« treffen nicht zu«.

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass Hr. J. Schmidt in seinem Eifer, die Angabe Anderer zu berichtigten, natürlich nicht die definitive und allein massgebende Fassung der Resultate, wie ich sie in den Annalen¹⁾ mit den Worten: »Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt.« gegeben, als Grundlage seiner Kritik gewählt hat, sondern die Angabe aus den Dissertationen meiner zwei Schüler, von denen die von Löwenstein durch die spätere von Schwabacher, auch wenn man solche Angaben in Dissertationen als officielle Publicationen betrachten wollte, was ich für unzulässig erachte, schon corrigirt war. Dies zur allgemeinen Sachlage; nun zur speciellen Betrachtung der Kritik. Ich war natürlich sehr überrascht, dass das 2-Mononitrophenanthrenchinon, das wir bei unseren Untersuchungen zu Hunderten von Grammen verwendet hatten, nach unserer Methode in so schlechter Ausbeute erhalten werden sollte. Ich habe deshalb die Versuche nochmals ausgeführt und mich dabei überzeugt, dass die Hh. J. Schmidt und A. Kämpf unsere Versuche entweder überhaupt niemals wiederholt, oder aber dann nach einer anderen als der von uns angegebenen Vorschrift gearbeitet haben. Alles, was sie behaupten, ist unrichtig. Vom Dinitrophenanthrenchinon, das in grosser Menge neben wenig Mononitrophenanthrenchinon in unserem Product enthalten sein soll, entstehen kaum Spuren, ja man kann Phenanthrenchinon mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 noch viel länger als 20 Minuten kochen, ohne dass erhebliche Mengen des Dinitrokörpers nachzuweisen wären. Aus dem nach unserer Methode gewonnenen Product erhält man durch einmaliges Umkristallisiren aus Eisessig reines 2-Nitrophenanthrenchinon. Ich habe in einem Fall 62 pCt., in einem anderen 60 pCt. an reinem Product erhalten, sodass die von mir gemachte Angabe über die Ausbeute kaum als unrichtig bezeichnet werden kann. Ich halte also meine Angaben vollkommen aufrecht.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3728 und 3730 [1904].

5. Auch in Bezug auf das 2.7-Dioxyphenanthrenchinon sieht sich J. Schmidt veranlasst, Angaben aus der Dissertation meines Schülers Schwabacher in folgender Weise zu besprechen¹⁾:

»Neuere diesbezügliche Angaben hat A. Werner's Schüler Hermann Schwabacher in seiner Dissertation, Zürich 1901, 26–28, gemacht. Dieselben sind sehr dürftig und der Hauptsache nach falsch«. Ferner²⁾: »H. Schwabacher schreibt über dieses Diacetyl derivat, das Product wurde aus Eisessig umkrystallisiert, und ich erhielt kleine gelbe Nadeln, über 300° schmelzend«. Da er ausserdem sein vermeintliches Dioxyphenanthrenchinon, das sich in Alkali mit brauner Farbe löst, garnicht gereinigt und weder von ihm noch von dem Diacetyl derivat Analysen ausgeführt hat, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass er diese Verbindung überhaupt nicht in Händen hatte. Die Substanzen, die er mit diesem Namen belegte, bestanden vorwiegend aus anderen Zersetzungsp producten der verkochten Diazoniumverbindung«.

Wie schon daraus hervorgeht, dass keine Analysen ausgeführt wurden, handelt es sich um eine vorläufige Notiz in der Dissertation von Schwabacher, und die betreffenden Beobachtungen wurden deshalb auch in meiner Publication in den Annalen noch nicht mitgetheilt. Ich brauchte also darauf nicht einzugehen; aber auch hier lässt sich wieder zeigen, wie Hr. J. Schmidt Kritik übt. Ich habe das Dioxyphenanthrenchinon noch einmal dargestellt und muss gestehen, dass ich längere Zeit gebraucht habe, bis ich die saftgrüne Lösung, die die HH. J. Schmidt und A. Kämpf beobachteten, erhalten konnte. Sie sagen: »In Kali- und Natron-Lauge löst es sich mit saftgrüner Farbe«, während ich immer die braune bis gelbbraune Lösung erhielt, die mir schon von früher her wohlbekannt war. Zum Schluss stellte sich heraus, dass Hr. Schwabacher mindestens ebenso recht hat, als die HH. J. Schmidt und A. Kämpf, denn in verdünnter Natronlauge löst sich das 2.7-Dioxyphenanthrenchinon mit gelbgrüner (saftgrüner?) und in etwas concentrirter Natronlauge mit intensiv gelbbrauner Farbe. Merkwürdig ist dabei nur, dass die HH. J. Schmidt und A. Kämpf nicht auch einmal etwas concentrirte Natronlauge zur Lösung des 2.7-Dioxyphenanthrenchinons verwendet und in Folge dessen die gelbbraune Lösungsfarbe vollständig übersehen haben.

Was nun den Vorwurf betrifft, Schwabacher habe sein Dioxyphenanthrenchinon nicht gereinigt, so ist er ebenso haltlos, wie die übrige Kritik. Er hat natürlich sein Dioxyphenanthrenchinon in Alkalilauge gelöst und durch Wiederausfällen aus der filtrirten Lösung zurückgewonnen, da er im besonderen die Frage zu beantworten

¹⁾ Ann. d. Chem. 321, 337 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 8739 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3742 [1903].

suchte, ob durch Einwirkung von Alkali ein aus 2-Oxyphenanthrenchinon gebildetes, gelbes Product auch hier entstehe. Aber selbst wenn er dies nicht gethan hätte, so würde er doch mit einem kaum weniger reinem Product gearbeitet haben, denn ich habe mich überzeugt, dass das beim Verkochen einer Diazolösung des 2,6-Diamidophenanthrenchinons entstehende Product in Alkalilauge vollkommen löslich ist und deshalb durch Auflösen in Alkali und Wiederausfällen eine Reinigung kaum erzielt wird. Und in anderer Weise haben auch die HH. J. Schmidt und A. Kämpf ihr Dioxyphenanthrenchinon nicht gereinigt, wenn sie dem Nachwaschen mit heissem Wasser nicht diese grosse Rolle zusprechen wollen. Da ist doch wohl die von Schwabacher mit einem Rest seiner Substanz durchgeföhrte Sublimation ein weit besserer Reinigungsprocess!

Das von Schwabacher¹⁾ beschriebene, hochschmelzende Acetylirungsproduct habe ich bis jetzt nicht wieder erhalten können, und es ist deshalb möglich, dass da eine fehlerhafte Beobachtung vorliegt. Sollte sich dies bestätigen, so wäre dies das Einzige was von der von J. Schmidt geübten Kritik übrig bleiben würde. Und das ist so herzlich wenig, dass ich mich auf Grund meiner Nachprüfungen berechtigt glaube, Hrn. J. Schmidt den Rath zu geben, in Zukunft mit seiner Kritik etwas vorsichtiger zu sein.

Bei den oben mitgetheilten Nachprüfungen unterstützte mich Hr. H. Bleier, dem ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, Universitätslaboratorium 1901.

**468. Franz Sachs und Ludwig Sachs: Das Verhalten
tertiärer Amine gegen magnesium-organische Verbindungen.**
[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. Juli 1904.)

Im vorigen Jahre hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Paul Ehrlich²⁾ gezeigt, dass das Bromatom im *p*-Bromdimethyl-anilin mit Magnesium in Reaction treten kann, wenn auch nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das im Brombenzol oder im Bromanisol; doch kann man mit Hülfe des entstandenen Brommagnesiumdimethyl-anilins eine Reihe schöner Farbenreactionen ausführen. In Ausschluss an diese Arbeit sollten, wie damals bereits angekündigt wurde, auch Bromderivate anderer tertiärer Amine, insbesondere Brompyridine und

¹⁾ Ueber Phenantrolchinone. Dissertation, Zürich 1901, S. 28—29.

²⁾ Diese Berichte 36, 4296 [1903].