

stimmende Zahlen. Dieses Nitrocymol wurde allmählig in chemisch-reine, bis 50° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.824) eingetragen. Es wird sehr rasch und leicht ohne irgendwie heftige Reaction gelöst und beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich weisse Flocken aus (ca. 30—40 pCt. des angewandten Nitrocymols). Letztere, die vermeintliche Cymolsulfosäure, wurden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt 177—178°, waren vollständig schwefelfrei und gaben bei der Analyse Zahlen, welche genau auf die *p*-Toluylsäure passen. Die Analyse des Bariumsalzes überzeugte mich von der Identität der so erhaltenen Säure mit *p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 177—178°). Diese Reaction wurde zu wiederholten Malen mit demselben Resultate ausgeführt. Dabei liegt aber nicht eine einfache Oxydation der Propylgruppe mit Hilfe der Nitrogruppe vor, sondern die Reaction ist eine viel complicirtere. Im Filtrate von der *p*-Toluylsäure bemerkt man nach einiger Zeit einen intensiven Geruch nach Zimmtöl. Die Flüssigkeit wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt und durch Ausschütteln mit Aether lassen sich zwei Körper isoliren, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. — Nach derselben Methode, nach welcher das Chlorcymol aus Cymol dargestellt wird, erhält man auch ein zwischen 240—244° siedendes Dichlorcymol, Dieses und die entsprechende Dichlortoluylsäure, ebenso wie die Oxytoluylsäure aus Bromtoluylsäure werden weiter untersucht. Diese Arbeit soll ausführlicher an anderen Orte gegeben werden.

Erlangen, im Juni 1877.

### 323. G. Rehs: Ueber Phenanthrol.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Gräbe<sup>1)</sup> giebt an, dass er beim Schmelzen von Phenanthrenmonosulfosäure mit Kali einen in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten habe, der sich wie ein Phenol verhält.

Auf Hrn. Gräbe's Anregung habe ich die Untersuchung dieses Körpers unternommen, den ich mit dem Namen Phenanthrol bezeichnen will.

Die zur Darstellung von Phenanthrol erforderliche Sulfosäure wurde nach einer von Gräbe's Verfahren etwas abweichenden Methode erzeugt, nämlich durch Behandeln von Phenanthren mit der berechneten Menge Pyroschwefelsäure, die vorher mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure stark verdünnt war. Die Reaction voll-

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 167, 152.

zieht sich beim Durchschütteln des Gemenges in wenigen Minuten. Die so erhaltene Säure wurde durch Neutralisation mit Marmor ins Ca-Salz übergeführt. Nachdem dieses in wässriger Lösung wiederholt mit Thierkohle gekocht war, um stark färbende Verunreinigungen zu entfernen, schied sich beim Einmengen ein fast weisses Salz aus, welches durch die Analyse als das der Phenanthrenmonosulfosäure erkannt wurde. Die Formel  $(C_{14}H_9SO_2)_2Ca$  verlangt 7.21 pCt. Ca, gefunden wurden 1) 7.47 Ca und 2) 7.44 Ca. Jedoch blieb die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurück, da die dunkelbraunen, syrupartigen Mutterlängen nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Durch Zersetzen des Kalksalzes mit kohlen saurem Ammoniak wurde das Ammoniumsalz erhalten und das Letztere mit einem Ueberschuss von Kali verschmolzen. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze wurde dann das Phenanthrol mit verdünnter Schwefelsäure als Oeltröpfchen abgeschieden, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten.

Nach dem Auskochen mit kohlen saurem Ammoniak, um etwaige Säuren zu lösen, wurde das Produkt wiederholt mit siedendem Petroleumäther behandelt, wobei unter Zurücklassung schwarzer Schmierer das Phenanthrol in Lösung ging. Durch öfteres Umkrystallisiren desselben aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther erhält man schliesslich schöne, blau fluorescirende Blättchen, die den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  (uncorr.) zeigen.

Die Zahlen, welche die Analysen gaben, constatiren den vorliegenden Körper hinlänglich als Monoxyphenanthren  $C_{14}H_{10}O$

	Berechnet.		Gefunden.	
$C_{14}$	168	86.59	85.71	85.78
$H_{10}$	10	5.15	5.24	5.22
O	16	8.26	—	—
	194	100.00.		

Das Phenanthrol löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther und etwas in Wasser. Es verändert sich beim Liegen an der Luft, indem es eine röthliche bis braune Farbe annimmt. Alkalien lösen es leicht unter Bildung schön krystallisirter Verbindungen, die von Wasser leicht aufgenommen werden.

Mit Säureanhydriden erzeugt das Phenanthrol Aether, von denen der Benzoyl- und Acetyl-Körper gut krystallisiren. Der Acetyläther wurde durch Erhitzen von Phenanthrol mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf  $140-150^{\circ}$  dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei  $117-118^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche sehr gut der Formel  $C_{14}H_9O$  ( $C_2H_3O$ ) entsprechen.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{16}$	192	81.35	80.91
$H_{12}$	12	5.08	5.15
$O_2$	32	13.57	—
	236	100.00.	

Um den Methyl- und Aethyl-Aether des Phenanthrols zu erhalten, wurde dasselbe mit der berechneten Menge Aetzkali und Jodmethyl resp. Aethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt.

In beiden Fällen wurden ölige Produkte erhalten, über welche ich demnächst Näheres berichten werde.

Aus den stark braun gefärbten Mutterlaugen des eben beschriebenen Phenanthrols schieden sich beim Stehen feine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus, die sehr häufig aus Benzol und zuletzt aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt, flache, glänzende Nadeln von röthlicher Farbe darstellten, deren Schmelzpunkt bei 123—124° (uncorr.) lag. Die Vermuthung, dass dieser Körper ein Isomeres des Phenanthrols sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Nach den erhaltenen Zahlen kann derselbe viel eher ein Dioxiphenanthren sein.

Ich übergebe diese fragmentarische Mittheilung der Oeffentlichkeit, um nur die weitere Bearbeitung des Phenanthrols und seiner Derivate zu reserviren.

Königsberg i. P., Univ.-Laborat., 29. Juni 1877.

### 324. H. Salkowski und C. Rudolph: Ueber die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Abkömmlinge.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Der Eine von uns hat vor längerer Zeit angegeben<sup>1)</sup> dass beim Kochen von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe ( $\alpha$ -) Dinitroanisol entstehe, wie bei gleicher Behandlung der Mononitranissäure und hat die Schwierigkeiten hervorgehoben<sup>2)</sup>, welche sich der theoretischen Erklärung dieses Verhaltens entgegenstellen. Die Wiederaufnahme jener Versuche mit einem reichlicheren Material, als damals zu Gebote stand, hat nun alsbald ergeben, dass die frühere Angabe auf einem Irrthum beruht, wengleich auf einem anderen, als Petersen<sup>3)</sup> vermuthete. Reine Dinitroanissäure wird nämlich von kochender starker

1) Diese Ber. V, 372; VI, 608.

2) Diese Ber. VII, 375.

3) Diese Ber. VI, 372.