

Durch Reductionsmittel wird das trinitrirte Naphtol leicht angegriffen. Nimmt man Zinn und concentrirte Salzsäure, so tritt schon beim gelinden Erwärmen eine heftige Reaction ein, die auch ohne weitere Wärmezufuhr fortschreitet und vollständig wird. Dabei ist eine braune Lösung entstanden; sie setzt beim Erkalten und längerem Stehen eine krystallinische Masse ab, welche sich umkrystallisiren lässt und dabei in wohl ausgebildeten, farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wird.

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 100° 3.3 pCt. Wasser, der Rückstand gab 24.1 pCt. Zinn, während das Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz:



3.5 pCt. Wasser und 24.1 pCt. Zinn verlangt.

Erhitzt, färbt sich dieses Salz roth, ebenso veranlasst viel Wasser eine intensiv rothe Lösung, welche durch Eisenchlorid in's Braunschwarze umschlägt.

Wird das Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, so krystallisiren schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln — wahrscheinlich das Chlorhydrat eines Triamidonaphtols. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft roth, ebenso entstehen durch Eisenchlorid rothgefärbte Produkte, welche sich wahrscheinlich an das Diimido- und Oximidonaphtol aus Diamidonaphtol¹⁾ anschliessen und die Brücke zu einem Naphtazarin bilden dürften.

Es war mir nicht möglich, die Arbeit über die α -Naphtopikrinsäure in Zürich abzuschliessen, ich werde indessen die Untersuchung im Einverständniss mit den Herren Merz und Weith nicht aufgeben, sondern andern Orts zu Ende führen. Dagegen sollen Versuche über Abkömmlinge des β -Dinitronaphtols und namentlich um eine β -Naphtopikrinsäure in Zürich vorgenommen werden.

32. Georg Zetter: Beiträge zur Kenntniss der Chlor- und Bromderivate des Phenanthrens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)
(Eingegangen am 21. Octob. 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Wie die Untersuchungen von Krafft und Merz²⁾ „Ueber die Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei energischer Chlorirung“ und zahlreiche weitere Versuche von Ruoff³⁾ zeigen, werden durch das Chlor zumal bei hoher Temperatur und unter Druck viele

¹⁾ Martius und Griess, Ann. Chem. Pharm. 184, 375. Gräbe und Ludwig ibid. 158, 312.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1296.

³⁾ Ebendasselbst IX, 1490.

aromatische Substanzen gespalten, so nämlich, dass neben Chlorkohlenstoffen der Fettreihe fast immer Perchlorbenzol auftritt. Derart zerfällt, nach den Angaben von Ruoff, auch das Phenanthren und zwar ohne dass sein Perchlorderivat beobachtet wurde, in Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob das Perchlorphenanthren bei sehr vorsichtigem Operiren nicht doch zu erhalten sei — andernfalls war zu ermitteln, wie weit die Chlorirung des Phenanthrens getrieben werden muss, damit die Zerreissung seines Moleküls eben stattfindet.

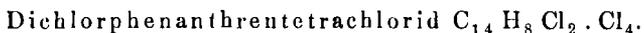
Ich habe, auf den Wunsch der HHrn. Merz und Weith, zunächst diese Chlorirungsversuche, sowie die analogen Versuche mit Brom übernommen und zudem, da unsere Kenntnisse auch der weniger hoch halogenirten Derivate des Phenanthrens noch sehr lückenhafte sind, einige der hier vorliegenden Lücken auszufüllen versucht. So mögen nun die Resultate der Untersuchung, wie sie bei einer successiv gesteigerten Chlorirung und Bromirung erhalten werden, hier folgen.

Chlorderivate des Phenanthrens.

Chlor wirkt schon in der Kälte auf Phenanthren ein. Setzt man trocknes Phenanthren mehrere Stunden lang einem lebhaften Chlorstrome aus, so färbt sich die zunächst weisse Substanz, bis endlich ein gleichmässiges grünliches Produkt von honigartiger Consistenz vorliegt, das in der Kälte nicht mehr angegriffen wird. Diese Masse löst sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, scheidet sich jedoch daraus nie krystallisirt, sondern stets nur als Syrup wieder ab. Mehrere Chlorbestimmungen lassen annehmen, dass der hier vorliegende, einer weiteren Reinigung kaum zugängliche Körper ein schwankendes Gemenge von Mono- und Dichlorphenanthren sein dürfte.

Besser gelingt die Einführung von Chlor in gelöstes Phenanthren. So verschlucken Eisessiglösungen des Kohlenwasserstoffes schon in der Kälte sehr viel Chlor; die Flüssigkeit spielt zunächst in wechselnden Nüancen aus dem Rothen ins Blaue, wird jedoch bald gelb; dabei tritt eine merkliche Erwärmung ein und es entweichen Ströme von Salzsäure. Zunächst entstehen auch hier nur halb feste Produkte, bei anhaltender Chlorirung (18—24 Stunden) krystallisiren indessen kleine Nadeln heraus, die dann rasch zunehmen und bald die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Ich habe die Nadeln mehrfach aus Alkohol, Aether oder Essigäther umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen. Sie zeigte das Vorliegen von



Völlig rein bildet das Dichlorphenanthrentetrachlorid lange, farblose Spiesse, die in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol sehr leicht

löslich sind und daraus meistens zu schönen Drusen vereinigt wieder anschliessen. Sie schmelzen völlig unzersetzt bei 145° , zersetzten sich indessen bei nur wenig höherer Temperatur unter Anschäumen und Salzsäureabgabe. Dabei entsteht unter kaum merklicher Verflüchtung und neben viel theerigen Substanzen auch etwas Tetrachlorphenanthren, das mit einem später zu erwähnenden und direct erlangten Präparat identisch ist (Schmpkt. $169-170^{\circ}$). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge verliert das Dichlorphenanthrentetrachlorid zuerst ein, dann ein zweites Chloratom und es bildet sich neben unkrystallinischen Substanzen wiederum das vorhin erwähnte Tetrachlorphenanthren. Diese Metamorphose der Hexachlorverbindung sowie ihr Verhalten beim Schmelzen lassen schliessen, dass von den sechs Chloratomen nur zwei ersatzweise für Wasserstoff ins Molecül des Phenanthrens getreten sind, die andern vier Atome müssen als sogenanntes addirtes Chlor bezeichnet werden. Bei der Reinigung des rohen Dichlorphenanthrentetrachlorids ergeben sich gelb gefärbte Mutterlaugen; sie enthalten niedrigere Chlorirungsstufen des Phenanthrens, die auf Zusatz von viel Wasser in weissen Flocken ausfallen, welche, wie verschiedene Chlorbestimmungen ergaben, im Wesentlichen aus Mono- und Dichlorphenanthren bestehen, welche beide Substanzen nur sehr schwer zu trennen sind.

Das

Dichlorphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$

habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen durch sehr oft wiederholtes Lösen der weissen Flocken in Eisessig und partielles Ausfällen solcher Lösungen mit Wasser rein erhalten. Es bleibt unter diesen Umständen fast alles Monochlorphenanthren gelöst; dem Dichlorkörper noch anhängende Spuren von Monoverbindung werden durch sehr vorsichtiges Waschen mit wenig kaltem Aether entfernt. Das so gereinigte Produkt entsprach genau der Formel $C_{14}H_8Cl_2$.

Es ist mir nicht gelungen, das Dichlorphenanthren zu krystallisiren. Im Zustande, wie ich es analysirte, bildete es halbzähe, in Eisessig, Essigäther, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroin sehr leicht lösliche, weisse Flocken. Diese schmolzen bei nur geringer Temperaturerhöhung vollständig zu einer wasserklaren, öligen Flüssigkeit, welche bei der Temperatur des Wasserbades auch nach längerer Zeit unverändert blieb, dagegen bei weiterer Erhitzung energisch sich zersetzte, bezw. förmlich verkohlte.

Monochlorphenanthren $C_{14}H_9Cl$

habe ich in nur sehr geringen Mengen aus den Mutterlaugen des Dichlorphenanthrens durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Es bildet nach dem Abdunsten des Aethers farblose ölige Tropfen, welche sich nicht in Wasser, aber in den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln

schr leicht lösen. Bei geringer Temperaturerhöhung zersetzt es sich unter Verkohlung.

Chlorbestimmung: Berechnet 16.77 pCt. Gefunden 17.01 pCt.

Vermuthlich enthalten das eben beschriebene Mono- und Dichlorphenanthren ihr Chlor nicht im aromatischen Kern, sondern in der Seitenkette. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich, wenn man die geringe Beständigkeit der eben geschilderten und die grosse Beständigkeit anderer Halogenderivate des Phenanthrens zusammenhält.

Um höhere Chlorabkömmlinge des Phenanthrens zu erhalten, leitete ich zunächst durch heisse, concentrirte Lösungen des Dichlorphenanthrentetrachlorids anhaltend Chlorgas, doch fand eine Reaction hierbei nicht statt. Strömt reines Chlor über direct geschmolzenes Phenanthren, so erfolgt wohl eine sehr heftige Wechselwirkung, aber die zähen, unerquicklichen Produkte derselben sind nicht zu reinigen. Zieht man jedoch noch Antimonpentachlorid hinzu, so gelingt die höhere Chlorirung des Phenanthrens leicht und gut.

Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$

bildet sich beim Vermischen von trockenem Phenanthren in der Kälte mit Antimonpentachlorid oder aber beim Erhitzen mit Chlorjod unter Verschluss auf 100—110°. Wie schon früher erwähnt, kann die Tetrachlorverbindung auch aus Dichlorphenanthrentetrachlorid erhalten werden.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Tetrachlorphenanthren dürfte der folgende Weg wohl der beste sein.

Es wird feingepulvertes Phenanthren gleichmässig auf dem Boden eines Kölbchens vertheilt und nunmehr die berechnete Menge Antimonpentachlorid tropfenweise zufließen gelassen. Die Reaction ist zwar äusserst heftig, doch lässt sich bei genügend langsamem Zutropfen des Chlorantimons und vorsichtigem Schütteln des Kölbchens fast jede Verkohlung vermeiden. Man erhält eine dunkel gefärbte, feste Reactionsmasse, welche durch Auskochen mit Salzsäure von allen Antimonverbindungen befreit und dann in heissem Eisessig aufgenommen wird, wobei harzige Nebenprodukte zurückbleiben. Diese Lösung secernirt nach gehöriger Concentration oder besser auf Zusatz von viel Wasser rohe Tetrachlorverbindung, welche indessen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether leicht und wie die Analyse bewies völlig rein erhalten wird.

Das Tetrachlorphenanthren bildet kleine, kurze, meistens etwas gelbliche Nadeln; in Aether, Benzol und Toluol löst es sich leicht, etwas schwerer in Eisessig und kaum in Alkohol. Die Krystalle schmelzen bei 171—172° unzersetzt und sublimiren bei etwas höherer Temperatur unter geringer Verkohlung in dünnen, gelblich gefärbten

Spiesen. Von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrachlorphenanthren, wie auch die weiteren Chlorsubstitutionsprodukte, selbst bei längerem Kochen nicht verändert.

Trichlorphenanthren $C_{14}H_7Cl_3$

habe ich vergeblich darzustellen gesucht. Durch sehr vorsichtiges Chloriren erhielt ich wohl ein Produkt, dessen Chlorgehalt dem des Trichlorphenanthrens nahe kam (berechnet für $C_{14}H_7Cl_3$ 37.83 pCt. gefunden 38.25 pCt.), doch wäre es bei den wenig charakteristischen Eigenschaften des Körpers zu gewagt, ihn als die Trichlorverbindung anzusprechen zu wollen. Wahrscheinlicher dürfte ein blosses Gemenge des Di- und Tetraderivates vorgelegen haben.

Ebenso vergeblich war ich in verschiedener Weise um die Darstellung eines Pentachlorphenanthrens $C_{14}H_5Cl_4$ bemüht.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$

bildet sich bei der Einwirkung berechneter Mengen von Antimonpentachlorid auf Phenanthren oder seine niederen Chlorirungsstufen im Oelbad bei 180—200° — oder besser im geschlossenen Rohr bei 120—140° Chlorjod ist hier nicht zu empfehlen, weil man zu hoch erhitzen muss und dann eine weitergehende Zersetzung kaum vermieden werden kann.

Die braune bis schwarzbraune Reaktionsmasse des Phenanthrens mit dem Antimonpentachlorid wird nach dem Auskochen mit Salzsäure am besten in Eisessig gelöst, wobei etwas Kohle und harzige Nebenprodukte zurückbleiben. Durch überschüssiges Wasser fallen aus der Eisessiglösung lichtgelbe Flocken, welche, um etwas beigemischtes Tetrachlorid zu entfernen, mit wenig Aether ausgewaschen und schliesslich sublimirt werden.

Die Analyse ergab reines Hexachlorphenanthren, $C_{14}H_4Cl_6$.

Sublimirt bildet dieser Körper federbartartig zusammengesetzte, weisse, leichte Nadeln, die bei 249—250° unzersetzt schmelzen. In Alkohol und Aether sind sie sehr wenig, in heissem Eisessig etwas leichter löslich, ohne jedoch daraus beim Verdunsten in deutlichen Krystallen anzuschliessen.

Octochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$

entsteht beim Erhitzen von etwas überschüssig genommenem Antimonpentachlorid mit Phenanthren oder niedrigeren Chlorirungsstufen desselben unter Verschluss und auf 180—200°. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden, weil sonst leicht theilweise Spaltung eintritt. Die deutlich krystallinische Reaktionsmasse ist selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure noch sehr dunkel gefärbt, wird jedoch beim längerem Sieden mit Eisessig unter bedeutend lichterer Farbe gelöst, indem dunkle, schmierige Nebenprodukte zurückbleiben. Wasser fällt

aus der Eisessiglösung lichtgelbe Flocken, welche sich durch Sublimation völlig reinigen lassen.

Ihre Analyse führt zur Formel des Octochlorphenanthrens $C_{14}H_2Cl_8$.

Der Octochlorkörper krystallisirt aus seinen Lösungen in nur wenig deutlichen, körnigen Bildungen, sublimirt dagegen in einzeln stehenden, etwas gelblichen Nadeln, welche bei $270-280^{\circ}$ schmelzen. Von Alkohol und Aether wird das Octochlorphenanthren kaum, von Eisessig nur in der Wärme, von Benzol und Toluol dagegen leicht gelöst.

Heptachlorphenanthren $C_{14}H_3Cl_7$ habe ich nicht erhalten können; ebenso wenig ein Enneachlorphenanthren, $C_{14}HCl_9$. Erhitzt man nämlich Octochlorphenanthren mit fünffach Chlorantimon, wenn auch nur wenig über die Entstehungstemperatur des ersteren, so lassen sich schon da, neben noch grossen Mengen der ursprünglichen Substanz, deutliche, lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 223° wahrnehmen, die nichts weiter als Perchlorbenzol sind.

Das Auftreten von Perchlorbenzol neben unzersetztem Octochlorphenanthren konnte ich in wiederholten Fällen bei Temperaturen zwischen 200 und 270° beobachten und erst um $270-280^{\circ}$ ist die Spaltung des Phenanthrenmoleküls in der von Ruoff beschriebenen Weise eine vollständige. Es scheint demnach der Uebergang des achtfach gechlorten Phenanthren in Perchlorbenzol unvermittelt, d. h. ohne vorherige Bildung eines Ennea- oder Perchlorphenanthrens stattzufinden.

Einige weitere die Spaltung des Phenanthrens berührende Verhältnisse sollen später bei Anlass einer anderen Untersuchung besprochen werden.

Bromderivate des Phenanthrens.

Von Hayduk ¹⁾ werden ein Mono-, Di- und Tribromphenanthren sowie ein Phenanthrendibromid beschrieben. Er hat das letztere beim Vermischen einer Brom- und Phenanthrenlösung in Schwefelkohlenstoff erhalten und als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der drei erstgenannten Derivate benützt.

Dient bei der Bromirung des Phenanthrens nicht Schwefelkohlenstoff, sondern ein anderes Lösungsmittel, so verläuft auch die Reaction nicht in derselben Weise. Dies gilt namentlich bei Lösungen des Phenanthrens in Aether. Derartige Lösungen zeigen auf Zusatz von 4 Mol. Brom in der Kälte zunächst wenigstens ersichtlich gar keine Reaction. Erst nach 1—2stündigem Stehen beginnt eine allmählig zunehmende Bromwasserstoffentwicklung und nach weiteren 20—24 Stunden ist die ganze Flüssigkeit von kleinen, zarten Nadeln durchsetzt.

Aus der Reactionsmasse konnte ich drei in ihren Eigenschaften verschiedene Körper isoliren:

- 1) Die direct ausgeschiedenen Krystallnadeln,
- 2) wohl ausgebildete Tafeln, welche beim Eindunsten der ätherischen Mutterlaugen auskrystallisiren,
- 3) nicht krystallisirbare Substanzen, die beim völligen Verjagen des Aethers aus den Mutterlaugen zurückbleiben.

Die beiden ersteren Produkte erwiesen sich als

Dibromphenanthrene $C_{14}H_8Br_2$.

1) Die in der roth gefärbten ätherischen Lösung suspendirt gewesenen Krystallnadeln zeigen, nach dem Abfiltriren und Absaugen von den Mutterlaugen, einen noch deutlichen Stich ins Rothgelbe, werden jedoch durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol farblos und in schönen, langen Spiessen erhalten.

Diese waren, wie die Analyse bewies, ein reines Dibromphenanthren.

Der Dibromkörper schmilzt bei $146-148^{\circ}$, sintert jedoch schon etwas früher; wieder erstarrt und geschmolzen zeigt er unverändert denselben Schmelzpunkt. Er sublimirt wenig oberhalb des Schmelzpunktes, wobei zu Büscheln vereinigte, jedoch etwas gelbliche Nadeln anfliegen, welche nur schwer wieder farblos zu erhalten sind. In Alkohol, Benzol und den meisten Lösungsmitteln ist der Dibromkörper leicht löslich; er krystallisirt durchweg leicht aus den Lösungen.

2) Die bei der Darstellung des eben beschriebenen Dibromphenanthrens erhaltenen ätherischen Mutterlaugen liefern beim Einengen auf etwa ihr halbes Volumen eine weitere, reichliche Krystallisation, welche neben leichten, kleinen Nadeln auch zahlreiche, schwerere Tafeln aufweist. Erstere Krystalle lassen sich von den Tafeln leicht abschlämmen und so rein erhalten; sie schmelzen bei $146-148^{\circ}$ und sind durchaus identisch mit dem eben vorhin beschriebenen Dibromphenanthren.

Die Tafeln wurden aus Aether oder Benzol mehrmals umkrystallisirt, dann der Analyse unterworfen, welche nun das Vorliegen eines neuen Dibromphenanthrens ergab.

Dieser isomere Dibromkörper schmilzt ohne Zersetzung bei 158° zu einer wasserklaren Flüssigkeit, sublimirt aber auch beim stärkeren Erhitzen nicht. Er löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht auf und schießt aus denselben namentlich aber aus Benzol schön krystallisirt an.

Durch concentrirte alkoholische Kalilauge werden die beiden isomeren Dibromphenanthrene ¹⁾ auch beilangem Kochen nicht angegriffen.

¹⁾ Da schon Hayduk zwei andere isomere Dibromphenanthrene erhalten hat, so würden gegenwärtig im Ganzen nicht weniger als vier solcher Isomere vorliegen, nämlich:

3) Die unkrystallisirbaren Substanzen, welche aus den letzten Mutterlaugen vom Dibromphenanthren nach völligem Vorjagen des Aethers zurückbleiben, scheinen der Hauptsache nach Monobromphenanthren zu sein. Ich erhielt aus der wenig einladenden Masse durch vorsichtiges wiederholtes Extrahiren mit Aether kleine, ölige Tröpfchen, welche mit dem von Hayduk beschriebenen Monobromderivate identisch sein dürften.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$

ist von Hayduk durch Bromiren des Dibromphenanthrens dargestellt und in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erlangt worden.

Das gleiche Produkt habe ich auch direct aus Phenanthren durch Erhitzen mit der berechneten Brommenge auf 130 — 140° erhalten.

Die Reactionsmasse wurde nach dem Auskochen mit Natronlauge aus heissem Eisessig oder Benzol umkrystallisirt und durch Sublimation weiter gereinigt.

So gewonnenes Präparat hatte alle Eigenschaften des Hayduk'schen Tribromphenanthrens; der Schmelzpunkt lag bei 125 — 126° . Auch lieferte die Analyse genau die zur Formel $C_{14}H_7Br_3$ passenden Werthe.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$

entsteht, wenn Phenanthren mit der berechneten Brommenge auf 200 — 210° erhitzt wird. Nach ca. 12 Stunden ist die Einwirkung beendet; der Röhreninhalt bildet eine graubraune, deutlich krystallinische Substanz, welche mit Natronlauge ausgekocht und dann in Benzol gelöst wurde. Setzt man zu der dunkelbraunen Benzollösung überschüssigen Alkohol, so fällt das weisse Tetrabromphenanthren in lichtgelben Flocken heraus, während schmierige Nebenprodukte gelöst

- a) Das von Hayduk in seiner Abhandlung S. 182 erwähnte „gelblich weisse Pulver“ mit dem Schmelzpunkt 202° .
- b) Das von ihm aus Monobromphenanthren dargestellte und in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhaltene Dibromphenanthren.
- c) Die soben beschriebenen Nadeln vom Schmelzpunkt 146 — 148° .
- d) Die ebenfalls vorhin beschriebenen Tafeln vom Schmelzpunkt 158° .

In wiefern diese hier aufgeführten Unterschiede begründet sind, müssen eingehendere Untersuchungen lehren. Es liegt nahe, die Identität mindestens der beiden in Nadeln krystallisirenden Verbindungen anzunehmen, denn Hayduk sagt von seinem bei 110° schmelzenden Präparat selbst (S. 183 seiner Abhandlung):

„Der Schmelzpunkt konnte wegen allmäligen Erweichens der Krystalle nicht genau beobachtet werden, er lag bei ungefähr 110° . Der Brombestimmung zufolge war dies Produkt Dibromphenanthren, dem noch etwas der Monobromverbindung beigemischt war.“

Eine solche Beimischung von Monobromphenanthren könnte nun gar wohl den Schmelzpunkt des Bromderivates von 146 auf 110° herabgedrückt haben.

bleiben. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und schliesslich Sublimation ist die Tetrabromverbindung leicht rein zu erhalten.

Ihre Analyse lieferte genau zutreffende Werthe.

Tetrabromphenanthren bildet kleine, körnige, wenig deutliche Krystalle oder wenn sublimirt, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich federbartartig gereiht ansetzen, ihr Schmelzpunkt liegt bei 183—185°. In Alkohol und Aether ist die Tetrabromverbindung beinahe unlöslich, in kaltem Eisessig wenig, in heissem ziemlich leicht löslich und ebenso in Benzol und Toluol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$

wurde durch Erhitzen von Phenanthren mit der berechneten Brommenge unter Zugabe von Jod (1 Mol.) auf 280° dargestellt. Die Verarbeitung der Reactionsmasse geschah wie beim Tetrabromphenanthren.

Das schliesslich durch Sublimation völlig gereinigte Präparat erwies sich durch die Analyse als ein sechsfach gebromtes Phenanthren.

Sublimirt, bildet dieses Phenanthrenderivat schöne, schneeweisse Nadeln, die sich zu Drusen oder federbartartig vereinigt ansetzen; aus Lösungsmitteln erhielt ich stets nur kleine, undeutliche Krystalle. Die Hexabromverbindung schmilzt bei 245°, ist in kaltem Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, dagegen löst sie sich in Eisessig, Benzol oder Toluol und zwar relativ leicht in der Wärme.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$

entsteht, wenn Phenanthren oder niedrigere Bromderivate desselben mit überschüssigem und stark jodhaltigem Brom auf 360° und darüber erhitzt werden. Es bedarf einer 50—60stündigen Einwirkung, bevor in den Einschmelzröhren kein weiterer Druck mehr auftritt. Die Reinigung des dunkelbraun gefärbten, krystallinischen Röhreninhaltes ist, wegen der grossen Menge von zähen Nebenprodukten, sehr schwierig. Nur durch sehr oft wiederholtes, partielles Ausfällen einer benzolischen Lösung mit viel Alkohol gelangt man schliesslich, unter grossen Verlusten an Substanz, zu einem Produkt, das sich sublimiren lässt und in dieser Weise völlig gereinigt werden kann. Seine Analyse ergab das Vorliegen eines Heptabromphenanthrens.

Das sublimirte Heptabromphenanthren bildet kleine, vereinzelt ange-setzte, gelbliche Nadeln; aus Lösungen erhält man es in wenig deutlichen, körnig krystallinischen Aggregaten von bedeutender Härte. Der Schmelzpunkt liegt über 270°.

Ein Octobromphenanthren darzustellen oder das Phenanthrenmolekül wie durch Chlor so auch durch Brom zu spalten, ist mir nicht gelungen; selbst bei Temperaturen über 400° und bei Anwendung von sehr viel überschüssigem Brom (20 Mol.) blieb das Heptabromphenanthren völlig intact. Indessen ist trotzdem wahrscheinlich, dass bei

Anwendung von Bromaluminium enthaltendem Brom nach dem kürzlich von Gustavson ¹⁾ angegebenen Verfahren, die Octoverbindung und vielleicht selbst die Perbromverbindung zu erlangen sein wird. Leider habe ich diese Methode nicht mehr erproben können.

Résumé. Die Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenanthren sind kurz gefasst, die folgenden:

Chlor in Lösungen des Phenanthrens in Eisessig geleitet, lässt das gut krystallisirte Dichlorphenanthrentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$, hervorgehen; strömt Chlor direct über trockenes Phenanthren, so entstehen nicht krystallisirende, zähe Massen.

Antimonpentachlorid giebt in der Kälte Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$, im geschlossenen Rohr bei $120 - 140^0$ Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$, bei $180 - 200^0$ Octochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$.

Von 210^0 an zerfällt das Octochlorphenanthren durch überschüssiges Antimonpentachlorid in Perchlormethan und Perchlorbenzol. Enneachlorphenanthren war somit nicht zu erhalten und ferner desgleichen nicht ein tri-, penta- oder hexachlorirtes Phenanthren.

Brom und Phenanthren in ätherischer Lösung lieferten zwei isomere Dibromphenanthrene, $C_{14}H_8Br_2$ und daneben Monobromphenanthren. Die Wechselwirkung der unverdünnten Substanzen im Einschmelzrohr ergab bei $160 - 180^0$ Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$, bei $200 - 210^0$ Tetrabromphenanthren, $C_{14}H_6Br_4$, bei 280^0 in Gegenwart von Jod Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$ und c. p. bei 360^0 Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$.

Eine weitere Bromirung des Phenanthrens oder die Spaltung seines Moleküls durch Brom war nicht zu erzielen.

33. Theodor Diehl: Beiträge zur Kenntniss der Derivate des Anthracens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und Weith.)
(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Halogen- und namentlich die höheren Halogenderivate des Anthracens, sowie diejenigen seiner wichtigeren Abkömmlinge sind bemerkenswerther Weise bis jetzt nur wenig untersucht worden, obwohl ihre Kenntniss auch in technischer Beziehung von Interesse sein dürfte.

Ich habe daher, auf Veranlassung der Herren Merz und Weith, unternommen, die höheren Chlor- und Bromderivate des

¹⁾ Diese Berichte X, 971 und 1101.