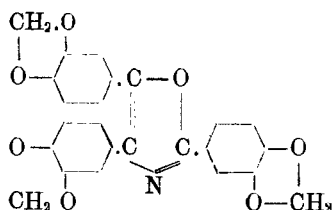


24.5-Tris-[*m,p*-(methylen-  
dioxy)-phenyl]-oxazol,



4 g Piperil wurden mit 30 ccm konz. Ammoniak 10 Stdn. im Schließrohr auf 120° erhitzt. Das erkaltete Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und mit Ligroin (Sdp. 40—50°) extrahiert. Der Rückstand liefert, aus Essigäther umkrystallisiert, das Oxazol in feinen, farblosen Nadeln. Schmp. 170—171°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1807 g Sbst.: 0.4433 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst.: 4 ccm N (15°, 763 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 67.11, H 3.52, N 3.26.

Gef. » 66.91, » 3.51, » 3.07.

### 139. Julius Schmidt und Otto Spoun†: Über die Gewinnung von Phenanthrenchinon- und Phenanthren-Abkömmlingen aus 2-Nitrophenanthrenchinon.

[Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXIII. Mitteilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 9. März 1922.)

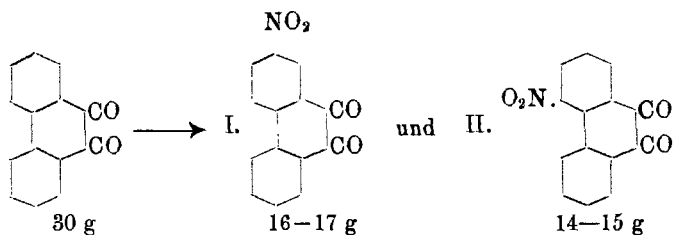
Die Nitrierung des Phenanthrenchinons unter den von A. Werner<sup>2)</sup> vorgeschriebenen Versuchsbedingungen (Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 während 20 Min.) liefert nicht nur, wie Werner angibt, 2-Mononitrophenanthrenchinon (I.), sondern ein Gemenge von 2- und 4-Mononitrophenanthrenchinon. Beide entstehen in nahezu gleicher Menge und in so reinem Zustand, daß in diesem Nitrierungsverfahren auch die beste Methode für die Gewinnung des 4-Nitrophenanthrenchinons (II.) vorliegt. Der Vorteil dieser Methode vor den bisher

<sup>1)</sup> Die XXXII. Mitteilung findet sich B. 44, 3241 [1911]. — Die in vorliegender Abhandlung mitgeteilten Versuche sind im Jahre 1912 ausgeführt worden. Mein damaliger Mitarbeiter Otto Spoun, der bei Ausbruch des Krieges sogleich ins Feld rückte, fiel im Frühjahr 1915 in Flandern. Die ihn kannten, betrauern in dem Dahingeraften einen lebenswürdigen, charaktervollen Menschen, von dem die Chemie wertvolle Leistungen erwarten durfte.

<sup>2)</sup> A. Werner, A. 321, 336 [1902].

J. S.

benutzten besteht darin, daß sich bei Einhaltung der Versuchsbedingungen Dinitro-Derivate des Phenanthrenchinons nur in verschwindender Menge bilden.



Die Überführung von 2-Nitro-phenanthrenchinon in 2-Oxy-phenanthrenchinon läßt sich auf dem üblichen Wege über die Amino- und Diazo-Verbindung erreichen. Der erste Prozeß in der Stufenfolge der Reaktionen, die Reduktion von 2-Nitro- zu 2-Amino-phenanthrenchinon ist bereits von A. Werner durchgeführt, und wir haben den Angaben desselben nichts Neues hinzuzufügen. Da das 2-Amino-phenanthrenchinon keinen Schmelzpunkt zeigt, ist es als solches nur schwer zu erkennen; wir haben es deshalb durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat in das 2-Amino-phenanthro-phenazin vom Schmp. 240° und durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das Diacetylderivat vom Schmp. 206–208° übergeführt.

Es ist nunmehr leicht, mit Hilfe dieser beiden Derivate das 2-Amino-phenanthrenchinon jederzeit zu erkennen. Bezüglich seiner Überführung in 2-Oxy-phenanthrenchinon über die Diazoverbindung liegen ebenfalls Angaben von A. Werner<sup>1)</sup> vor, die wir jedoch so wenig bestätigt fanden, daß es notwendig war, das Verfahren von neuem auszuarbeiten. Wenn man nämlich diesen Angaben folgt, so erhält man eine so geringe Ausbeute an reinem 2-Oxy-phenanthrenchinon, daß es nicht möglich gewesen wäre, dasselbe zum Ausgangsmaterial für weitere Versuche zu machen.

Zweckmäßiger ist es, das 2-Amino-phenanthrenchinon in rauchender Salzsäure zu suspendieren, diese Suspension durch Zufügen der berechneten Menge Natriumnitrit zu diazotieren und alsdann mit so viel Wasser zu verdünnen, daß das gebildete Diazoniumsalz vollständig in Lösung geht. Nachdem eine vollkommen klare, gelbe Lösung des Diazoniumsalzes vorliegt, kocht man diese bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung, wobei eine klare, tiefrote Lösung des 2-Oxy-phenanthrenchinons erhalten wird. Beim Erkalten der beim Verkochen resultierenden heißen, wäßrigen Lösung scheidet sich das

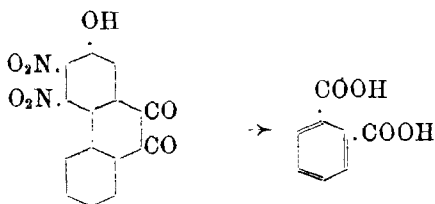
<sup>1)</sup> A. Werner, A. 322, 160 [1902].

2-Oxy-phenanthrenchinon so gut wie vollständig in schönen, tief dunkelroten Nadeln ab, die sogleich analysenrein sind.

Es liegt, wenn man genau nach diesen Angaben verfährt, hier ein besonders glatt verlaufendes Beispiel für das Verkochen von Diazoniumsalzen vor. Der einzige Nachteil bei diesem Verfahren ist der, daß man mit recht großen Flüssigkeitsmengen arbeiten muß. Es sind nämlich, um das aus 3 g 2-Amino-phenanthrenchinon erhaltene Diazoniumchlorid vollständig in Lösung zu bringen, 12--15 l Wasser notwendig. Für die Gewinnung von je 2.7 g 2-Oxy-phenanthrenchinon müssen also 15 l Flüssigkeit verwendet werden. Wir konnten vom 2-Oxy-phenanthrenchinon aus zu dem gleichen Trioxy-phenanthrenchinon gelangen, welches J. Schmidt und O. Schairer aus dem 4-Oxy-phenanthrenchinon, J. Schmidt und O. Geiger aus dem 3-Oxy-phenanthrenchinon dargestellt haben und das deshalb nunmehr mit aller Sicherheit als 2.3.4-Trioxy-phenanthrenchinon anzusprechen ist.

Wir erhielten durch Kochen des 2-Oxy-phenanthrenchinons mit konz. Salpetersäure ein Dinitro-Derivat, welches sich als 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon erwies.

Zunächst konnte in analoger Weise wie beim 4-Oxy-2.3-dinitro-phenanthrenchinon der Beweis erbracht werden, daß die drei Substituenten, die diese Verbindung enthält, tatsächlich in einem und demselben Benzolring des Phenanthrenkerns haften, da nämlich bei Oxydation der Verbindung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure als einziges faßbares Reaktionsprodukt Phthalsäure entsteht:



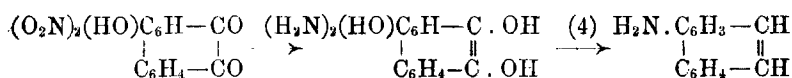
Es ist durch diesen Oxydationsverlauf aber nicht nur die Konstitution der in Frage kommenden Verbindung bis zu einem gewissen Grade geklärt worden, sondern es liegt außer dem von J. Schmidt und O. Schairer erbrachten nunmehr ein zweites Beispiel dafür vor, daß die Anwesenheit von drei Substituenten in einem und demselben Benzolring des Phenanthrenchinons die Festigkeit dieses Benzolringes sehr vermindert.

Das Phenanthrenchinon selbst liefert bekanntlich bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Diphensäure; einen ganz analogen Verlauf der Oxydation haben J. Schmidt und seine

Mitarbeiter bei einer größeren Anzahl von Mono- und Disubstitutionsprodukten nachgewiesen. Finden sich aber drei Substituenten in ein und demselben Benzolkern des Phenanthrens, wie das im 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon und im 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon der Fall ist, so wird nicht nur der Phenanthrenring zwischen den beiden Ketongruppen aufgespalten, sondern es wird auch der mit den Substituenten beladene Benzolkern verbrannt, so daß es zur Bildung von Phthalsäure kommt.

Durch das Oxydationsergebnis waren die Möglichkeiten für die Konstitution des 2-Oxy-dinitro-phenanthrenchinons auf drei beschränkt. Es konnte vorliegen: 2-Oxy-1,3- oder 2-Oxy-1,4- oder 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon. Da sich der direkte Beweis dafür erbringen ließ, daß eine der beiden Nitrogruppen in Stellung 4 haftet, scheidet von diesen drei Möglichkeiten die erstgenannte aus.

Dieser direkte Beweis für die Stellung einer Nitrogruppe ergab sich bei der energischen Reduktion des 2-Oxy-dinitro-phenanthrenchinons mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr bei 135°. Es wurde nämlich hierbei 4-Amino-phenanthren erhalten.



Von den weiteren Möglichkeiten kann die erstere schon auf Grund von Analogieschlüssen als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden. Es ist nämlich beim Studium der zahlreichen Substitutionsreaktionen des Phenanthrenchinons bisher nicht in einem einzigen Fall gelungen, ein 1-Derivat des Phenanthrenchinons zu erhalten, da eine ausgesprochene Abneigung der Substituenten zu bestehen scheint, die Stellung 1 des Phenanthrenkerns aufzusuchen. Somit ergibt sich als letzte und einzige Möglichkeit die, daß in der Verbindung das 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon vorliegt.

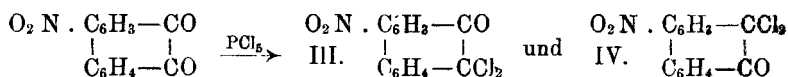
Im übrigen liegt auch der bindende Beweis für diese Annahme in der Identität des von uns aus 2-Oxy-phenanthrenchinon erhaltenen Trioxy-phenanthrenchinons mit dem von J. Schmidt und O. Schairer aus dem 4-Oxy-phenanthrenchinon, von J. Schmidt und Geiger aus dem 3-Oxy-phenanthrenchinon erhaltenen Trioxy-phenanthrenchinon, worüber später berichtet werden soll.

Nachdem die Ausbeute des Trioxy-phenanthrenchinons aus dem 2-Oxy-phenanthrenchinon über die Nitroverbindung viel zu wünschen übrig ließ, lag der Gedanke nahe, an Stelle der Nitroderivate andere Substitutionsprodukte des 2-Oxy-phenanthrenchinons herzustellen.

Wir haben zunächst die Einwirkung von Brom auf 2-Oxy-phenanthrenchinon näher studiert. Dabei entstehen, wie man auch die Versuchsbedingungen wählt, mehrere Produkte nebeneinander, so daß es nicht gelingt, eines derselben in größerer Ausbeute zu erhalten, um sie weiter als Ausgangsmaterial in der oben ange-deuteten Richtung zu benutzen.

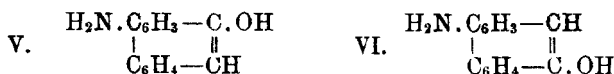
Wegen der geringen Löslichkeit des 2-Oxy-phenanthrenchinons in den in Frage kommenden Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw. ist es nicht möglich, die Bromierung in Lösung durchzuführen. Beim Erhitzen von 2-Oxy-phenanthrenchinon in wäßriger Suspension mit Brom im Einschlußrohr entstehen neben-einander ein Monobrom-Derivat vom Schmp. ca. 195°, ein Dibrom-Derivat vom Schmp. ca. 255° und ein Tribrom-Derivat, das bei etwa 290° schmilzt. Einigermassen rein konnte von diesen nur das Di-brom-Derivat erhalten werden, dessen eingehende Untersuchung aus den oben erwähnten Gründen nicht möglich war.

Wie schon J. Schmidt und J. Söll<sup>1)</sup>, ferner J. Schmidt und H. Lumpp<sup>2)</sup> gezeigt haben, sind die Dichlor-phenanthrone sehr reaktionsfähige Körper und daher zur Gewinnung weiterer Phenanthren-Abkömmlinge sehr geeignet. Wir versuchten deshalb auch, das 2-Nitro-phenanthrenchinon durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid zu chlorieren, was auch gelang. Bei der Chlorierung entstehen zwei Isomere, je nachdem der Keton-Sauerstoff in Stellung 9 oder in Stellung 10 durch Chlor ersetzt wird:



Wir bezeichnen sie als 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron (III.) und als 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron (IV.) Es ist jedoch noch unentschieden, in welchem der beiden Isomeren die Chloratome in Stellung 9 und 10 haften. Durch obige Bezeichnungsweise soll also nur die Isomerie der beiden Verbindungen zum Ausdruck gebracht werden, nicht aber die wirkliche Stellung der Chloratome.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gelang es, beide Isomere in 2-Amino-10-oxy-phenanthren (V.) bzw. 2-Amino-9-oxy-phenanthren (VI.) überzuführen.



<sup>1)</sup> J. Schmidt und J. Söll, B. 41, 3692 [1908].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und H. Lumpp, B. 41, 4215 [1908].

Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den Erfahrungen, die J. Schmidt und H. Lumpp<sup>1)</sup>, sowie J. Schmidt und J. Söll<sup>2)</sup> bei anderen Dichlor-phenanthronen gesammelt haben. Sie fanden nämlich, daß bei der Reduktion von Dichlor-phenanthronen mit Zinn und Salzsäure Chlor-oxy-phenanthrene entstehen, während bei der Reduktion von 2-Nitro-dichlor-phenanthron das Chlor vollständig entfernt und die Ketógruppe zur Hydroxylgruppe reduziert wird.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 2- und 4-Nitro-phenanthrenchinon (I. u. II.).

Man verfährt folgendermaßen: 30 g reines Phenanthrenchinon werden in einem offenen, 3 l haltenden Rundkolben mit 900 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) übergossen, wobei ein Teil mit roter Farbe in Lösung geht. Man erhitzt hierauf mit einem Dreibrenner die Flüssigkeit zum Sieden, wobei sich das Chinon vollständig auflöst. Nunmehr wird die Flüssigkeit 20 Min. in wallendem Sieden erhalten und alsdann, ohne daß man abkühlt, in 2 l Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich das Nitrierungsprodukt in gelben Flocken aus, die sich rasch zu Boden setzen. Man hebert die Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit ab, saugt alsdann ab und wäscht mit Wasser gut aus. Die scharf abgesaugte, hellgelbe Masse wird mit ca. 700 ccm Alkohol längere Zeit ausgekocht, wobei das 4-Nitro-phenanthrenchinon in Lösung geht. Das ungelöst bleibende 2-Nitro-phenanthrenchinon ist schon ziemlich rein und braucht nur noch einmal aus Eisessig umkrystallisiert zu werden. Man erhält es dann in gelben Nadeln, die bei 258—260° schmelzen. Ausbeute 16—17 g.

Die oben erwähnte alkoholische Lösung, welche das 4-Nitro-phenanthrenchinon enthält, wird auf die Hälfte eingeeengt und dann zum Erkalten gebracht, wobei die Hauptmenge des 4-Nitro-phenanthrenchinons auskrystallisiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ist es rein und schmilzt bei 176—177°. Ausbeute ca. 14—15 g.

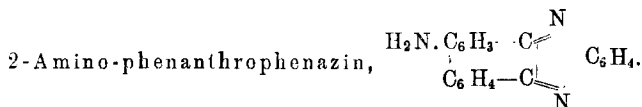
Die Überführung des 2-Nitro-phenanthrenchinons in 2-Amino-phenanthrenchinon erfolgte genau nach den Angaben von A. Werner<sup>3)</sup> und wir haben denselben nichts Neues hinzuzufügen. Man erhält so mühelos das

<sup>1)</sup> J. Schmidt und H. Lumpp, B. 41, 4216 [1908].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und J. Söll, B. 41, 3693 [1908].

<sup>3)</sup> A. Werner, A. 321, 338 [1902]. Besser ist die vor kurzem (B. 55, 541 [1922]) von K. Braß und E. Ferber mitgeteilte Darstellung des 2-Amino-phenanthrenchinons.

2-Amino-phenanthrenchinon, das durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol gereinigt wird. Es bildet prachtvolle, tiefblau-violette Nadeln, die bei 320° noch nicht klar schmelzen. Zur Charakterisierung wählten wir das entsprechende Phenazin, sowie das Acetyl-derivat, von welchen sich das erstere gut zur Erkennung der Verbindung eignet.



0.5 g reines 2-Amino-phenanthrenchinon werden in 200 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge (0.6 g) *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Schon nach kurzem Kochen am Rückflußkühler scheiden sich aus der kochenden Flüssigkeit hellgelb gefärbte, feine Nadelchen aus. Nach 15 Min. langem Kochen wird die Flüssigkeit abgekühlt, die Krystalle werden abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen. Die so erhaltenen, fein verfilzten Nadelchen sind das Chlorhydrat vom 2-Amino-phenanthrophenazin und schmelzen bei 298—300°.

0.1490 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 717 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Ber. N 12.68. Gef. N 12.97.

Man erhält durch Verreiben des Chlorhydrats mit Ammoniak die freie Base, das 2-Amino-phenanthrophenazin. Es bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 240°.

0.1388 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 732 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3$ . Ber. N 14.25. Gef. N 14.42.

*N,N*-Diacetylderivat des 2-Amino-phenanthrenchinons.

0.5 g 2-Amino-phenanthrenchinon werden mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht, wobei zunächst nur ein sehr geringer Teil mit rotbrauner Farbe in Lösung geht. Erst nach 2-stündigem Kochen war das Amin vollständig gelöst; die Lösung war jetzt nicht mehr rotbraun, sondern tief dunkelgrün. Um aus ihr das Reaktionsprodukt zu isolieren, wurde der größte Teil des überschüssigen Essigsäure-anhydrids abdestilliert, und die zurückbleibende Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei ein fast weißes Produkt ausfiel. Es wird durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt und scheidet sich aus diesem als grünlich-weißes Pulver ab, das bei 206—208° schmilzt.

0.3106 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 726 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 4.56. Gef. N 4.63.

Überführung des 2-Amino-phenanthrenchinons über die Diazoverbindung in das 2-Oxy-phenanthrenchinon.

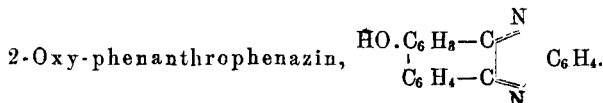
Die Angaben, die A. Werner für die Gewinnung von 2-Oxy-phenanthrenchinon aus 2-Amino-phenanthrenchinon unter Vermittlung

der Diazoverbindung macht, sind, wenn man ein reines Präparat in einigermaßen befriedigender Menge erhalten will, unbrauchbar. Man kann aus dem 2-Amino-phenanthrenchinon ein sehr reines 2-Oxy-phenanthrenchinon in einer Ausbeute von etwa 90 % erhalten, wenn man folgendes Verfahren einschlägt:

3 g reines fein pulverisiertes 2-Amino-phenanthrenchinon werden in einer Porzellanschale, die in Eis gekühlt ist, mit 75 ccm konz. reiner Salzsäure zu einem feinen Brei angerieben; es bildet sich das braunrote Chlorhydrat des Amins. Man fügt der Suspension unter fortwährendem Umrühren allmählich die berechnete Menge (1.1 g) Natriumnitrit, welches in wenig Wasser gelöst ist, zu. Je weiter die Diazotierung fortschreitet, um so heller wird die ursprünglich braune Flüssigkeit, bis sie schließlich ganz hellgelb geworden ist. Nunmehr wird die hellgelbe Suspension des entstandenen Diazoniumchlorids mit so viel destilliertem Wasser versetzt, bis eine vollkommen klare Lösung vorliegt. Hierzu ist wegen der geringen Löslichkeit des Diazoniumchlorids eine sehr große Menge Wasser, nämlich etwa 12 l, notwendig. Die an der Saugpumpe filtrierte Lösung wird zum Sieden erhitzt. Es tritt Stickstoff-Entwicklung ein, und die hellgelbe Lösung wird allmählich dunkelrot. Man setzt das Sieden ca. 10—15 Min. fort.

Beim Erkalten der roten Flüssigkeit scheidet sich das 2-Oxy-phenanthrenchinon in prächtigen, braunroten Nadelchen ab und zwar so vollständig, daß die Lösung nahezu farblos und das Aufarbeiten der Mutterlauge überflüssig ist. Man hebert den größten Teil der Flüssigkeit ab, filtrierte den Rest an der Saugpumpe und trocknet das auf dem Filter verbleibende 2-Oxy-phenanthrenchinon auf dem Wasserbad. Auf diese Weise erhält man 2.7 g 2-Oxy-phenanthrenchinon in sehr schönen, dunkelroten Nadelchen vom Schmp. 283—285°. Die Ausbeute beträgt also 90 %.

Den Angaben von Werner über die Eigenschaften des 2-Oxy-phenanthrenchinons ist nichts anzufügen. Wir haben zur weiteren Charakteristik desselben noch die Kondensationsprodukte mit *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat und Semicarbazid-Chlorhydrat hergestellt.



0.5 g 2-Oxy-phenanthrenchinon werden in 75 ccm siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit 0.3 g (etwas mehr als die berechnete Menge) *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt und am Rückflußkühler 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktions-



produkt als braunes Pulver aus, das zwischen 255° und 258° schmilzt. Es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält es dabei in hellbraunen, mikroskopischen Kryställchen, die bei 258–259° schmelzen.

0.1580 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{20}H_{12}N_2O$ . Ber. N 9.47. Gef. N 9.85.

#### Monosemicarbazon vom 2-Oxy-phenanthrenchinon.

0.5 g 2-Oxy-phenanthrenchinon werden in 100 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit der konzentrierten, wäßrigen Lösung von 0.37 g Semicarbazid-Chlorhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt und am Rückflußkühler 3 Stdn. gekocht. Man filtriert die heiße Flüssigkeit von geringen Mengen ungelöst gebliebener Substanz ab, engt auf die Hälfte ein und läßt erkalten. Das Semicarbazon scheidet sich als braunrotes Pulver ab und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet braunrote Kryställchen, die bei 263–265° u. Z. schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 24 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 14.96. Gef. N 15.20.

#### Gewinnung von 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon aus 2-Oxy-phenanthrenchinon.

Es erweist sich zweckmäßig, das 2-Oxy-phenanthrenchinon in Portionen von je 1 g in folgender Weise zu verarbeiten: 1 g 2-Oxy-phenanthrenchinon wird im Reagensglas mit 10 ccm konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35 versetzt, wobei zunächst keine weitere Veränderung wahrzunehmen ist. Beim Erhitzen bemerkt man sogleich, wie das dunkelbraune 2-Oxy-phenanthrenchinon allmählich eine feurigrote Farbe annimmt. Man erhitzt über freier Flamme solange, bis derartige feurig-rote Partikelchen von eben entstandener Nitroverbindung in der Flüssigkeit aufzusteigen beginnen und entfernt alsdann die Flamme. Die Nitrierung schreitet nun infolge der Reaktionswärme von selbst weiter unter lebhaftem Entweichen von Stickoxyden. Nachdem die Entwicklung von Stickoxyden nachgelassen hat, kocht man noch einmal auf und gießt alsdann die feurig-rote Masse in kaltes Wasser, wobei das 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon sich rasch zu Boden setzt. Es wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Zur Reinigung benutzt man die stark sauren Eigenschaften des 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinons, die es bedingen, daß es in einer Lösung von Natriumbicarbonat löslich ist. Man digeriert es auf dem Wasserbad mit Natriumbicarbonat-Lösung; dabei geht es in das tiefdunkelgrüne Natriumsalz über, das zum Teil in Lösung geht, zum Teil ungelöst zurückbleibt. Man filtriert, kocht den Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Auf dem Filter verbleiben schließlich geringe Mengen von unverändertem 2-Oxy-phenanthrenchinon. Die vereinigten grünen Lösungen

des Natriumsalzes werden langsam mit konz. Salzsäure übersättigt, wobei das Oxy-dinitro-phenanthrenchinon als ziegelrotes Pulver ausfällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.2180 g Sbst.: 0.4296 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1793 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 732 mm). — 0.1546 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 711 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.5, H 1.93, N 8.92.

Gef. » 53.74, » 2.26, » 8.95, 8.93.

Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich von 220° ab unter Dunkelfärbung. Sie löst sich ziemlich gut in Äthylalkohol mit dunkelbrauner, in Eisessig mit roter Farbe, außerordentlich schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Keines der angeführten Lösungsmittel eignet sich zum Umkrystallisieren der Substanz, und es ist deshalb am besten, sie wie vorstehend beschrieben, über das Natriumsalz zu reinigen. Die Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle dunkelbraun, die Färbung wird bei nachträglichem Behandeln mit Essigsäure etwas heller.

Beim Behandeln des 2-Oxy-dinitro-phenanthrenchinons mit Natriumhydro-sulfit-Lösung erhält man eine hellgelbe Küpe, die auf Wolle und Baumwolle zieht, bei darauffolgender Oxydation mit Luft werden die Fasern hellbraun gefärbt.

#### Reduktion von 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon zu 4-Amino-phenanthren.

2 Schießröhren werden mit je 1 g 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon, 1 g rotem Phosphor und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 2.05 unter Eiskühlung beschickt. Trotz der Kühlung mit Eis tritt alsbald, bevor die Röhren zugeschmolzen werden können, eine heftige Reaktion ein; wenn sie vorüber ist, gibt man in jedes Rohr noch 2 ccm von derselben konz. Jodwasserstoffsäure. Nunmehr werden die Röhren mit Kohlensäure gefüllt und zugeschmolzen. Man wärmt den Schießofen langsam an, bis die Temperatur von 135° erreicht ist und erhält alsdann 6 Stdn. auf dieser Höhe. Trotz der Füllung mit Kohlensäure entzündet sich beim Aufschmelzen der Capillare fast regelmäßig der Phosphorwasserstoff und brennt in einer langen Stichflamme aus dem Rohr heraus.

Das Rohr enthält, außer Krystallen von Phosphoniumjodid, eine harzige Masse; dieselbe wird in einen geräumigen Kolben gespült und zunächst durch Destillation mit Wasserdampf von öligen Beimengungen (Hydro-phanthren?) befreit. Die harzige Masse wird hierbei fest. Man filtriert die feste Substanz ab, sie besteht jedenfalls aus Kondensations- und Zersetzungsprodukten, wie ihre gesamten Eigenschaften vermuten ließen, so daß sie nicht weiter untersucht

wurden. Das Filtrat von dieser festen Masse enthält das 4-Amino-phenanthren als jodwasserstoffsaurer Salz. Nach dem Erkalten übersättigt man es mit Natronlauge, wobei das 4-Amino-phenanthren in Gestalt weißer Flocken zur Abscheidung gelangt. Diese werden abfiltriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Das so erhaltene Präparat schmolz, mit einem durch Reduktion von 4-Nitro-phenanthren erhaltenen 4-Amino-phenanthren am selben Thermometer erhitzt, mit diesem gleichzeitig bei 104–105°, zeigte auch die Löslichkeit und alle übrigen Eigenschaften des 4-Amino-phenanthrens.

Zur weiteren Charakteristik führten wir das Präparat noch in das Pikrolonat über, das bei 232° unter Zersetzung schmolz.

#### Oxydation von 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon zu Phthalsäure.

2.5 g 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon werden mit 24 ccm konz. Schwefelsäure zu einer feinen Paste verrieben. Man setzt dieser Paste unter fortwährendem Rühren allmählich 120 ccm Wasser zu, spült sie hi erauf in einen geräumigen Kolben, versetzt mit einer Lösung von 10 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser und kocht die Flüssigkeit am Rückflußkühler.

Die Oxydation vollzieht sich langsam unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit und ist nach etwa 8 Stdn. beendet. Man erkennt dies daran, daß nünmehr eine dunkelgrüne, nahezu klare Lösung vorliegt. Sie enthält nur noch geringe Mengen (0.2 g) unverändertes Oxy-dinitro-phenanthrenchinon, das durch Filtration beseitigt wird.

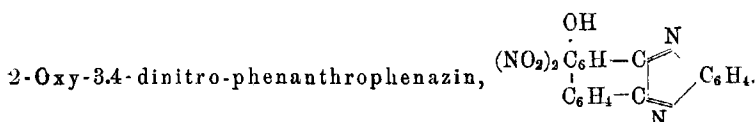
Das dunkelgrüne Filtrat wird auf dem Wasserbade etwa auf den dritten Teil eingeeengt und dann über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge der Phthalsäure in den charakteristischen weißen Krystallen aus, die durch Filtration gesammelt werden. Den Rest derselben erhält man durch Ausäthern der Flüssigkeit. Die gesamte Menge der Phthalsäure wird durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt und schmilzt dann bei 203° u. Z. Ausbeute ca. 0.7 g.

0.1313 g Sbst.: 0.2770 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.83, H 3.64.

Gef. » 57.54, » 3.82.

Von den Derivaten sind das Phenazin und das Monoxim am besten geeignet zur Erkennung der Verbindung.



0.8 g 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon werden in 300 ccm heißem Alkohol gelöst, etwa Ungelöstes wird abfiltriert. Die Lösung wird mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 0.4 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat versetzt und am Rückflußkühler ca. 3 Stdn. gekocht. Gegen Schluß der Reaktion trübt sich die vorher klare Lösung. Man läßt erkalten und erhält das 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrophenazin in Gestalt von hellbraunen, mikroskopischen Krystallen, die bei 251° u. Z. schmelzen.

0.1488 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 738 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$ . Ber. N 14.52. Gef. N 14.60.

#### Monoxim von 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon.

Die Lösung von 0.8 g 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon in 300 ccm heißem Alkohol wird mit der wäßrigen Lösung von 0.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat (2 Mol.) 2 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraunrote Lösung wird dabei heller. Nach dem Einengen scheidet sich aus ihr das Oxim in braunen Krystallen ab, die bei 211° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1350 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 745 mm).

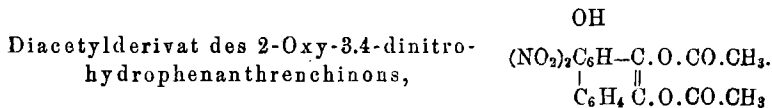
$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 12.78. Gef. N 12.82.

#### 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon-monosemicarbazon.

Die Lösung von 0.5 g 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon in 200 ccm heißem Alkohol wird mit der wäßrigen Lösung von 0.25 g Semicarbazid-Chlorhydrat (1½ Mol.) vereinigt und am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelrotbraune Lösung wird dabei heller, und nach etwa ½ Stde. beginnt die Abscheidung eines rotbraunen Pulvers. Man kocht noch 1 Stde. und filtriert ab. Man erhält so rotbraune Kryställchen, die bei 270° noch nicht schmelzen.

0.1494 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 18.88. Gef. N 18.83.



1 g 2-Oxy-3,4-dinitro-phenanthrenchinon wird in benzolischer Suspension mit 0.344 g Phenyl-hydrazin (genau 1 Mol.) versetzt und die Suspension am Rückflußkühler gekocht, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört. Hierbei geht die Hauptmenge der vorhandenen rotbraunen Substanz in Lösung. Man filtriert von geringen Mengen harziger Produkte ab, versetzt das Filtrat mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und erhitzt 2 Stdn. Das Benzol wird vollständig abgedampft und außerdem noch ein Teil des Essigsäure-anhydrids. Beim

Erkalten scheidet sich eine braune Masse aus, die beim Digerieren mit Eisessig nahezu weiß wird. Das so erhaltene Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 232° und ist, wie die Analyse zeigt, das Diacetylderivat von 2-Oxy-3.4-dinitro-hydrophenanthrenchinon.

0.2364 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{18}H_{12}O_5N_2$ . Ber. N 7.00. Gef. N 7.21.

#### Reduktion des 2-Oxy-3.4-dinitro- zu 2-Oxy-3.4-diamino-phenanthrenchinon.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert glatt das 2-Oxy-3.4-diamino-hydrophenanthrenchinon, das sich durch Oxydation mit Luft leicht in 2-Oxy-3.4-diamino-phenanthrenchinon verwandelt.

Man verfährt zweckmäßig wie folgt: 5 g 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon werden mit konz. Salzsäure zu einem feinen, dünnen Brei verrieben, dann mit 250 ccm konz. Salzsäure in einen geräumigen Kolben gespült und unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit 30 g Zinn versetzt. Das rote Oxy-dinitro-phenanthrenchinon wird alsbald braunrot, dann dunkelbraun und schließlich weiß. Nach 12 Stdn. ist die Reduktion beendet, und es liegt eine fast klare Lösung vor, auf der nur ein sehr geringer Teil des entstandenen Zinndoppelsalzes schwimmt. Man entfernt den größten Teil der Salzsäure durch Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand in ca. 700 ccm heißem Wasser auf und entzinnt die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn ist zunächst eine farblose, klare Lösung, die das salzsaure Salz des 2-Oxy-3.4-diamino-hydrophenanthrenchinons enthält. Sie wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sie sich zufolge Oxydation der Hydrochinon- zur Chinon-Gruppe allmählich tiefdunkelrot färbt. Als Abdampfrückstand hinterbleibt ein tiefdunkelrotes Pulver, das beinahe schwarz erscheint und das Chlorhydrat des 2-Oxy-3.4-diamino-phenanthrenchinons darstellt. Ausbeute 4.2 g.

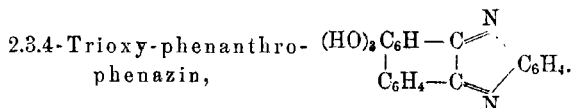
Die Verbindung löst sich in Alkohol mit tiefdunkelroter Farbe und zeigt so wenig angenehme Eigenschaften, daß wir sie nicht weiter untersuchten, sondern sie direkt über die Diazoverbindung in das 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon überführten.

#### Überführung des 2-Oxy-3.4-diamino-phenanthrenchinons in 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon.

4 g vom Chlorhydrat des 2-Oxy-3.4-diamino-phenanthrenchinons werden mit 100 ccm konz. Salzsäure fein verrieben. Die Flüssigkeit wird durch Einbetten der Reibschale in Eis gekühlt und dann all-

mählich mit der berechneten Menge (2.25 g) Natriumnitrit, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Hierbei tritt die Diazotierung ein, aber es bilden sich in großer Menge auch schwarzbraune Oxydationsprodukte, die ungelöst bleiben. Man filtriert und zersetzt die rote Diazoniumsalz-Lösung durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade. Hierbei fallen etwa 0.3 g eines schwarzen Produktes aus, das aber noch nicht das Trioxy-phenanthrenchinon ist, vielmehr scheint es ein Dioxy-amino-phenanthrenchinon zu sein. Wir haben deshalb diese 0.3 g nochmals der Behandlung mit 0.2 g Natriumnitrit in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, unterworfen und dann die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, zur Zersetzung der neu erzeugten Diazogruppe auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei resultierte eine rotbraune Substanz, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, sich vielmehr gegen 186° zu zersetzen begann, und bei 235° vollständig geschmolzen war.

Da das Trioxy-phenanthrenchinon aus dem 4-Nitro-phenanthrenchinon außerordentlich schwierig zu bereiten ist, konnte es bisher auch nicht genügend charakterisiert werden, und wir haben deshalb die bestehende Lücke ausgefüllt, indem wir von der Verbindung das Phenazin und das Monosemicarbazon darstellten.



0.3 g 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon werden in 500 ccm siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit 0.15 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat (etwas mehr als die berechnete Menge) am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 1-stündigem Kochen tritt schwache Trübung der zunächst klaren, dunkel-roten Flüssigkeit ein. Man erhitzt noch 2 Stdn., dampft dann auf ein kleines Volumen ein und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das 2.3.4-Trioxo-phenanthrophenazin in dunkelbraunen, mikroskopischen Krystallen aus, die bei 255—258° unter Zersetzung schmelzen.

0.1535 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{20}H_{12}N_2O_3$ . Ber. N 8.54. Gef. N 8.33.

#### Monosemicarbazon von 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon.

0.2 g Trioxo-phenanthrenchinon werden in 350 ccm heißem Alkohol gelöst und der Lösung 0.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat (etwas mehr als die berechnete Menge) zugefügt. Nach 4—5-stündigem Kochen wird die Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt und dann zum Erkalten gebracht. Dabei scheidet sich das Semicarbazon als braunrotes Pulver ab, das von 270° an sich allmählich zersetzt.

0.1120 g Subst.: 13 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{15}H_{11}O_5N_3$ . Ber. N 13.43. Gef. N 13.25.

### Bromierung des 2-Oxy-phenanthrenchinons.

Für die Bromierung des 2-Oxy-phenanthrenchinons in passenden Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ist dessen geringe Löslichkeit ungünstig. Wir haben trotzdem mehrere Versuche in dieser Richtung ausgeführt, ohne bemerkenswerte Resultate zu erhalten. Schließlich sind wir dem Wege gefolgt, welchen J. Schmidt und Junghans bei der Bromierung des Phenanthrenchinons einschlugen und haben das 2-Oxy-phenanthrenchinon in wäßriger Suspension mit Brom im Rohr erhitzt.

Hierbei tritt tatsächlich Bromierung ein, aber es entstehen nebeneinander ein Mono-, ein Di- und ein Tribrom-Derivat, von denen ersteres bei etwa 195°, das Dibrom-Derivat bei 255° und das Tribrom-Derivat bei etwa 290° schmilzt. Einigermassen rein konnten wir nur das Dibrom-Derivat gewinnen.

Um der Hauptsache nach 2-Oxy-dibrom-phenanthrenchinon zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: Je ein Rohr wird beschickt mit einer Mischung von 1 g 2-Oxy-phenanthrenchinon, 10 g Wasser und 1 ccm Brom und alsdann im Schiefsofen 5 Stdn. lang auf 110° erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter ganz schwachem Druck. Das Reaktionsprodukt ist frei von Harzen und bildet ein schweres, dunkelbraunes Pulver. Man filtriert ab und wäscht es zur Entfernung von anhaltendem Brom mit schwefliger Säure gut aus. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt unscharf bei etwa 250°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man rotbraune Krystalle, die bei 255° schmelzen.

0.1570 g Subst.: 0.2476 g  $CO_2$ , 0.0250 g  $H_2O$ . — 0.2470 g Subst. gaben nach dem Verglühen mit Kalk 0.2466 g AgBr.

$C_{14}H_6O_3Br_2$ . Ber. C 43.98, H 1.58, Br 41.86.

Gef. » 43.01, » 1.78, » 42.49.

Die Substanz ist nicht vollständig reines 2-Oxy-dibrom-phenanthrenchinon sondern enthält etwas 2-Oxy-tribrom-phenanthrenchinon. Die Bemühungen, es von diesem durch häufiges Umkrystallisieren zu befreien, waren erfolglos, auch nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Präparat noch den gleichen Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung, wie sie oben angeführt wurde.

### Darstellung von 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron (III.) und 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron (IV.) aus 2-Nitro-phenanthrenchinon.

20 g reines 2-Nitro-phenanthrenchinon werden mit 120 ccm trockenem Benzol und 40 g Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler ge-

kocht. Kühler und Kolben sind zweckmäßig durch einen Glasschliff miteinander verbunden. Aus dem Kühler entweichen Phosphorchloride, und allmählich entsteht aus der Suspension eine klare Lösung, gewöhnlich ist dies nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn. der Fall. Man filtriert von geringen Mengen ungelöst gebliebener Substanz ab und läßt das Filtrat im Schwefelsäure-Exsiccator erkalten. Die stark übersättigte Lösung bleibt dabei gewöhnlich klar, erstarrt jedoch beim Reiben mit einem Glasstab alsbald zu einem dicken, gelblichen Krystallbrei. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Benzol nach und krystallisiert das Rohprodukt aus Eisessig um. Die Ausbeute beträgt 5 g. Die benzolische Mutterlauge von dieser Krystallisation wird im Vakuum eingengt und der Rückstand auf Ton gestrichen. Er besteht zur Hauptsache aus dem isomeren 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron.

### 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron (III.)

krystallisiert aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln, manchmal auch in Blättchen, und schmilzt scharf bei 186°.

0.1603 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O. — 0.2194 g Sbst.: 9.1 ccm N (14°, 747 mm). — 0.3730 g Sbst.: 0.3508 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.55, H 2.29, N 4.55, Cl 23.02.

Gef. » 54.04, » 2.75, » 4.85, » 23.25.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Eisessig und Alkohol.

Bei der

### Reduktion des 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthrons zum 2-Amino-10-oxy-phenanthren (V.)

war es trotz zahlreicher Versuche nicht möglich, als Zwischenstufe das 2-Amino-9-chlor-10-oxy-phenanthren festzuhalten.

1.2 g fein zerriebenes 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron werden in etwa 50 ccm konz. Salzsäure suspendiert, in die Suspension unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 7.5 g Zinngranalien (das 4-fache der berechneten Menge) eingetragen. Die gelbe Substanz färbt sich allmählich heller, und schließlich liegt ein reinweißes Produkt vor. Man filtriert nach dem Erkalten von der konz. Salzsäure ab und zerlegt das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff. Zu dem Zweck wird es in etwa  $\frac{3}{4}$  l heißem Wasser gelöst, wobei nicht selten basisches Zinnchlorid sich abscheidet. In die Lösung leitet man, auch wenn sie nicht klar ist, unter Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff ein. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit viel konz. Salzsäure versetzt, wobei das Chlor-



hydrat desamins in weißen Flocken infolge seiner Unlöslichkeit in verd. Salzsäure ausfällt. Diese Isolierung desamins ist ratsamer, als vollkommenes Eindampfen des Filtrats vom Schwefelzinn, weil hierbei zufolge der Oxydation sehr leicht Verharzung eintritt.

Das Chlorhydrat wird durch Verreiben mit Natriumbicarbonatlösung zerlegt; man erhält so das freie Amin in grauen Flocken vom Schmp. etwa 195°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das 2-Amino-10-oxy-phenanthren bei 221°.

0.1552 g Sbst.: 0.4544 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 734 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 80.38, H 5.30, N 6.69.

Gef. » 79.85, » 5.24, » 6.99.

Die Verbindung wurde durch die Benzoyl- und Acetyl-Verbindung näher charakterisiert, von denen sich insbesondere das letztere Derivat zu deren Erkennung eignet.

*N,O*-Dibenzoylderivat des 2-Amino-10-oxy-phenanthrens.

2-Amino-10-oxy-phenanthren wird in überschüssiger, verd. Natronlauge gelöst. Die Lösung wird mit etwas mehr Benzoylchlorid, als sich für 2 Mol. berechnet, allmählich unter kräftigem Umschütteln versetzt. Dabei scheidet sich das Benzoylderivat als feste Masse aus. Es wird durch Filtration gesammelt und schmilzt in rohem Zustande bei ca. 190—195°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in fast farblosen Kryställchen vom Schmp. 225—226°.

0.2638 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 3.36. Gef. N 3.67.

*N,O*-Diacetylderivat des 2-Amino-10-oxy-phenanthrens.

0.5 g 2-Amino-10-oxy-phenanthren werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Aus der Lösung scheidet sich zunächst in geringer Menge ein rötliches Pulver ab, von dem man abfiltriert. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren allmählich schöne, große, Rhomboederartige Krystalle aus, die scharf bei 182° schmelzen. Die Analyse deutet darauf hin, daß es sich um ein Diacetylderivat handelt, welches mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Essigsäureanhydrid krystallisiert.

0.2210 g Sbst.: 0.5634 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N und  $\frac{1}{2}$  Mol. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.77, H 5.26.

Gef. » 69.53, » 5.42.

Eine direkte Bestimmung des Krystall-Essigsäureanhydrids war nicht möglich, da die Substanz bei längerem Erhitzen auf 120° Zersetzung erleidet.

#### 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron (IV.).

Wie im Vorhergehenden erwähnt ist, beträgt die Ausbeute an reinem 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron nur etwa 25 % der von der Theorie geforderten Menge, und es finden sich in der benzolischen Mutterlauge

von dem 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron reichliche Mengen des Isomeren, des 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthrons.

Um dasselbe zu isolieren, dampft man die benzolische Mutterauge im Vakuum ein, bis sie breiige Konsistenz zeigt, und streicht nach dem Erkalten die schmierige, braune Masse auf Ton. Nach etwa 24 Stdn. findet man auf dem Ton eine trockne, braune, harzige Masse vor. Diese wird mit kaltem Eisessig verrieben, dabei gehen Verunreinigungen in Lösung und die Substanz wird hellgelb. Schließlich krystallisiert man sie so oft aus Eisessig um, bis der Schmelzpunkt des Präparates konstant bleibt, gewöhnlich ist das schon nach 2—3-maligem Umkrystallisieren erreicht.

Das so erhaltene 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron bildet Nadeln, die wesentlich heller gefärbt sind als die des Isomeren und schmilzt bei 162—163°.

0.1404 g Sbst.: 0.2786 g CO<sub>2</sub>, 0.0286 g H<sub>2</sub>O. — 0.3272 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 737 mm). — 0.3422 g Sbst.: 0.3280 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.55, H 2.29, N 4.55, Cl 23.02.

Gef. » 54.12, » 2.28, » 4.71, » 23.70.

Die Verbindung zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie das isomere 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron, nur ist sie in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das letztere.

Die

#### Reduktion von 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron zu 2-Amino-9-oxy-phenanthren (VI.)

gestaltet sich ähnlich wie die im Vorstehenden beschriebene Reduktion der isomeren Verbindung. Man erhält das Amin dabei in mikroskopischen, fast weißen Kryställchen, welche bei 194—195° unter Zersetzung schmelzen; dieser Schmelzpunkt bleibt auch bei weiterem Umkrystallisieren konstant.

0.1241 g Sbst.: 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O. — 0.1870 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 733 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 80.38, H 5.30, N 6.69.

Gef. » 80.17, » 5.22, » 6.55,

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Von dem strukturisomeren 2-Amino-10-oxy-phenanthren unterscheidet sie sich, außer im Schmelzpunkt, vor allem dadurch, daß sie in Alkohol weit leichter löslich ist.

Das Benzoylderivat des 2-Amino-9-oxy-phenanthrens erhält man am besten nach der Methode von Schotten-Baumann. Es kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gut gereinigt werden und schmilzt bei 160° unter Zersetzung.