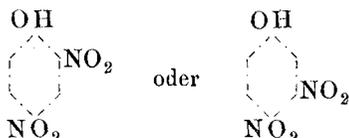


Weniger klar bleibt die Beobachtung von Armstrong und Prevost, dass auch aus dem  $\alpha$ -Dinitrophenol, welches man bisher als:



betrachten durfte, mit Brom auch ein bei  $117^{\circ}$  schmelzendes Bromdinitrophenol entsteht<sup>1)</sup>.

Sollten nicht zwei der isomeren Bromdinitrophenole gleiche oder fast gleiche Schmelzpunkte besitzen, so müsste man für das  $\alpha$ -Dinitrophenol eine andere Formel wählen.

Ich will auf diesen Punkt nicht weiter eingehen, da sich mir in nächster Zeit zur ausführlichen Besprechung dieser Beziehungen Gelegenheit bietet.

Göttingen, den 25. Juli 1874.

### 312. E. Ostermayer: Ueber einige Derivate des Phenanthrens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Schon vor längerer Zeit hatte ich zur weiteren Charakterisirung des Phenanthrens, dieses so sehr reactionsfähigen Kohlenwasserstoffes, mehrere neue Abkömmlinge desselben dargestellt. Es standen mir jedoch damals zu geringe Quantitäten davon zu Gebot, so dass ich meine Untersuchungen hierüber erst in jünster Zeit wieder aufgenommen habe, nachdem inzwischen von Graebe, und von Hayduckh Publikationen über diesen interessanten Kohlenwasserstoff erfolgt sind. Es sei mir gestattet zunächst auf die Gewinnung des Phenanthrens etwas näher einzugehen. Als ich seiner Zeit das Phenanthren isolirte, hatte ich es mit einem Material zu thun, welches nur noch wenig Anthracen enthielt und aus den Mutterlaugen der Anthracengewinnung im Grossen herstammte.

Das Phenanthren war in den schweren Oelen gelöst, noch nach der Abscheidung des Anthracens, und diesem Umstande dürfte es wohl hauptsächlich zuzuschreiben sein, dass dasselbe so lange übergangen wurde, wenn auch die Ansicht des Hrn. Schmidt über diesen Punkt (Siehe diese Berichte VII, 67) jedenfalls ihre Richtigkeit hat.

Nachdem es sich nun herausgestellt hat, dass das Rohanthracen grosse Massen von Phenanthren enthält, so ist die Gewinnung desselben aus diesem Rohmaterial selbstverständlich die Vortheilhafteste. Wiewohl im Allgemeinen die Methode von Graebe, das Phenanthren

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 406.

und andere ähnliche Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Pikrinsäure abzuscheiden, eine sehr zweckmässige ist, so kann man bei dem Phenanthren von der Anwendung derselben absehen.

Es ist mir nämlich gelungen das Phenanthren aus dem Rohanthracen durch fractionirte Destillation rasch und in grosser Menge zu isoliren, allerdings mit Verlust geringerer Mengen desselben. Unterwirft man nämlich das Rohanthracen der Destillation und sammelt das von 320—350° übergehende Produkt, so erhält man, wenn die Destillation langsam bewerkstelligt wird, ein Destillat, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon fast vollständig reines Phenanthren liefert; hierbei ist es gut das Destillat zunächst mit viel heissem Alkohol auszukochen und die erste Krystallisation dieser Lösung zu übergehen, da sie hauptsächlich aus Anthracen besteht. Die Mutterlauge enthält beinahe die ganze Menge Phenanthren und ergiebt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein Produkt von 98 bis 100° Schmelzpunkt.

In einer früheren Abhandlung von Fittig und mir (Annalen d. Chem. 166, 364) haben wir schon erwähnt, dass beim Behandeln des Phenanthrendibromürs mit alkoholischer Kalilösung, Bromkalium und ein bromfreier Körper entsteht, den wir für den ursprünglichen Kohlenwasserstoff hielten. Diesen Versuch habe ich wiederholt und fand obige Vermuthung bestätigt. Ich erhielt den Kohlenwasserstoff in sehr schönen, silberglänzenden Blättchen. Den Schmelzpunkt fand ich bei 96° constant. Diese Temperatur scheint mir überhaupt der richtige Schmelzpunkt des Phenanthrens zu sein, obwohl die Angaben hierüber abweichen und nur Hayduck giebt in seiner früheren Abhandlung ebenfalls den Schmelzpunkt zu 96° an. Einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt diese Angabe auch dadurch, dass der von mir aus dem Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder regenerirte Kohlenwasserstoff ebenfalls genau bei 96° schmolz und die Analyse scharf zu der Formel  $C^{14}H^{10}$  passte.

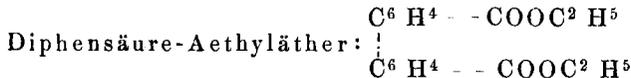
#### Gebromtes Phenanthrenchinon.

Schon vor der Veröffentlichung Hr. Hayduck's über das Phenanthren, hatte ich gleichfalls die Einwirkung von Brom auf das Chinon des Phenanthrens näher untersucht und bin im Allgemeinen zu demselben Resultat gelangt, wie Hr. Hayduck (Annalen d. Chem. Bd. 167, S. 185). Bei der Darstellung des Dibromphenanthrenchinons erhielt ich jedoch auch bei berechneten Quantitäten von Brom stets geringe Mengen der Tribrom-Verbindung, welche von dem Dibromphenanthrenchinon schwer zu trennen ist, weshalb mir die Analysen der Dibromverbindung anfangs immer zu hohem Bromgehalt ergaben. Am besten lässt sich die Trennung durch Chloroform bewerkstelligen. Den Schmelzpunkt des Dibromphenanthrenchinons fand ich bei 233°.

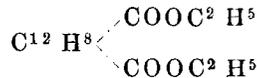
Beide Bromverbindungen zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in fast allen bekannten Lösungsmitteln aus.

Dibromdiphensäure:  $C^{14} H^8 Br^2 O^4$ .

In der Erwartung, durch Oxydation des Dibromphenanthrenchinons die zweifach gebromte Diphensäure zu erhalten, erhitze ich dasselbe mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler. So leicht sich, bei gleichen Verhältnissen, das Phenanthrenchinon zu der bekannten Diphensäure oxydirt, ebenso langsam ist die Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das gebromte Chinon. Ganz allmählig scheidet sich auf der Oberfläche der Mischung ein fast weisses Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Ammoniak aufgenommen, worauf, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, die neue Säure abgeschieden, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Die Dibromdiphensäure schmilzt bei  $295-296^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer, etwas leichter in Alkohol und Aether löslich. Aus Alkohol erhielt ich sie in kleinen drusenförmigen Krystallen. Die Säure besitzt einen ungemein bitteren, lange anhaltenden Geschmack und verhält sich gegen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Bleinitrat u. s. w. genau so, wie die Diphensäure. Das Barium- und Calcium-Salz krystallisiren in sehr feinen, schuppenförmigen Blättchen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.



Löst man die Diphensäure in absolutem Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist und leitet einen Strom Salzsäuregas durch die Lösung, so erhält man, nach Zusatz von Wasser, eine schwere, ölarartige Verbindung, die sich rasch zu Boden setzt; reinigt man das Rohprodukt auf die gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Natrium u. s. w. so erhält man einen Körper, dessen Analyse die Formel:



vollständig bestätigt. Der Aethyläther der Diphensäure ist eine schwere, wasserhelle Flüssigkeit und destillirt unter theilweiser Zersetzung, wobei ein an Allyl-Verbindungen erinnernder Geruch auftritt. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt.

Magdeburg, im Juli 1874.

Laboratorium des Hrn. Dr. Zerener.