

Acrolein und Wasser kontinuierlich übergehen läßt, das sonst mitgehende Glycerin aber solange in das Kochgefäß zurückzwingt, bis es die gewünschte Zersetzung erlitten hat.

Der gesetzlich geschützte Apparat ist bei der Firma Franz Hugershoff in Leipzig erhältlich.

64. Julius Schmidt und Hermann Lumpp: Umwandlung des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens in weitere Phenanthren-derivate.

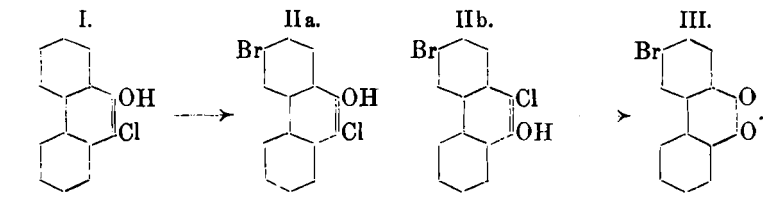
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXVI. Mitteilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 26. Januar 1910.)

Das 9-Chlor-10-oxy-phenanthren (I), welches sich aus dem 9.9-Dichlor-10-phenanthron, dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon, leicht gewinnen läßt, hat sich als wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung des 3-Nitro-phenanthrenchinons erwiesen ²⁾. Auch für die Gewinnung weiterer Phenanthrenderivate ist es, wie die Fortsetzung unserer Studien gelehrt hat, mit Vorteil zu verwenden.

Wir gelangten durch Einwirkung von Brom auf 9-Chlor-10-oxy-phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur glatt zum 3-Brom-9.10-chloroxy-phenanthren (IIa oder IIb).

Die Konstitution für diese Verbindung ließ sich dadurch beweisen, daß sie bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung 3-Bromphenanthrenchinon (III) liefert; letzteres ist früher von J. Schmidt und G. Ladner ³⁾ erhalten und zur *p*-Brombenzoesäure abgebaut worden, woraus sich die 3-Stellung des Broms mit Sicherheit ergab.



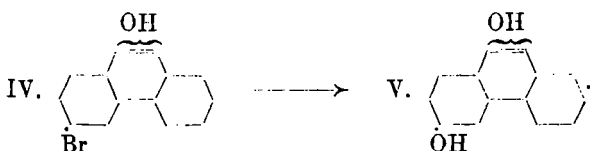
¹⁾ Die 25 früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **83**, 3251 [1900]; **84**, 1461, 3531 [1901]; **85**, 3117, 3129 [1902]; **86**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **87**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **88**, 3733, 3737 [1905]; **89**, 3891 [1906]; **40**, 2454, 4240, 4560 [1907]; **41**, 3679, 3696, 4215 [1908].

²⁾ J. Schmidt und H. Lumpp, diese Berichte **41**, 4215 [1908].

³⁾ J. Schmidt und G. Ladner, diese Berichte **87**, 3571 [1905].

Schmidt und Ladner erhielten das 3-Bromphenanthrenchinon durch Oxydation des 3.9(10)-Dibromphenanthrens vom Schmp. 146°, welches bei der Bromierung des Phenanthrens in siedender Chloroformlösung in geringer Menge auftritt.

Man kann also mit Hilfe dieser Reaktion das 3-Bromphenanthrenchinon nur sehr schwer und keineswegs in großen Mengen gewinnen, dahingegen eignet sich die eben geschilderte Bildungsweise sehr wohl als Darstellungsmethode für dasselbe. Wir haben deshalb das 3-Bromphenanthrenchinon genauer charakterisiert, als es bisher der Fall gewesen ist. Unterwirft man das 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren (IIa oder IIb) der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure bei der Siedetemperatur der letzteren, so findet glatter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff statt und man gelangt zu 3-Brom-9(10)-monoxyphenanthren (IV).



In ihm steht, wie schon aus der Bildungsweise ohne weiteres folgt, die Hydroxylgruppe in der Brücke des Phenanthrenkerns. Es ließ sich das auch übrigens dadurch beweisen, daß die Verbindung bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 3-Bromphenanthrenchinon liefert.

Eine Entscheidung, ob die Hydroxylgruppe die 9- oder 10-Stellung einnimmt, konnte nicht getroffen werden. Es ist also unentschieden, ob in der Verbindung das 3-Brom-9-oxy- oder 3-Brom-10-oxyphenanthren vorliegt, und wir bringen das in Kürze dadurch zum Ausdruck, daß wir sie in der Folge als 3-Brom-9(10)-monoxyphenanthren bezeichnen.

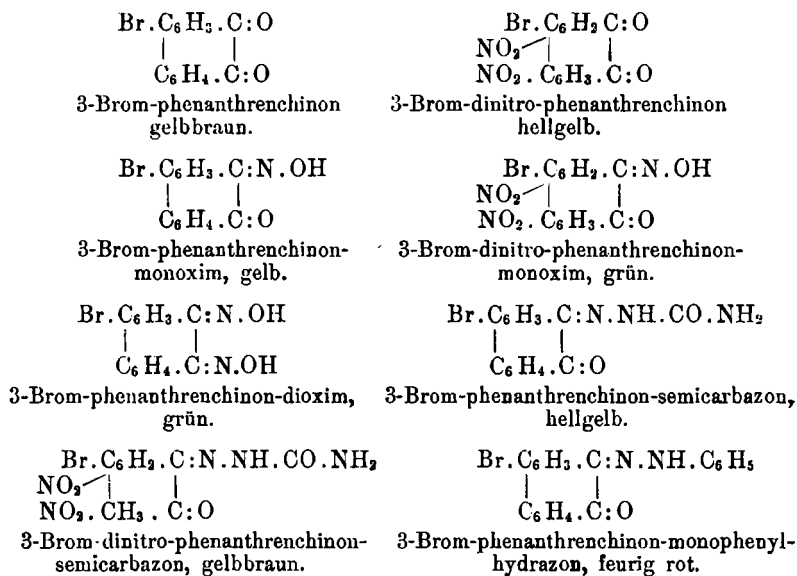
Von den Eigenschaften der Verbindung ist schon hier hervorzuheben, daß sie nicht mehr so empfindlich gegen Sauerstoff ist wie das 9-Oxyphenanthren. Während sich letzteres nämlich im feuchten Zustand außerordentlich leicht oxydiert, so daß es Schwierigkeiten bereitet, die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, erfordert die Behandlung der ersteren keinerlei Vorsichtsmaßregeln gegen den Einfluß der Luft. Sie läßt sich also gut für weitere synthetische Versuche verwenden.

Das bemerkenswerteste Resultat, das wir in dieser Richtung erzielt haben, ist die Überführung des 3-Brom-9(10)-oxyphenanthrens in das 3.9(10)-Dioxyphenanthren (V). Sie vollzieht sich beim

Schmelzen mit Ätzkali bei 340°. Die letztere Verbindung verdient deshalb Interesse, weil sie ein Stellungsisomeres ist vom Morphol oder 3,4-Dioxyphenanthren, dem bekannten Abbauprodukt des Morphins.

Von den Versuchen, welche wir mit dem 3-Bromphenanthrenchinon ausführten, mögen zunächst diejenigen erwähnt werden, die Beiträge ergeben zu den Beziehungen, welche zwischen Konstitution und Körperfarbe in der Phenanthren-Reihe herrschen. Derartige Beiträge sind schon früher von J. Schmidt und J. Söll¹⁾, sowie von J. Schmidt und Mezger²⁾ geliefert worden.

Es ist nämlich:



Man erkennt also bei beiden Reihen von Verbindungen, daß mit Umwandlung der Ketondoppelbindung C:O in die Imindoppelbindung C:NH oder C:NR sowohl Aufhellung der Farbe (Monoxim, Semicarbazon) als auch Vertiefung derselben (Phenylhydrazon) verbunden sein kann. Bemerkenswert ist weiter, daß 3-Bromdinitrophenanthrenchinon heller gefärbt ist als 3-Bromphenanthrenchinon, während vorstehend angeführte Derivate des ersteren dunkler sind, als die entsprechenden Derivate des letzteren.

¹⁾ J. Schmidt und Söll, diese Berichte **40**, 2454, 4257 [1907]; **41**, 3689 [1908].

²⁾ J. Schmidt und Mezger, diese Berichte **40**, 4560 [1907].

Das 3-Bromphenanthrenchinon selbst kann in 2 verschiedenfarbigen Modifikationen erhalten werden, und es scheint, daß hier ein Fall von Chromoisomerie vorliegt.

Das im Vorhergehenden erwähnte 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon erhält man beim Kochen des 3-Bromphenanthrenchinons mit konzentrierter Salpetersäure.

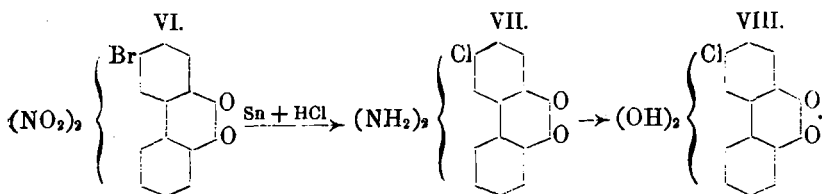
Die Konstitution für diese Verbindung (Formel VI) konnte bisher nicht ermittelt werden, und nur die Gesamterscheinungen, welche sich beim Studium seiner Umwandlungsprodukte ergaben, lieferten Anhaltspunkte dafür, daß die beiden Nitrogruppen vielleicht an den Stellen 4 und 5 des Phenanthren-Kerns haften.

Am einfachsten hätte sich das beweisen lassen durch Ersatz der drei Substituenten von 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon durch 3 Hydroxylgruppen und Vergleich des so entstandenen Trioxyphenanthrenchinons mit dem 3.4.5-Trioxyphenanthrenchinon, das von dem Morphenol¹⁾ aus früher erhalten worden ist.

Die im Nachfolgenden geschilderten Versuche wurden unternommen, um diese Absicht zu realisieren, scheiterten aber schließlich daran, daß, nachdem die beiden Nitrogruppen über die Amido- und Diazogruppen hinweg, in die Hydroxylgruppen umgewandelt waren, der Ersatz von Halogen in dem so erhaltenen Halogendioxyphenanthrenchinon nicht gelang.

Es wurde also, um den eben geschilderten Zweck zu erreichen, das 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon zunächst der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen.

Überraschenderweise trat dabei nicht nur Reduktion der Nitro- zu den Amidogruppen, sondern auch gleichzeitig Austausch des Broms gegen Chlor ein, so daß nach Oxydation des entstandenen Hydrochinons zum Chinon mittels Luftsauerstoff das 3-Chlor-diaminophenanthrenchinon VII resultierte.

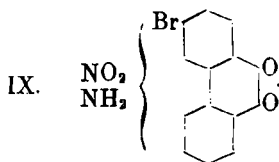


Das so erhaltene 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon wurde über die Diazoverbindung hinweg in 3-Chlor-dioxy-phenanthrenchinon VIII übergeführt.

¹⁾ Vongerichten und Dittmer, diese Berichte **39**, 1720 [1906].

In dieser Substanz versuchten wir dann zunächst durch Behandeln mit Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen das Chlor gegen die Amidogruppe auszutauschen, um diese alsdann durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Alle Versuche, welche diesen Austausch des Chlors gegen NH_2 zum Zweck hatten, ergaben jedoch negative Resultate. Die Beweglichkeit des Chlors scheint nicht, wie das sonst bei aromatischen Verbindungen der Fall ist, durch die Anwesenheit der beiden Hydroxylgruppen erhöht zu sein. Es war immer noch möglich, daß die Nitrogruppe auf die Beweglichkeit des Halogenatoms einen stärkeren Einfluß ausüben würde als die Amido- und Hydroxylgruppe, und deshalb wurde versucht, im 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon direkt das Brom durch die Amidogruppe zu ersetzen, durch Erhitzen der Verbindung mit Ammoniak.

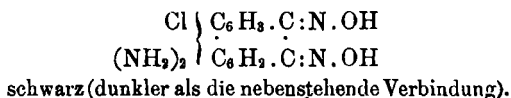
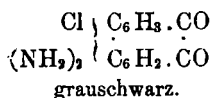
Die Reaktion nahm aber einen anderen Verlauf als erwartet wurde, insofern als beim Behandeln des 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinons mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen nicht das Brom, sondern eine Nitrogruppe durch den Ammoniakrest ersetzt wurde. Wir gelangten also auf diese Weise zum 3-Brom-nitro-amido-phenanthrenchinon IX.



Bei den Bemühungen, in dieser Verbindung die Stellung der NO_2 - und NH_2 -Gruppe zu ermitteln, begegneten wir den gleichen Schwierigkeiten wie beim 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon. Man gelangt durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wiederum zum 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon, das identisch ist mit der aus 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon erhaltenen Verbindung.

Gelegentlich der näheren Charakterisierung des 3-Chlor-diamido-phenanthrenchinons wurden wieder Beobachtungen gemacht, welche mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe hervorgehoben seien.

Es ist nämlich:



Es tritt hier bei der Umwandlung der beiden C:O- in die beiden C:N.OH- Gruppen nicht wie in Fällen, die früher von J. Schmidt

und seinen Mitarbeitern beobachtet wurden, Farbaufhellung, sondern Farbvertiefung ein.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 3-Brom-9.10-chlor-oxy-phenanthren aus dem 9.10-Chlor-oxy-phenanthren.

Die Einwirkung von Brom auf 9.10-Chloroxyphenanthren in Schwefelkohlenstofflösung führt sowohl bei gewöhnlicher als auch bei höherer Temperatur zu 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren. Zur Darstellung wählt man am zweckmäßigsten die Bromierung bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung des Sonnenlichtes.

Je 20 g 9-Chlor-10-oxyphenanthren werden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und 10 ccm Brom auf einmal unter kräftigem Umschütteln des Kolbens hinzugegeben. Der Kolben wird, mit einem nicht ganz dicht sitzenden Kork verschlossen, an einem sonnigen Ort 3–4 Tage stehen gelassen, so daß er von der Sonne direkt bestrahlt wird. Die Substitution gibt sich an der Bromwasserstoff-Entwicklung zu erkennen, die sogleich eintritt und ungefähr 3 Tage lang anhält. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Nachdem alsdann das überschüssige Brom durch Schütteln mit wäßriger, schwelliger Säure entfernt ist, wird von der braungelben Lösung der Schwefelkohlenstoff vollständig abdestilliert. Der hinterbleibende braune Rückstand wird in 750 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich zunächst eine geringe Menge 3-Bromphenanthrenchinon aus, die ihre Entstehung der Oxydation von 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren durch überschüssiges Brom verdankt und abfiltriert wird. Das Filtrat hiervon wird auf ca. 75 ccm eingeengt. Aus der so konzentrierten Lösung scheidet sich nunmehr beim Erkalten das 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren in hellbraunen Krystallen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist das Präparat rein.

Es bildet dann fast weiße Prismen und schmilzt bei 142°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht löslich. Auch in Alkalihydroxyden löst es sich mit schwach grüner Farbe auf. Durch Säuren wird es aus der Lösung wieder unverändert abgeschieden.

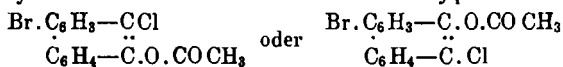
0.2200 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₁₅H₈OClBr. Ber. C 54.72, H 2.63.

Gef. » 54.79, » 2.66.

1) Der zurückgewonnene Schwefelkohlenstoff kann, nachdem er mit Natronlauge und dann mit Wasser geschüttelt wurde, ohne weiteres zu einer neuen Bromierung benutzt werden.

Acetylderivat des 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthrens,



1.5 g der Oxyverbindung werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Aus der durch Eindampfen konzentrierten, gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Acetylderivat aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in fast weißen Prismen vom Schmp. 158—159°.

0.1606 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₂BrCl. Ber. C 54.75, H 2.88.

Gef. » 54.68, » 2.99.

Benzoylderivat des 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthrens.

Man erhält es am besten nach der Schotten-Baumannschen Reaktion, indem man die Lösung von 1 g der Oxyverbindung in verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid (1.3 g) einige Zeit schüttelt. Nachdem der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, wird das ausgeschiedene Benzoylderivat in Äther aufgenommen und die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann gelbe Prismen, die bei 179—180° schmelzen.

0.1190 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₂₁H₁₃O₂BrCl. Ber. C 61.24, H 2.94.

Gef. » 61.19, » 2.82.

Überführung des 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthrens in 3-Brom-9(10)-monoxy-phenanthren (Formel IV, S. 424) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure.

20 g 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren werden in 500 ccm Eisessig gelöst. In die am Rückflußkühler siedende Lösung trägt man allmählich 30 g Zinkstaub ein, fügt alsdann 20 ccm Wasser zu und hält die Flüssigkeit sechs Stunden lang im lebhaften Sieden. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollkommen beendet. Man gießt die über dem Zinkstaub stehende Flüssigkeit in 1 l Wasser und wäscht den Zinkstaub gut mit heißem Wasser aus. Aus der verdünnten Essigsäurelösung fällt das Bromoxyphenanthren in weißen Flocken aus. Sie werden abfiltriert und zur Befreiung von geringen Mengen unverändert gebliebenen 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthrens noch einmal in 50 ccm Eisessig gelöst und mit ca. 2 g Zinkstaub reduziert. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung läßt man in etwa 300 ccm Wasser einfließen und sammelt das ausgeschiedene, nunmehr sehr reine Bromoxyphenanthren durch Filtration. Da die Verbindung, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 190° schmilzt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich ist, konnte sie nicht umkrystallisiert werden, und wir haben sie deshalb in Gestalt des Acetylderivats zur Analyse gebracht.

Man erhält das Acetylderivat, indem man 1 g 3-Brom-9(10)-oxyphenanthren mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Eisessig 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei die gelbe Lösung nach kurzer Zeit eine grüne Farbe annimmt. Man destilliert hierauf die Hauptmenge von Essigsäureanhydrid und Eisessig ab, versetzt die heiße Lösung mit 200 ccm Alkohol und erhitzt das Ganze nochmals 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Hierbei geht die grüne Farbe wieder in gelb zurück. Nunmehr engt man die gelbe Lösung auf ca. 30 ccm ein. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheidet sich das Acetylderivat in hellgelben Prismen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 135°.

0.2067 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₂Br. Ber. C 60.9, H 3.52.

Gef. » 60.7, » 3.51.

Darstellung des 3-Brom-phenanthrenchinons (Formel III, S. 423).

In der Oxydation des leicht zugänglichen 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthrens liegt eine Reaktion vor, nach welcher das 3-Brom-phenanthrenchinon leicht in größeren Quantitäten hergestellt werden kann. Nur muß dabei ein Überschuß von Chromsäure vermieden werden, weil sonst ein großer Teil des Ausgangsmaterials vollständig verbrennt. Man verfährt demnach folgendermaßen:

In die am Rückflußkühler siedende Lösung von 50 g 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren trägt man allmählich eine Lösung von 50 g Chromsäure ein. Nach jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels tritt lebhafte Reaktion ein, und es wird deshalb nach dem erstmaligen Zusatz von Chromsäure die Flamme entfernt und das Eintragen vom Oxydationsmittel derart reguliert, daß die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden bleibt. Gegen den Schluß der Reaktion beginnt Zersetzung einzutreten, die sich an der Entwicklung von Bromdämpfen zu erkennen gibt. Sowie man ihr Auftreten bemerkt, wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser eingegossen. Das sich ausscheidende Chinon (ca. 40 g) wird aus Eisessig umkrystallisiert.

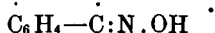
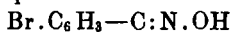
Merkwürdigerweise erhält man es dabei in gelben oder in rotbraunen Krystallen, die den gleichen Schmp. 268° aufweisen und sich chemisch vollkommen gleich verhalten. J. Schmidt und Ladner haben die Verbindung als gelbbraune, glänzende Nadeln vom Schmp. 268° beschrieben. Vielleicht liegen in diesen beiden Formen zwei Isomere vor, ähnlich den Chromoisomeren, wie sie Hantzsch¹⁾ in der

¹⁾ Hantzsch, Ztschr. f. angew. Chem. **20**, 1891, Fußnote 1 [1907]; diese Berichte **40**, 330 [1907]; **41**, 1171 [1908].

Neuzeit annimmt, und den beiden Formen von *o*-Chinonen, wie sie vor kurzem Willstätter und Müller¹⁾ beschrieben haben.

Das aus dem so erhaltenen 3-Bromphenanthrenchinon dargestellte Monoxim und Phenazin zeigten alle Eigenschaften, wie sie früher von J. Schmidt und Ladner angegeben worden sind. Wir haben zur weiteren Charakteristik das 3-Bromphenanthrenchinon noch in die nachfolgenden Derivate übergeführt.

3-Brom-phenanthrenchinon-dioxim,



Man bereitet diese Verbindung am besten nach der vor kurzem von J. Schmidt und J. Söll²⁾ ausgearbeiteten Methode durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf 3-Bromphenanthrenchinon bei Gegenwart von Bariumcarbonat.

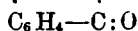
Eine alkoholische Suspension von 3-Bromphenanthrenchinon mit der 2½ Mol. entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der zur Abstumpfung der Salzsäure notwendigen Menge von aufgeschlämmtem Bariumcarbonat, wird am Rückflußkühler mehrere Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird heiß filtriert und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das 3-Bromphenanthrenchinon-dioxim aus und wird zur Reinigung noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Da es sich in Alkohol beträchtlich leichter löst als das Monoxim, so läßt sich eine eventuelle Beimischung von Monoxim durch wiederholtes Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol leicht entfernen.

Das reine 3-Bromphenanthrenchinon-dioxim bildet grüne Krystallwarzen und schmilzt bei 212° unter starker Gasentwicklung. Die grüne Farbe erscheint auffallend, wenn man berücksichtigt, daß nach früheren Befunden von J. Schmidt und seinen Mitarbeitern beim Phenanthrenchinon und seinen Abkömmlingen konstatiert wurde, daß die Dioxime stets heller gefärbt sind als die entsprechenden Monoxime.

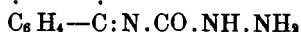
0.1766 g Sbst.: 14.4 ccm N (24°, 746 mm).

C₁₄H₉N₂O₂Br. Ber. N 8.86. Gef. N 8.93.

3-Brom-phenanthrenchinon-monosemicarbazon,



oder



Die Mischung von 1 g Bromphenanthrenchinon und 0.6 g Semicarbazidchlorhydrat wird in alkoholischer Suspension einige Stunden am Rückfluß-

¹⁾ Willstätter und Müller, diese Berichte **41**, 2580 [1908].

²⁾ J. Schmidt und Söll, diese Berichte **40**, 2454 [1907].

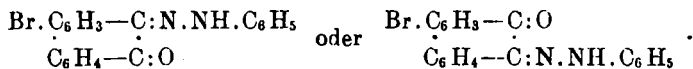
kühler gekocht. Die Umwandlung in das Semicarbazon vollzieht sich, ohne daß vorübergehende Lösung eintritt.

Das Reaktionsprodukt wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Krystalle und schmilzt unter Zersetzung bei 242°.

0.1500 g Sbst.: 16.6 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{15}H_{10}N_3O_2Br$. Ber. N 12.25. Gef. N 12.24.

3-Brom-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon,



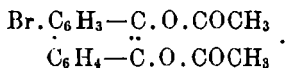
Die alkoholische Suspension von 1 g 3-Bromphenanthrenchinon und die salzsaure Lösung von 1 g Phenylhydrazin werden zusammengegeben und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das feurigrote Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht.

Es schmilzt dann bei 177°. In den meisten Lösungsmitteln ist das Hydrazon schwer löslich.

0.1900 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{20}H_{13}ON_2Br$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.70.

3-Brom-9.10-diacetoxy-phenanthren,



Das 3-Bromphenanthrenchinon kann mit freiem Phenylhydrazin¹⁾ leicht zum entsprechenden Hydrochinon reduziert werden. Doch setzt diese Verbindung der Isolierung große Schwierigkeiten entgegen, weil sie sich sofort wieder zu Chinon oxydiert.

Das Diacetylderivat hingegen kann leicht in folgender Weise erhalten werden:

Die benzolische Suspension von 1 g 3-Bromphenanthrenchinon und die Lösung von 0.38 g Phenylhydrazin werden am Rückflußkühler erhitzt. Es findet Stickstoffentwicklung statt, und man erhält eine dunkelrote Lösung. Sie wird sogleich nach Beendigung der Stickstoffentwicklung mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt und dann weiter eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nachdem das Benzol abdestilliert ist, fügt man 50-prozentige Essigsäure zu, wobei das Diacetylderivat als hellbrauner Niederschlag ausfällt.

Die Verbindung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Sie bildet fast weiße Nadeln und schmilzt bei 177—178°.

¹⁾ J. Schmidt und Kämpf; diese Berichte 35, 2123 [1902].

0.1915 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.064 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄Br. Ber. C 57.91, H 3.51.

Gef. » 57.68, » 3.73.

Überführung des 3-Brom-9(10)-monoxy-phenanthrens in 3.9(10)-Dioxy-phenanthren (Formel V, S. 424).

In die Lösung von 20 g Ätzkali in 20 ccm Wasser, die in einem Nickel-tiegel auf ca. 340° erhitzt wird, trägt man allmählich unter gutem Umrühren 10 g 3-Brom-9(10)-oxyphenanthren ein, wobei sich aus der dunkelgrünen Lösung eine zähe Masse ausscheidet. Man hält die Temperatur so lange auf 340°, bis alles Wasser verdampft ist, und läßt alsdann erkalten. Das Reaktionsprodukt wird fein zerrieben und enthält, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, beträchtliche Mengen unverändertes Bromoxyphenanthren. Dasselbe wird nämlich durch das zähflüssige Reaktionsprodukt zum Teil eingehüllt und so vor der Einwirkung des Alkalis geschützt. Aus diesem Grund ist es erforderlich, daß man das fein gepulverte Reaktionsprodukt nach dem Anrühren mit 20 ccm Wasser noch einmal etwa eine Stunde lang bei 340° im Schmelzen erhält. Man hört mit dem Erhitzen erst dann auf, wenn die Schmelze an der Wandung des Tiegels eine hellgrüne Färbung angenommen hat. Nunmehr wird die Masse mit 100 ccm Wasser längere Zeit digeriert und nach dem Verdünnen mit 500 ccm Wasser in einem hohen Becherglas einige Zeit ruhig sich selbst überlassen. Hierbei setzt sich das ungelöst Gebliebene gut ab. Man filtriert und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Reaktionsprodukt in feinen, grauen Flocken ausscheidet. Die Abscheidung kann auch erzielt werden durch Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure. Da diese Operation aber lange Zeit in Anspruch nimmt und vor dem Fällen mit Schwefelsäure keinerlei Vorteile aufweist, ist sie nicht empfehlenswert. Das ausgeschiedene 3.9(10)-Dioxyphenanthren wird nach dem Erwärmen durch Filtration gesammelt. Es schmilzt unscharf zwischen 220—240°. Man kocht es daher mit ca. 1 l Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler, wobei die Verunreinigungen zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird auf 50 ccm eingeeengt und dann erkalten gelassen. Dabei scheidet sich in geringer Menge eine dunkelbraune Substanz aus, die zwischen 270—300° schmilzt und in Natronlauge mit brauner Farbe löslich ist. Sie wurde vorerst nicht weiter untersucht. Das Filtrat von diesem Produkt liefert nach weiterem Einengen beim Erkalten braunrote Kryställchen, die unscharf bei 170—175° schmelzen und ziemlich reines 3.9(10)-Dioxyphenanthren darstellen. Man reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Kochen mit Tierkohle.

Auf diese Weise wird das 3.9(10)-Dioxyphenanthren in fast weißen Kryställchen erhalten, die bei 175° schmelzen.

0.1505 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 0.5290 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.00, H 4.79.

Gef. » 79.74, 79.90, » 4.77, 4.76.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und scheidet sich aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder in weißen Flocken aus. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Salpeter und Kaliumnitrit charakteristische Farbenreaktionen, wie in späteren Mitteilungen näher ausgeführt wird. Von Natronlauge wird das Dioxyphenanthren je nach der Konzentration derselben mit rotbrauner bzw. grüner Farbe aufgenommen.

Es muß bemerkt werden, daß die Ausbeute an reinem 3.9(10)-Dioxyphenanthren nach der eben beschriebenen Methode eine sehr geringe ist. Man erhält nämlich durchschnittlich aus 10 g Bromoxyphenanthren nur 0.3—0.5 g 3.9(10)-Dioxyphenanthren.

Bei dieser Sachlage erscheint es begreiflich, daß wir uns bezüglich der weiteren Charakterisierung der Oxyverbindung auf ein Derivat, das Benzoylderivat, beschränken.

Man erhält es durch Benzoylieren des 3.9(10)-Dioxyphenanthrens nach der Methode von Schotten-Baumann. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 125°.

3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon (Formel VI, S. 426).

Das 3-Brom-phenanthrenchinon wird zwar durch rote rauchende Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Es ist indessen nicht ratsam, bei gewöhnlicher Temperatur zu nitrieren, da es schwer ist, aus dem so erhaltenen Reaktionsprodukt eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Dagegen gelingt das leicht, wenn man folgendes Verfahren einschlägt:

30 g 3-Brom-phenanthrenchinon werden unter Kühlung mit fließendem Wasser allmählich mit 75 ccm roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) übergossen. Man erhält unter Entwicklung von Stickoxyden eine tief dunkelbraune Lösung. Sie wird zur Beendigung der Reaktion eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten und hierauf unter Umrühren in ein Liter Wasser eingegossen, wobei sich das Nitroprodukt in gelben Flocken ausscheidet. Dieselben werden aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so ca. 20 g 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon.

Es bildet hellgelbe, feine Nadeln und schmilzt bei 298°.

0.463 g Sbst.: 0.752 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.3428 g Sbst.: 23.6 ccm N (24°, 739 mm).

C₁₄H₅O₆N₂Br. Ber. C 44.56, H 1.34, N 4.45.

Gef. » 44.29, » 1.59, » 4.69.

Zu der gleichen Nitroverbindung gelangt man bei der Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf 3-Brom-9.10-chloroxyphenanthren unter den Bedingungen, wie sie eben geschildert wurden.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon ziemlich schwer löslich; von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit hellgelber Farbe aufgenommen.

Die Verbindung wurde durch Darstellung des Monoxims, des Phenazins und Semicarbazons näher charakterisiert.

3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon-monoxim.

0.5 g 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon werden mit 0.18 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als die berechnete Menge) in alkoholischer Suspension am Rückflußkühler erhitzt. Es entsteht eine grüngelbe Lösung, aus der sich nach dem Einengen das Oxim als grüne Krystallmasse ausscheidet.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in grünen Prismen, die bei 196° unter Zersetzung schmelzen.

0.1035 g Sbst.: 10.6 ccm N (28°, 746 mm).

$C_{16}H_6N_2O_6Br$. Ber. N 10.75. Gef. N 10.97.

Semicarbazon des 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinons.

3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon wird mit der $1\frac{1}{2}$ Mol. entsprechenden Menge Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Suspension gekocht. Das hellgelbe Ausgangsmaterial geht, ohne sich aufzulösen, in das gelbbraune Reaktionsprodukt über.

Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol erhält man es in gelbbraunen Prismen vom Schmp. 272°.

0.1460 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{15}H_8N_5O_6Br$. Ber. N 16.18. Gef. N 16.20.

3-Brom-dinitro-phenanthrophenazin.

0.5 g 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon werden in alkoholischer Suspension mit 0.24 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat gekocht. Das entstehende rötlichweiße Pulver wird abfiltriert und mit heißem Alkohol gewaschen.

Es schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1537 g Sbst.: 17.4 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{20}H_9N_4O_4Br$. Ber. N 12.51. Gef. N 12.75.

Einwirkung von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon: Überführung desselben in 3-Brom-nitro-amido-phenanthrenchinon (Formel IX, S. 427).

5 g 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon werden in 250 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak ($s = 0.907$) suspendiert, die Suspension wird 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Bereits nach einigen Minuten tritt Reaktion ein, die sich an der Farbveränderung des 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinons deutlich zu erkennen gibt. Das hellgelbe 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon nimmt nämlich einen grünen Ton an, der alsbald in braungrün übergeht.

Man dampft zur Trockne ein und kocht den braungrünen Rückstand mit Wasser aus. Es hinterbleibt dabei ein dunkelgrünbrauner Rückstand, der bei ca. 270° unter Zersetzung schmilzt. Das hellrote Filtrat wird zur Trockne gedampft. Man erhält wenig zinnoberrote Substanz vom Schmp. 250°. Sie wurde einstweilen nicht weiter untersucht. Halogen konnte im Filtrat nicht nachgewiesen werden.

Das Reaktionsprodukt wurde in etwa einem Liter Alkohol aufgenommen, von wenig Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat auf 100 ccm eingeeengt und erkalten gelassen. Es schied sich eine dunkelbraune Substanz vom Schmp. 280—282° unter Zersetzung aus. Sie ist, wie die Analyse zeigt, nichts anderes als 3-Brom-nitro-amido-phenanthrenchinon.

0.428 g Sbst.: 0.7548 g CO₂, 0.088 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₄H₇O₄N₂Br. Ber. C 48.4, H 2.01, N 8.09.

Gef. » 48.1, » 2.3, » 8.17.

3-Brom-nitro-amido-phenanthrenchinon ist in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich und fällt auf Zusatz von Wasser wieder in braunen Flocken aus.

3-Brom-nitro-diacetamido-phenanthrenchinon.

4 g 3-Brom-nitro-amido-phenanthrenchinon werden in 200 ccm Eisessig gelöst und unter Zugabe von 30 ccm Essigsäureanhydrid zehn Stunden lang am Rückflußkühler kräftig erhitzt. Die braune Lösung wird alsdann auf ca. 20 ccm eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich das Diacetylderivat als ockergelbes Pulver aus.

Das Produkt schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

0.2165 g Sbst.: 0.0959 AgBr.

C₁₈H₁₁O₆N₂Br. Ber. Br 18.55. Gef. Br 18.67.

Reduktion von 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon mit Zinn und konzentrierter Salzsäure zu 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon.

Beim Behandeln des 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinons mit Zinn und konzentrierter Salzsäure wird nicht nur die Nitro- in die Amido- und die Chinon- in die Hydrochinongruppe übergeführt, sondern es findet auch Ersatz des Broms durch Chlor statt, so daß man schließlich zum Chlor-diamino-hydrochinon gelangt.

20 g fein pulverisiertes 3-Brom-dinitro-phenanthrenchinon werden in 500 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt. In die auf dem Wasserbad erhitzte Suspension werden allmählich innerhalb 4 Stunden 50 g Zinngranalien eingetragen. Das gelbe Produkt nimmt alsbald eine braunrote Farbe an (Azo- und Azoxyverbindung), wird dann hellrot und nach 4 Stunden schließ-

lich weiß. Man saugt, nachdem das Zinn in Lösung gegangen ist, die dicke, breiige Masse (Zinndoppelsalz) scharf ab und nimmt dieselbe in 1 l heißem Wasser auf, wobei alles bis auf etwas unverbrauchtes Zinn in Lösung geht. Das Filtrat von diesem säuert man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure an und leitet in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff ein. Die vom Zinnsulfid befreite Lösung wird zur Trockne gedampft, der schwarze Rückstand mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung verrieben und durch die Suspension 12 Stunden Luft geleitet, um das Hydrochinon zu Chinon zu oxydieren. Alsdann wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Zur Gewinnung analysenreiner Substanz kann man zwei Wege einschlagen.

1. Man zieht das Chlor-diamino-phenanthrenchinon-chlorhydrat mit heißem Wasser aus, filtriert, dampft das blauviolette Filtrat zur Trockne und zerreibt den schwarzen Rückstand mit Natriumbicarbonatlösung oder

2. man extrahiert das rohe Chlor-diamino-phenanthrenchinon im Soxhlet-Apparat mit Alkohol. Das Produkt löst sich darin ziemlich schwer mit schöner, blauer Farbe und kann durch Eindampfen oder durch Füllen mit Salzsäure daraus wieder isoliert werden.

Die Annahme, daß sich bei der Reduktion Chlor-diamino-phenanthrenchinon gebildet hat, daß also das Brom durch Chlor ersetzt wurde, gründet sich darauf, daß bei der qualitativen Prüfung der Substanz auf Brom kein Brom nachgewiesen werden konnte, ferner auf die quantitative Halogen- und Stickstoffbestimmung.

0.1760 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 742 mm). — 0.2420 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 745 mm). — 0.2020 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

$C_{14}H_9O_2N_2Cl$. Ber. Cl 12.99, N 10.30.

Gef. » 13.45, » 10.15, 10.40.

Das 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon läßt sich verhältnismäßig glatt diazotieren. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung ist rotbraun gefärbt und kuppelt leicht mit Azokomponenten unter Bildung von Azofarbstoffen. So z. B. erhält man beim Kuppeln mit α -Naphthol hellviolette Lösungen, beim Kuppeln mit β -Naphthol dunkelviolette Lösungen, welche Baumwolle substantiv in der gleichen Nuance färben.

Zur näheren Charakterisierung des 5-Chlor-diamino-phenanthrenchinons stellten wir sein Dioxim dar.

Hierbei zeigte sich, daß durch die Oximierung, nicht wie erwartet, eine Farbaufhellung, sondern eine Farbvertiefung eintrat, indem das grauschwarze Chlor-diamino-phenanthrenchinon in ein tief blauschwarzes Dioxim überging.

Man verfährt zur Darstellung desselben nach der Methode von J. Schmidt und J. Söll folgendermaßen: 1 g 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon wird mit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Bariumcarbonat in 100 ccm Alkohol

suspendiert und 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man filtriert nunmehr von wenig Ungelöstem ab und engt das schwarze alkoholische Filtrat auf ca. 30 ccm ein.

Hierbei scheidet sich das Dioxim als dunkelschwarzes, krystallinisches Pulver ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 264° unter Zersetzung schmilzt.

0.1940 g Subst.: 31.8 ccm N (14°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}O_2BrN_4$. Ber. N 18.54. Gef. N 18.73.

Überführung des 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinons in 3-Chlor-dioxy-phenanthrenchinon.

8 g 3-Chlor-diamino-phenanthrenchinon werden in 150 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert und der von außen auf 0° abgekühlten Suspension langsam unter ständigem Umrühren 4 g Natriumnitrit, in 20 ccm Wasser gelöst, zugefügt. Man verdünnt nach einiger Zeit mit einem halben Liter Wasser, filtriert von den ungelösten Produkten ab und erhitzt das braunrote Filtrat 2 Stunden auf dem Wasserbad. Unter energischer Stickstoffentwicklung fällt das 3-Chlor-dioxy-phenanthrenchinon in braunroten Flocken aus. Man filtriert und nimmt den Niederschlag in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten der dunkelbraunen alkoholischen Lösung erhält man das 3-Chlor-dioxy-phenanthrenchinon als dunkelrotes Pulver. Es besitzt keinen Schmelzpunkt. In Natronlauge löst sich Chlor-dioxy-phenanthrenchinon mit braunschwarzer Farbe und kann daraus auf sofortigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt werden. Bei längerem Stehen zersetzt die Natronlauge das Chlor-dioxy-phenanthrenchinon, so daß man auf Zusatz von Schwefelsäure keine Ausscheidung mehr erhält.

Die Verbindung ist kein Beizenfarbstoff, enthält also vermutlich die beiden Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung.

0.3825 g Subst.: 0.8518 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

$C_{14}H_7O_4Cl$. Ber. C 61.00, H 2.56.

Gef. » 60.73, » 2.98.

Das Diacetylderivat, erhalten durch Kochen des 3-Chlor-dioxy-phenanthrenchinons mit Essigsäureanhydrid, scheidet sich aus Alkohol in braunroten Kryställchen ab, die nach vorherigem Erweichen bei 245° schmelzen.

0.406 g Subst.: 0.8887 g CO_2 , 0.126 g H_2O .

$C_{18}H_{11}O_6Cl$. Ber. C 60.17, H 3.08.

Gef. » 59.70, » 3.47.

Stuttgart, Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie an der Königl. Techn. Hochschule.