

**198. Julius Schmidt und Otto Schairer<sup>†</sup>: Über die Gewinnung von 2-Oxy-morpholchinon (2,3,4-Trioxy-phenanthrenchinon) aus 4-Nitro-phenanthrenchinon.**

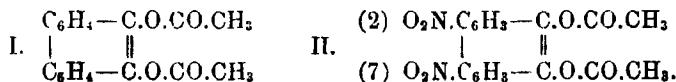
[**Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXIV. Mitteilung<sup>1)</sup>.**]

(Eingegangen am 22. Dezember 1922.)

Bisher konnte vom Phenanthren aus von Abbauprodukten der Opium-Alkaloide nur das Morpholchinon (3,4-Dioxy-phenanthrenchinon) durch J. Schmidt und J. Söll<sup>2)</sup> dargestellt werden. Der hierbei eingeschlagene Weg ist sehr mühsam schon deshalb, weil die Darstellung des Ausgangsmaterials 3-Nitro-phenanthrenchinon aus Phenanthrenchinon sich umständlich gestaltet, und die schließliche Ausbeute an Morpholchinon ist recht gering.

Wir haben deshalb versucht, von dem früher von J. Schmidt und P. C. Austin<sup>3)</sup> beschriebenen 4-Nitro-phenanthrenchinon ausgehend, zum Morpholchinon oder einem Substitutionsprodukt desselben zu gelangen.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Da die Methode von J. Schmidt und P. C. Austin<sup>3)</sup> zur Darstellung von 4-Nitro-phenanthrenchinon aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Salpetersäure nur ca. 20—25% Ausbeute ergibt, versuchten wir zunächst, ob es nicht möglich wäre, dasselbe nach einer besseren Methode zu gewinnen. Man könnte vermuten, daß es durch Herbeiführung orientierender Einflüsse gelingen würde, die Nitrogruppe ausschließlich in die 4-Stellung des Phenanthrenkernes zu dirigieren und so die Entstehung von 2-Nitro-phenanthrenchinon, wie sie bei der Methode von J. Schmidt und P. C. Austin statt hat, zu unterdrücken. Aus diesem Grund haben wir die Einwirkung von Salpetersäure auf die Acetylivate des Phenanthrenhydrochinons studiert, allerdings ohne dabei, wie sogleich bemerkt sei, das gewünschte Ziel zu erreichen. Keines der beiden Acetylivate liefert beim Behandeln mit Salpetersäure unter den verschiedensten Bedingungen 4-Nitro-phenanthrenchinon. Es macht sich überhaupt ein orientierender Einfluß der Oxy- bzw. Acetoxygruppe bei der Einwirkung von Salpetersäure nicht bemerkbar, vielmehr sucht die Nitrogruppe die gleichen Stellungen auf wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthrenchinon. So ist es gelungen, durch Behandeln des 9,10-Diacetoxy-phenanthrens (I) mit Salpetersäure ein Darstellungsverfahren für das 2,7-Dinitro-9,10-diacetoxy-phenanthren (II) auszuarbeiten, welches auf andere Weise nur schwer zugänglich ist.



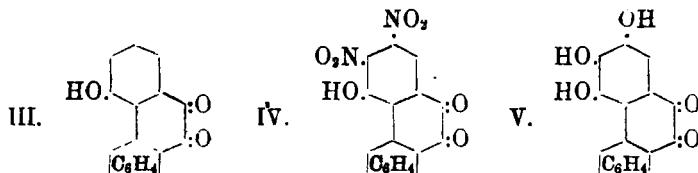
2. Den Schlüssel für die Gewinnung des 2-Oxy-morpholchinons bot das Verhalten des 4-Oxy-phenanthrenchinons (III) bei

<sup>1)</sup> Die XXXIII. Mitteilung findet sich B. 55, 1194 [1922].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und J. Söll, B. 41, 3696 [1908].

<sup>3)</sup> J. Schmidt und P. C. Austin, B. 36, 3731 [1903]; J. Schmidt und O. Spoun, B. 55, 1194 [1922].

der Nitrierung. Wenn man nämlich das 4-Oxy-phenanthrenchinon in kleinen Portionen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35 kurze Zeit erhitzt, so bildet sich in verhältnismäßig glatter Weise eine Dinitroverbindung, welche als 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon (IV) aufzu-



fassen ist. Sie zeichnet sich durch angenäherte physikalische Eigenschaften aus, krystallisiert aus Eisessig in prächtig hellroten Blättern, die bei 248° unt. Zers. schmelzen und liefert gut krystallisierende Derivate. Zum Nachweis eignet sich am besten das Phenazin, welches in hellbräunlichen Nadeln krystallisiert und bei 240° unt. Zers. schmilzt.

3. Die Konstitution des 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinons ergab sich aus seinem Verhalten beim oxydativen Abbau. Wir erhielten nämlich bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure weder eine Diphenosäure, noch eine substituierte Benzoësäure, sondern neben Kohlensäure lediglich Phthalsäure. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß die beiden Nitrogruppen in einem und demselben Benzolring des Phenanthrenkerns, an dem auch die Hydroxylgruppe sitzt, haften. So mit waren die Möglichkeiten für die Konstitution des 4-Oxy-dinitro-phenanthrenchinons auf 3 eingeschränkt. Es konnte sich nur um 4-Oxy-2,3-, -1,3- oder -1,2-dinitro-phenanthrenchinon handeln. Da aber bei den zahlreichen Substitutionsreaktionen, die J. Schmidt und seine Mitarbeiter studiert haben, nicht ein einziger Fall bekannt geworden ist, bei welchem ein Substituent in die Stellung 1 des Phenanthrenkerns eingetreten wäre, da sich vielmehr stets ergab, daß eine Abneigung gegen das Aufsuchen dieser 1-Stellung herrscht, so kann auch im vorliegenden Fall die Stellung einer Nitrogruppe in der Stellung 1 als ausgeschlossen gelten. Dann bleibt aber nur noch eine einzige Möglichkeit übrig, nämlich die, daß in der Nitroverbindung das 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon vorliegt. Weitere Beweise hierfür ergaben sich dadurch, daß in der unten näher zu behandelnden Trioxyverbindung V, welche aus dem 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon erhalten wurde durch Austausch der Nitro- gegen Hydroxylgruppen, ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff vorliegt, der die OH-Gruppen also in Alizarin-(o)-Stellung trägt. Schließlich wurde auch nachgewiesen, daß man zu dem gleichen, eben erwähnten Trioxy-phenanthrenchinon gelangt, nicht nur, wenn man vom 4-Monoxy-, sondern auch wenn man vom 3-Monoxy- oder aber vom 2-Monoxy-phenanthrenchinon ausgeht<sup>4)</sup>.

4. Der Übergang vom 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon zum 2,3,4-Trioxy-phenanthrenchinon (V) ließ sich in ähnlicher Weise bewerkstelligen, wie der vom 4-Nitro-phenanthrenchinon zum 4-Oxy-phenanthrenchinon, also über die entsprechende Diamino- und Bis diazoverbindung. Leider ergaben sich auch hier die gleichen Schwierigkeiten wie oben, d.h. die Diazotierung des 4-Oxy-2,3-diamino-phenanthrenchinons

<sup>4)</sup> J. Schmidt und O. Spoun, B. 55, 1194 (1922). Über die einschlägigen Versuche mit dem 3-Oxy-phenanthrenchinon soll später berichtet werden.

verläuft, ähnlich wie die des 4-Amino-phenanthrenchinons, so wenig glatt, daß die schließliche Ausbeute an 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon wiederum eine recht geringe ist. Von den Eigenschaften des 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinons heben wir hervor, daß es in Wasser verhältnismäßig löslich ist. Wir haben die Verbindung in Gestalt des mit *o*-Phenyldiamin-Chlorhydrat erhaltenen Phenazins zur Analyse gebracht.

### Beschreibung der Versuche.

Wir hatten bei den Versuchen zunächst Gelegenheit, die Acetyllderivate des 9.10-Dioxy-phenanthrens näher zu studieren, als das bisher geschehen war..

Man erhält das Monoacetyl derivat des 9.10-Dioxy-phenanthrens, wenn man frisch dargestelltes, noch feuchtes 9.10-Dioxy-phenanthren mit etwa der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid kurze Zeit erhitzt, während man das Diacetyl derivat am besten darstellt durch längeres Kochen des Monoacetyl derivats mit Essigsäure-anhydrid.

### Phenanthrenhydrochinon-monoacetylester.

25 g Phenanthrenchinon werden mittels Zinkstaubs und Essigsäure zu Phenanthrenhydrochinon reduziert. Zu dem Zweck löst man sie in 300 ccm Eisessig, fügt etwas Wasser hinzu und trägt dann allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Sie wird mit dem überschüssigen Zinkstaub in 2 l Wasser eingegossen<sup>5)</sup>, das ausgeschiedene Phenanthrenhydrochinon durch Abschäumen von dem unten liegenden Zinkstaub getrennt und an der Saugpumpe filtriert.

Das mit Wasser gewaschene und scharf abgesogene 9.10-Dioxy-phenanthren wird ohne vorheriges Trocknen mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid gelinde erhitzt. Zur Vermeidung von Oxydation ist es zweckmäßig, hierbei Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten. Nach kurzer Zeit tritt lebhafte Reaktion ein, das Hydrochinon geht vorübergehend in Lösung und alsbald scheidet sich das Monoacetyl derivat ab. Man läßt die Flüssigkeit im Kohlensäure-Strom erkalten, saugt die ausgeschiedene Verbindung ab und krystallisiert sie aus Eisessig um.

Auf diese Weise erhält man das 9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren in fast farblosen, verfilzten Nadeln, die unter Sintern von 178° ab bei 181—182° schmelzen<sup>6)</sup>.

0.1515 g Sbst.: 0.4215 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.16, H 4.80.

Gef. » 75.88, » 5.13.

Das 9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten Eisessig als Lösungsmittel. In verd. kalter Natronlauge löst es sich augenblicklich auf; die zunächst farblose Lösung wird nach kurzer Zeit gelbbraun, und schließlich scheidet sich aus ihr ein grüner Niederschlag ab, welcher sich beim Kochen wieder löst. Die braune Lösung wird alsdann farblos und enthält wohl, wie aus früheren Untersuchungen von J. Schmidt und Metzger hervorgeht, Diphenylen-glykolsäure. Durch kurzes Kochen mit rauchender Salzsäure

<sup>5)</sup> Abfiltrieren vom Zinkstaub ist nicht ratsam, weil hierbei das Phenanthrenhydrochinon begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich teilweise oxydiert.

<sup>6)</sup> S. Goldschmidt und W. Schmidt, B. 55, 3208 [1922], geben für die Verbindung, die sie etwas anders wie wir dargestellt haben, an, daß sie bei 170° unter Zersetzung schmilzt; vergl. auch A. 249, 137.

wird das 9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren glatt in Essigsäure und Phenanthrenhydrochinon gespalten.

#### Phenanthrenhydrochinon-diacetylester.

Die Verbindung ist schon seit langem bekannt<sup>7)</sup>. Gräbe erhielt sie durch Erhitzen von Phenanthrenhydrochinon mit Essigsäure-anhydrid im geschlossenen Rohr auf 140—150°. Bequemer ist es, sie aus 9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren darzustellen. Man kocht dasselbe mit etwa der 3—4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 1 Stde. am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das 9,10-Diacetoxy-phenanthren in blättrigen Krystallen aus, welche aus Eisessig umkristallisiert werden. Man erhält es so in weißen, körnigen oder blättrigen Krystallen vom Schmp. 202°.

0.1966 g Sbst.: 0.5285 g CO<sub>2</sub>, 0.080 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.44, H 4.80.

Gef. » 73.32, » 5.01.

Von den zahlreichen Nitrierungsversuchen, die wir mit dem 9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren und dem 9,10-Diacetoxy-phenanthren ausführten, greifen wir nur den nachfolgenden heraus, weil er ein Darstellungsverfahren für das

#### 2,7-Dinitro-9,10-diacetoxy-phenanthren (II)

bedeutet, welches auf andere Weise nur schwer zugänglich ist<sup>8)</sup>.

5 g feingepulvertes 9,10-Diacetoxy-phenanthren werden in einer Mischung von 50 ccm Eisessig und 50 ccm Essigsäure-anhydrid aufgeschlämmt, die Flüssigkeit auf —5° abgekühlt und eine auf die gleiche Temperatur abgekühlte Mischung von 40 ccm Essigsäure-anhydrid und 40 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.45$ ) allmählich zugegeben. Man läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln 12 Std. in der Kältemischung stehen, wobei die Temperatur ganz allmählich auf +15° steigt. Hierauf wird an der Saugpumpe filtriert, der Niederschlag mit wenig Eisessig gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält so mikroskopisch kleine Kräckelchen, welche sich makroskopisch als gelbes Pulver darstellen.

0.1293 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0391 g H<sub>2</sub>O. — 0.2382 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.22, H 3.15, N 7.31.

Gef. » 56.11, » 3.38, » 7.50.

Das 2,7-Dinitro-9,10-diacetoxy-phenanthren schmilzt bei ca. 280° unt. Zers. und wird durch mehrstündigtes Kochen mit verd. Salpetersäure, die mit etwas Eisessig versetzt ist, unter Abspaltung der Acetylgruppen glatt in das schon lange bekannte 2,7-Dinitro-phenanthrenchinon übergeführt.

Das 2,7-Dinitro-9,10-diacetoxy-phenanthren zeigt ein eigenartiges Verhalten beim Kochen mit konz. Salzsäure. Es resultiert ein schwarzes Pulver, welches stark chlorhaltig ist, so daß dabei wahrscheinlich Nitrogruppen durch Chlor ersetzt werden, doch haben wir diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

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

Es ist ratsam, die Nitrierung von 4-Oxy-phenanthrenchinon nur mit kleinen Mengen auf einmal durchzuführen, da bei Ausführung der Operation mit größeren Mengen ein weniger reines Nitroprodukt erhalten wird.

<sup>7)</sup> Gräbe, A. 167, 149. [1868].

<sup>8)</sup> J. Schmidt und A. Kämpf, B. 35, 3127 [1902].

Man verfährt also folgendermaßen: Das rohe 4-Oxy-phenanthrenchinon wird in Portionen von je 1 g im Reagensglas mit 10 ccm starker Salpetersäure ( $d = 1.35$ ) kurze Zeit über freier Flamme erhitzt, wobei sich reichlich rote Dämpfe entwickeln. Nachdem das Erhitzen etwa 3—4 Min. fortgesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit sogleich in wenig kaltes Wasser, wobei das Nitrierungsprodukt in rotbraunen Flocken ausfällt; mehrere Portionen werden zusammen abfiltriert. Zur Reinigung benutzt man zunächst die stark sauren Eigenschaften der Substanz; sie ist nämlich ähnlich der Pikrinsäure in Natriumbicarbonat löslich. Man erwärmt also das rohe Nitroprodukt mit konz. Natriumbicarbonat-Lösung schwach, filtriert die tief braun-grüne Lösung des entstandenen Natriumsalzes an der Saugpumpe ab und wäscht den schwarzen Rückstand so lange mit heißem Wasser nach, bis das Waschwasser farblos erscheint. Sollten auf dem Filter größere Mengen rotgefärbter Produkte zurückbleiben, so behandelt man dieselben nochmals mit Bicarbonat, wobei sie größtenteils in Lösung gehen. Aus der mit den Waschwässern vereinigten, braungrünen Lösung scheidet sich beim Übersättigen mit Salzsäure die freie Nitroverbindung als hellrotes Pulver ab. Dasselbe wird beim Erwärmen körnig; man erwärmt deshalb den Niederschlag mit der Flüssigkeit, in der er suspendiert ist, zunächst einige Zeit auf dem Wasserbad, denn erst dann läßt er sich gut filtrieren und auswaschen. Zum Auswaschen verwendet man verd. Salzsäure und nicht reines Wasser, da in letzterem die Verbindung merklich löslich ist. Schließlich wird das Produkt aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält so das 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon in prachtvollen hellroten Krystallblättern, welche bei  $248^\circ$  unt. Zers. schmelzen. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt beträgt etwa 50% vom Gewicht des angewandten 4-Oxy-phenanthrenchinons.

0.1782 g Sbst.: 0.3480 g  $\text{CO}_2$ , 0.0327 g  $\text{H}_2\text{O}$ . - 0.3218 g Sbst.: 25,5 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$ . Ber. C 53.48, H 1.93, N 8.97.  
Gef. » 53.26, » 2.05, » 9.08.

Das 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon ist bei gewöhnlicher Temperatur in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Von Wasser wird es in beträchtlicher Menge aufgenommen. Von Natrium-bicarbonat-Lösung wird es, wie oben angeführt, mit dunkelgrüner Farbe gelöst, von Alkalihydroxyd leicht zur entsprechenden Diphenylen-glykolsäure aufgespalten. In konz. Schwefelsäure ist es nur wenig mit rosenroter Farbe löslich.

#### 4-Acetoxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon.

0.5 g 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon werden mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei nach einiger Zeit alles in Lösung geht. Beim Erkalten der tief dunkel gefärbten Lösung krystallisiert das Acetyl derivat in großen, rotbraunen Krystallen aus. Es schmilzt bei  $233^\circ$  u. Zers.

0.2727 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 745 mm).

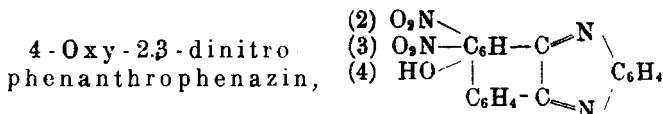
$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 7.89. Gef. N 7.87.

#### 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon-monoxim-9 (10).

1 g 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon wird in 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt und die Suspension mit der konz. wäßrigen Lösung von 0.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat gekocht. Die anfänglich tiefdunkle Flüssigkeit wird dabei hellrot, und allmählich geht alles in Lösung. Man kocht insgesamt 2—3 Stdn., engt dann die Flüssigkeit auf ca. 40 ccm ein und läßt erkalten. Das Oxim scheidet sich alsdann in orangegefärbten Krystallen ab, welche bei  $214$ — $215^\circ$  lebhaft verpuffen.

0.2274 g Sbst.: 26.0 ccm N (20°, 745 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 12.80. Gef. N 13.06.



0.4 g 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon werden in 300 ccm Alkohol suspendiert. Die Suspension wird mit der konz. wäßrigen Lösung von 0.3 g *o*-Phenyldiamin-Chlorhydrat 2 Stdn. gekocht. Dabei scheidet sich das Phenazin-Derivat schon in der Wärme in Gestalt feiner Nadelchen aus. Man läßt die Flüssigkeit erkalten, filtriert das Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit Alkohol. Es bildet feine, verfilzte, hellbräunliche Nadeln und schmilzt bei 240° unt. Zers.

0.2268 g Sbst.: 28.4 ccm N (14°, 745 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ . Ber. N 14.54, Gef. N 14.60.

#### Abbau des 4 - Oxy - 2,3 - dinitro - phenanthrenchinons durch Oxydation.

1.25 g 4-Oxy-2,3-dinitro-phenanthrenchinon wurden mit 12 ccm konz. Schwefelsäure in der Reibschale verrieben und die Suspension unter fortwährendem Verreiben allmählich mit 60 ccm Wasser versetzt, so daß eine feine Paste entstand. Diese wurde in einen geräumigen Kolben gespült und mit der Lösung von 5 g Kaliumbichromat in 50 ccm Wasser 3 Stdn. gekocht. Nach dieser Zeit war eine klare Lösung entstanden. Sie wurde so weit eingedampft, bis eine reichliche Abscheidung von Krystallen eintrat. Diese Krystalle enthielten außer dem Reaktionsprodukt beträchtliche Mengen von Kaliumbisulfat. Nach dem Abfiltrieren wurde das Kaliumbisulfat durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt, wobei das Reaktionsprodukt in Gestalt farbloser Krystallchen zurückblieb, die bei ca. 185° schmolzen. Um den Rest dieses Oxydationsproduktes zu gewinnen, wurde das Filtrat von den Krystallen im Verein mit den Waschwässern 3-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat und Eindampfen hinterblieb eine weitere Menge des Oxydationsproduktes. Die Gesamtausbeute betrug 0.5 g. Zur Reinigung wurde aus sehr wenig Wasser umkristallisiert. Man erhielt so rein weiße, farblose Tafeln, deren Zusammensetzung und Eigenschaften keinen Zweifel ließen, daß hier *o*-Phthalsäure vorlag. Sie schmolz bei raschem Erhitzen bei 205° unt. Zers.

0.1553 g Sbst.: 0.3285 g  $\text{CO}_2$ , 0.0506 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 57.82, H 3.64.

Gef. » 57.69, » 3.64.

#### 4 - Oxy - 2,3 - diamino - phenanthrenchinon.

Es hat sich am zweckmäßigsten erwiesen, die Reduktion des 4 - Oxy - 2,3 - dinitro - phenanthrenchinons mit Hilfe von Zinn und Salzsäure in folgender Weise durchzuführen:

Die Suspension des Nitrokörpers (2 g) in 25 ccm rauchender Salzsäure wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit 60 g Zinngranalien versetzt. Die Masse färbt sich dunkelbraun (Azoxy- und Azo-Verbindungen), dann wieder heller, und schließlich erhält man eine fast klare, rote Lösung. Letztere wird auf ein kleines Volumen eingeeengt, mit heißem Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzинnt. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte gelbbraune Lösung des 4 - Oxy - 2,3 - diamino - phenanthrenhydrochinon-Chlorhydrats wird zur Trockne verdampft, wobei sie sich infolge Oxydation des Hydrochinons zum Chinon tief dunkelrot und schließlich schwarz färbt. Es hinterbleibt ein glänzend schwarzes Pulver,

welches zur Hauptsache aus 4-Oxy-2,3-diamino-phenanthrenchinon, zum geringeren Teil aus 4-Oxy-2,3-diamino-phenanthrenhydrochinon besteht und ohne weiteres zur Diazotierung verwendet werden kann.

### 2.3.4-Trioxo-phenanthrenchinon.

1.6 g des 4-Oxy-2,3-diamino-phenanthrenchinons werden mit 30 ccm rauchender Salzsäure fein verrieben und unter Kühlung mit 1.5 g Natriumnitrit in ähnlicher Weise diazotiert, wie es bei der Darstellung des 4-Oxy-phenanthrenchinons aus 4-Amino-phenanthrenchinon beschrieben ist. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Aminoverbindung entzieht sich auch hier der Diazotierung und wird in andere, nicht weiter untersuchte Produkte umgewandelt. Die von den Nebenprodukten abfiltrierte, gelbrote Diazoniumsalz-Lösung liefert beim Verkochen das 2,3,4-Trioxo-phenanthrenchinon in geringer Ausbeute. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhält man es als braunrotes Pulver, welches bei 185° unt. Zers. schmilzt. Wie oben schon angeführt wurde, ist das 2,3,4-Trioxo-phenanthrenchinon ein guter Beizenfarbstoff und zwar zieht es mit ähnlichen Nuancen wie das Morpholchinon auf Beizen. Es färbt in wäßriger Suspension Baumwolle auf Chrombeize violett, auf Eisenbeize braun und auf Aluminiumbeize rosa. In Alkohol ist es sehr schwer löslich.

Da das 2,3,4-Trioxo-phenanthrenchinon schwer zu reinigen war, haben wir es in das entsprechende Phenazin-Derivat übergeführt und als solches zur Analyse gebracht.

### 2.3.4-Trioxo-phenanthrophenazin.

0.5 g 2,3,4-Trioxo-phenanthrenchinon werden in 350 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst, die Lösung wird von geringen Verunreinigungen abfiltriert und hierauf mit der konz. wäßrigen Lösung von 0.36 g o-Phenylen-diamin-Chlorhydrat 6 Stdn. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge des gebildeten 2,3,4-Trioxo-phenanthrophenazins in Gestalt von kleinen, braunen Kryställchen aus. Durch Einengen der Mutterlauge kann noch eine geringe Menge des Präparats gewonnen werden. Es schmilzt gegen 255° unt. Zers.

0.1670 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 718 mm).

$C_{20}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 8.56. Gef. N 8.68.

Stuttgart, Technische Hochschule.