

mit die beiden Verbindungen sowohl in flüssiger Form als auch in Lösung ihre Identität beibehalten, so ist Krystallisomerie ausgeschlossen.

Polymerie ist von dem einen von uns (P.) ausgeschlossen worden an dem in ganz gleicher Beziehung stehenden Raumisomeren-Paar der Chlorimide des *p*-Methoxy-benzo phenons; die höher schmelzende Verbindung des Paars (Schmp. 90°), für welche Polymerie zu erwarten wäre, wenn irgend eines der Paare polymer wäre, ergab in Benzol-lösung das einfache Molekulargewicht¹⁾.

**123. Julius Schmidt und Hermann Lumpp:
Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 9-Oxyphenanthren, 9.10 - Dioxy-phenanthren (Hydro-phenanthren-chinon) und 3-Brom-9(10)-monoxy-phenanthren.**

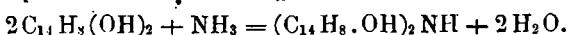
[**Studien in der Phenanthrenreihe. XXVII. Mitteilung²⁾.**]

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Bei der Gewinnung des Morpholinons aus Phenanthren nach J. Schmidt und J. Söll³⁾ wurde als Zwischenprodukt das 9.10-Diaminophenanthren benutzt. Die zur Darstellung desselben zuerst von Pschorr angewandte Methode geht vom Phenanthrenchinon-dioxim aus, erfordert also Hydroxylaminchlorhydrat und ist deshalb kostspielig.

Es schien wert zu versuchen, ob sich dieses 9.10-Diaminophenanthren nicht erhalten lasse durch Einwirkung von Ammoniak auf 9.10-Dioxyphenanthren (Hydrophenanthrenchinon).

Wir studierten deshalb die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und 9.10-Dioxy-phenanthren und haben dabei gefunden, daß nicht beide Hydroxylgruppen mit Ammoniak in Reaktion treten, sondern nur eine. Es beteiligen sich aber zwei Moleküle 9.10-Dioxyphenanthren an der Reaktion, und man gelangt zu einem Diphenanthrolamin, entsprechend der Gleichung:

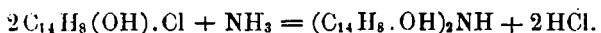


¹⁾ Stieglitz und Earle und Hilpert (loc. cit.) haben bei verschiedenen Paaren stereoisomerer Chlorimidester Molekulargewichtsbestimmungen mit den hoch- und niedrigschmelzenden Verbindungen jedes Paars ausgeführt und immer das einfache Molekulargewicht gefunden.

²⁾ Die XXVI. Mitteilung findet sich diese Berichte 43, 423 [1910]. Dasselbst sind auch die Literaturstellen für alle früheren Mitteilungen angeführt.

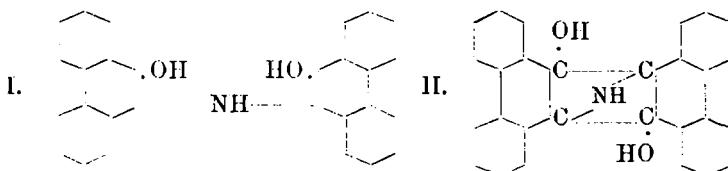
³⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte 41, 3696 [1908].

Nun haben wir ein Diphenanthrolamin vor kurzem durch Einwirkung von Ammoniak auf 9-Chlor-10-oxyphenanthren¹⁾ erhalten, gemäß der Gleichung:



Die nach diesen beiden Verfahren gewonnenen Präparate sind nicht, wie zu erwarten wäre, gleich, sondern weisen in ihren Eigenschaften beträchtliche Verschiedenheiten auf.

Man kennt also nunmehr zwei 9,10-Diphenanthrolamine von der Zusammensetzung $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OH})_2\text{NH}$, welche als Isomere aufgefaßt werden müssen. Es läßt sich schwer sagen, welche Art von Isomerie hier vorliegt. Vielleicht handelt es sich um Strukturisomerie, wie sie die Formeln I und II zum Ausdruck bringen.



Ein endgültiges Urteil hierüber ließ sich bisher nicht gewinnen. Wir bringen aber, um die beiden Isomeren unterscheiden zu können, in dem Namen der neu dargestellten Verbindung die oben ausgesprochene Annahme zum Ausdruck, ohne, wie wir nochmals betonen, damit sagen zu wollen, daß diese Annahme bewiesen wäre. Während also die früher aus 9-Chlor-10-oxyphenanthren dargestellte Verbindung als Di-(10-oxyphenanthryl)-9-amin bezeichnet wurde, nennen wir die nunmehr dargestellte Di-(9,10-monoxyphenanthryl)-amin.

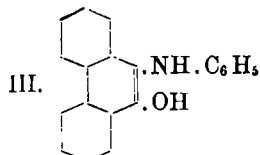
Von den Eigenschaften dieser Verbindung ist besonders bemerkenswert, daß sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, und daß diese Lösung gegen Oxydationsmittel recht empfindlich ist. Sie wird durch Spuren von Salpetersäure rot gefärbt und kann deshalb als Reagens auf Salpetersäure dienen, wie in der nächsten Abhandlung näher dargelegt werden soll.

Um zu sehen, ob die Reaktion, welche zur Bildung des Di-(9,10-monoxyphenanthryl)-amin führte, von allgemeiner Gültigkeit sei, schien es wünschenswert, auch die Wechselwirkung zwischen primären Basen und 9,10-Dioxophenanthren zu studieren, und wir wählten die am leichtesten zugängliche, das Anilin.

Auch Anilin wirkt auf 9,10-Dioxophenanthren ein, allerdings nicht im gleichen Sinne wie Ammoniak; es tritt nämlich beim Erhitzen des Anilins mit 9,10-Dioxophenanthren am Rückflußkühler nur

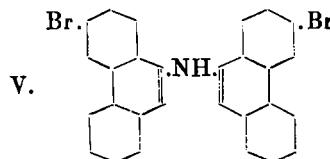
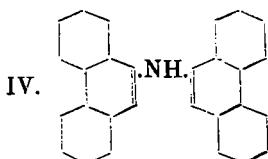
¹⁾ J. Schmidt und H. Lumpp, diese Berichte 41, 4222 [1908].

eines der am Stickstoff haftenden Wasserstoffatome in Reaktion, so daß man zu dem 9-Phenylamido-10-oxy-phenanthren III gelangt.



Die Verbindung ist eine schwache Base und bildet mit Säuren Salze, die, wie zu erwarten war, durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgrüner Farbe. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitraten braunrot, doch ist die Reaktion nicht so empfindlich, wie bei der im Vorhergehenden genannten Verbindung.

Wie das 9,10-Dioxyphenanthren, so verhalten sich gegen Ammoniak auch das 9-Oxy- und das 3-Brom-9(10)-oxy-phenanthren. Es treten beim Erhitzen mit Ammoniak je zwei Moleküle derselben in Reaktion, und man gelangt zu den Verbindungen IV und V¹⁾.



Auch diese beiden Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die blauen Lösungen verändern sich auf Zusatz von Nitraten, doch kommt diesen Farbenänderungen keine analytische Bedeutung zu.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 9,10-Dioxy-phenanthren durch Reduktion des Phenanthrenchinons mit Zinkstaub und Essigsäure.

Das Phenanthrenchinon kann bekanntlich durch Reduktion mit schwefriger Säure oder mit Phenylhydrazin in 9,10-Dioxyphenanthren übergeführt werden. Die letztere Methode ist ziemlich kostspielig, die erstere zeitraubend, da die Vollendung der Reaktion mehrere Tage in Anspruch nimmt.

Diesen Schwierigkeiten versuchten wir dadurch zu begegnen, daß wir Phenanthrenchinon mit Zinkstaub in Eisessiglösung reduzierten.

¹⁾ Um Raum zu sparen, sehen wir davon ab, die möglichen Strukturisomeren durch Formeln anzudeuten.

Wir erhielten in der Tat das gewünschte Produkt völlig rein in quantitativer Ausbeute.

Man verfährt also zur Darstellung von Phenanthren-hydrochinon folgendermaßen:

In die am Rückflußkühler siedende Lösung von 20 g Phenanthrenchinon in 150 ccm Eisessig trägt man langsam innerhalb 20 Minuten 15 g Zinkstaub ein. Man erhitzt die fast farblose Flüssigkeit hierauf noch weitere 10 Minuten, gießt die heiße Lösung vom Zinkstaub ab und läßt die Flüssigkeit möglichst rasch in 1 l Wasser eindünnen. Hierbei scheidet sich das 9.10-Dioxyphenanthren in weißen Flocken aus, die beim Umrühren der Flüssigkeit eine schwach hellrote Farbe annehmen. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert und zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet. Das so gewonnene 9.10-Dioxyphenanthren ist sehr rein und schmilzt bei 145–147°.

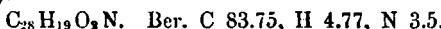
Da es nicht ausgeschlossen war, daß bei längerem Behandeln des Phenanthrenchinons mit Zinkstaub in Eisessiglösung auch eine Hydrierung des Dioxyphenanthrens eintreten würde, so erhitzten wir Phenanthrenchinon unter den vorher angegebenen Bedingungen 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Eingießen der hellgrünen Lösung in Wasser erhielten wir wieder weiße Flocken, die sich durch ihren Schmp. 145° als Dioxyphenanthren charakterisierten.

Als wir 5 g Phenanthrenchinon 8 Stunden lang der Einwirkung von 30 g Zinkstaub in 100 ccm Eisessig aussetzten, erhielten wir beim Eingießen in Wasser nur noch eine dunkelbraune schmierige Masse, wahrscheinlich Zersetzungprodukte des Hydrophenanthrenchinons.

Einwirkung von Ammoniak auf 9.10-Dioxy-phenanthren, Darstellung des Di(9.10-monoxy-phenanthryl)-amins (Formel II, S. 788).

Man erhitzt 5 g 9.10-Dioxyphenanthren mit 250 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade. Beim Übergießen des Produktes mit Ammoniak erhält man bei gewöhnlicher Temperatur eine klare rotbraune Lösung, die wohl das Ammoniumsalz des 9.10-Dioxyphenanthrens enthält. Nach wenigen Sekunden scheiden sich aus dieser Lösung gelbgrüne Flocken aus. Um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, setzt man das Erhitzen 9–10 Stunden lang fort und ersetzt von Zeit zu Zeit das sich verflüchtigende Ammoniak. Alsdann wird filtriert und das braune Produkt mit Alkohol wiederholt ausgekocht, wobei etwa unverändertes 9.10-Dioxyphenanthren in Lösung geht. Das zurückbleibende Di-(9.10-monoxyphenanthryl)-amin ist ein braunes Pulver, das beim Erhitzen bei 385° schmilzt.

0.2155 g Sbst.: 0.6610 g CO₂, 0.096 g H₂O. — 0.510 g Sbst.: 16.6 ccm N (14°, 742 mm).



Gef. » 83.65, » 4.98, » 3.77.

Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Mit konzentrierten Säuren bildet sie Salze, die durch Wasser sofort wieder zerlegt werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe; diese Lösung verhält sich charakteristisch gegen verschiedene Oxydationsmittel und hat sich als gutes Reagens auf Salpetersäure erwiesen. Wir werden das in der nächsten Abhandlung näher beschreiben.

Hier sei noch hervorgehoben, daß die blaue Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl)-amins in konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen violett wird und sich dadurch charakteristisch unterscheidet von den ähnlich blau gefärbten, konzentriert-schwefelsauren Lösungen der nachfolgenden analogen Verbindungen.

**Einwirkung von Anilin auf 9.10-Dioxy-phenanthren,
Darstellung von 9.10-Phenylamido-oxy-phenanthren
(Formel III, S. 789).**

5 g Dioxyphenanthren werden unter Luftausschluß mit 50 ccm frisch destilliertem Anilin am Rückflußkühler 3 Stunden lang erhitzt. Das Dioxyphenanthren löst sich in Anilin mit brauner Farbe, die Lösung färbt sich allmählich dunkelbraun. Das Reaktionsgemisch wird nach Verlauf der angegebenen Zeit rasch in 500 ccm verdünnte Salzsäure gegossen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad eine Stunde lang erhitzt. Die schwarzbraune flüssige Masse ballt sich allmählich zu grünschwarzen Flocken zusammen, die sich gut filtrieren lassen. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 150—165°.

Nunmehr kocht man das fein zerriebene Produkt mit wenig Alkohol aus. Hierbei gehen die Verunreinigungen zum größten Teil in Lösung. Man filtriert ab, und krystallisiert den grünen Rückstand aus wenig Alkohol um.

Beim Erkalten erhält man das 9.10-Phenylamido-oxyphenanthren in Form von hellgrünen Prismen vom Schmp. 165°.

Das Phenylamido-oxyphenanthren löst sich nicht in verdünnter Natronlauge. Auch in konzentrierter Salzsäure löst es sich nur schwer und fällt aus der Lösung auf Zusatz von etwas Wasser sofort wieder als weißes Pulver aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit hellgrüner Farbe aufgenommen. Versetzt man die schwefelsaure Lösung mit einer Spur Kaliumnitrat, so tritt intensive Rotfärbung ein.

0.3080 g Sbst.: 0.9498 g CO₂, 0.145 g H₂O. — 0.2835 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 748 mm).

C₂₀H₁₅ON. Ber. C 84.21, H 5.3, N 4.92.
Gef. » 84.1, » 5.26, » 4.98.

Einwirkung von Ammoniak auf 9-Oxy-phenanthren, Darstellung von Di-9-phenanthryl-amin (Formel IV, S. 789).

5 g 9-Oxyphenanthren werden 10 Stunden lang mit 250 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhält zunächst im ersten Augenblick eine rötlichbraune Lösung. Aus ihr scheiden sich alsbald braune Ölropfchen ab, die nach längrem Erhitzen zu einer braunen Masse erstarren.

Die oben geschilderten Erscheinungen spielen sich der Reihe nach im Verlauf von etwa einer Viertelstunde ab.

Um eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials zu erzielen, erhitzt man nun noch während der vorstehend angegebenen Zeit und ersetzt dabei das entweichende Ammoniak von Zeit zu Zeit, indem man von neuem Ammoniak zufügt. Schließlich wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht.

Man erhält so das Di-9-phenanthrylamin als hellbraune Masse vom Schmp. 370° unter vorhergehendem Erweichen.

0.2850 g Sbst.: 0.9488 g CO₂, 0.1274 g H₂O. — 0.4672 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 746 mm).

C₂₂H₁₉N. Ber. C 91.06, H 5.19, N 3.8.

Gef. » 90.79, » 5.00, » 4.02.

Als Kriterium für die Reinheit der Substanz kann man gut ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure benutzen. Sie löst sich nämlich in derselben, wenn sie vollkommen rein ist, mit blauer Farbe, während schon Spuren von unverändert gebliebenem 9-Oxyphenanthren bedingen, daß das Reaktionsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure nicht sofort mit blauer, sondern zunächst mit grüner Farbe aufgenommen wird. Allerdings wird die grüne Lösung alsbald blau.

Die blaue Lösung des 9-Diphenanthrylamins in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Salpeter, Kaliumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd usw. verschiedene Färbungen, wie des näheren aus der in der nächsten Abhandlung mitgeteilten Tabelle zu ersehen ist. Analytische Bedeutung haben die Farbenreaktionen in diesem Fall nicht.

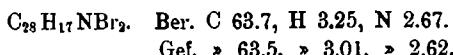
Mit konzentrierten Säuren vereinigt sich das Diphenanthrylamin zu Salzen, die indessen, wie zu erwarten war, schon mit Wasser vollständig dissoziieren.

**Einwirkung von Ammoniak auf
3-Brom-9(10)-oxy-phenanthren, Darstellung des Di-3-bromo-phenanthrylamins (Formel V, S. 789).**

Das Verfahren bei der Gewinnung dieser Verbindung und die Erscheinungen, die hierbei auftreten, sind ganz analog denjenigen, die sich bei der Darstellung der vorstehend genannten Substanz abspielen.

Man erhitzt wiederum das Ausgangsmaterial mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade und erhält das Reaktionsprodukt in braunen Flocken, die zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht werden.

0.1890 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.051 g H₂O. — 0.5035 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 730 mm).



Auch das Di-3-bromphenanthrylamin ist eine schwache Base, deren Salze mit Wasser dissoziieren. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich auch diese Substanz mit blauer Farbe. Die blaue Lösung zeigt Farbenänderungen beim Versetzen mit Oxydationsmitteln. Doch sind diese Farbenänderungen keineswegs so charakteristisch wie beim Di-(9,10-monoxyphenanthryl)-amin.

Die Zusammenstellung in der nächsten Abhandlung gibt eingehenden Aufschluß über dieselben.

Reduktion von 3-Brom-phenanthrenchinon mit Zinkstaub und Eisessig zu 3-Brom-9,10-dioxy-phenanthren (3-Bromhydrophenanthrenchinon).

Während es bei der Reduktion des 3-Brom-phenanthrenchinons mit Phenylhydrazin nicht gelang, das Hydrochinon zu isolieren, konnten wir durch Übertragung der vorstehend geschilderten, zuerst beim Phenanthrenchinon angewandten Reduktionsmethode auf das 3-Bromphenanthrenchinon das 3-Brom-hydrophenanthrenchinon in Gestalt weißer Flocken vom Schmp. 220° gewinnen.

5 g 3-Brom-phenanthrenchinon werden in 500 ccm Eisessig gelöst und in die am Rückflußküler siedende Lösung allmählich im Verlauf von einer Stunde 5 g Zinkstaub eingetragen. Man gibt alsdann 20 ccm Wasser zu und läßt die Flüssigkeit noch weitere 30 Minuten im Sieden. Nunmehr wird die fast klare Lösung möglichst rasch vom Zinkstaub ab in 1 l Wasser gegossen, wobei sich 3-Brom-9,10-dioxyphenanthren beim Umrühren der Flüssigkeit in weißen Flocken abscheidet. Dieselben werden zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet.

Da die Verbindung in Lösung äußerst oxydabel ist, verzichteten wir darauf, sie durch Umkristallisieren zu reinigen, und brachten sie als Diacetyl derivat zur Analyse. Man erhält es durch Kochen von 3-Brom-9,10-dioxyphenanthren mit einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid. Es scheidet sich aus der

heißen alkoholischen Lösung in rotbraunen Kryställchen ab, die bei 176—178° schmelzen¹⁾.

0.3831 g Sbst.: 0.8095 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

$C_{18}H_{12}O_4Br$. Ber. C 57.91, H 3.51.
Gef. » 57.63, » 3.70.

124. Julius Schmidt und Hermann Lumpp: Über eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion zum Nachweis von Salpetersäure und Nitraten.

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Die auf S. 796—797 angeführten Tabellen lassen deutlich erkennen, daß die konzentrierten schwefelsauren Lösungen von Substitutionsprodukten des Diphenanthrylamins, welche in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurden, mit verschiedenen Oxydationsmitteln auffällige Färbungen geben. Am charakteristischsten verhält sich hier die blaue Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins²⁾ gegen Salpetersäure.

Sie wird, mit Spuren von Nitraten versetzt, alsbald blaustichig rot bis weinrot.

Es liegt deshalb in der blauen Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins in konzentrierter Schwefelsäure (Konzentration der Lösung 0.01 g in 100 ccm) ein neues Reagens vor, das gestattet, mit Sicherheit und bequem Salpetersäure neben anderen oxydierenden Substanzen nachzuweisen.

Die Ausführung der Reaktion gestaltet sich folgendermaßen: Man bereitet bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0.1 g reinem Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amin in 1 l konzentrierter reiner Schwefelsäure und hält diese blaue Lösung als Reagens vorrätig³⁾. Zur Prüfung auf Salpetersäure trägt man ein Körnchen der zu untersuchenden Substanz in 2—3 ccm der blauen konzentriert-schwefelsauren Lösung ein, worauf alsbald der Farbenumschlag in weinrot sich vollzieht.

¹⁾ Man vergl. J. Schmidt und Lumpp, diese Berichte **43**, 432 [1910].

²⁾ Über die Darstellung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins vergleiche man die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Die gebrauchsfertige Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins (0.1 g in 1 l konzentrierter Schwefelsäure) kann von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, zum Preise von M. 1.50 für 100 g bezogen werden unter der Bezeichnung: Reagens auf Nitrat nach J. Schmidt und H. Lumpp.