

295. R. Anschütz und J. von Siemiencki: Ueber einige Phenanthrenderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ des einen von uns war eine genauere Untersuchung des Monobromphenanthrens in Aussicht genommen. Damals waren bereits Versuche angestellt worden, um zu einem isomeren Phenanthrol zu gelangen, aber alle Bemühungen, selbst durch schmelzendes Kalihydrat das Brom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, waren vergeblich.

Wir haben neuerdings das Bromphenanthren sulfurirt; von den hierbei gesammelten Erfahrungen soll einiges mitgetheilt werden.

Wird Bromphenanthren mit der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man beim Eingiessen in Wasser eine klare Lösung, aus der sich beim Zusatz von Kalilauge

Bromphenanthrenmonosulfosaures Kalium, $C_{14}H_8Br \cdot SO_3K$, als weisser Niederschlag abscheidet, der aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in kleinen, weissen Nadeln erhalten wird. Die mit diesem Salze angestellten Verschmelzungsversuche ergaben noch keine glatten Resultate.

Bromphenanthrenmonosulfosaures Silber, $C_{14}H_8Br \cdot SO_3Ag$, entsteht, wenn man die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat zersetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Silbersalz in Form grauweisser, glänzender, luftbeständiger Nadelchen ab, die bei 130° getrocknet und analysirt wurden. Der völligen Zerstörung durch concentrirte Salpetersäure setzen die Bromphenanthrenderivate grossen Widerstand entgegen und es ist nöthig, bei Brom- resp. Schwefelbestimmungen nach Carius 10—12 Stunden auf 320 bis 330° zu erhitzen. Bei dem Silbersalz lässt sich in derselben Menge Substanz Brom, Schwefel und Silber bestimmen, wenn man nach dem Erhitzen mit Salpetersäure von dem Bromsilber abfiltrirt und in dem brom- und silberfreien Filtrat die Schwefelsäure fällt. Die Elementaranalyse liefert nur bei Anwendung von chromsaurem Blei glatte Resultate.

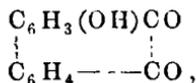
Bromphenanthrensulfosaures Barium, $(C_{14}H_8Br \cdot SO_3)_2Ba$, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der in Wasser fast absolut unlöslich ist.

Die freie Säure ist schwierig ganz rein darzustellen. Jedenfalls bildet sich beim Sulfuriren des Bromphenanthrens ausser der Säure, deren schwer lösliches Kalium-, Silber- und Bariumsalz beschrieben

¹⁾ Diese Berichte XI, 1217.

wurden, wenigstens noch eine isomere Säure, deren Kaliumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Ausser mit Bromphenanthren wurden auch mit dem durch Rehs¹⁾ bekannt gewordenen Phenanthrol einige Versuche angestellt. Mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure entsteht eine offenbar in die Klasse der Tropaeoline gehörende, rothfärbende Verbindung, die wir noch nicht in analysirbarer Form erhalten haben. Ferner wurde aus dem Phenanthrol ein Körper dargestellt, der wohl ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen darf. Graebe²⁾ hatte bekanntlich kurz nach der Entdeckung des Phenanthrens versucht, durch Verschmelzen der Phenanthrenchinondisulfosäure mit Kalihydrat ein Dioxyphenanthrenchinon darzustellen. Dass das auf dem angegebenen Weg nicht gelingen konnte, ist aus späteren Beobachtungen über das Verhalten des Phenanthrenchinons zu Kalihydrat hervorgegangen. Nun ist das Phenanthrenchinon noch energischer gefärbt als das Anthrachinon, es schien fast sicher, dass die Oxyphenanthrenchinone gleichfalls gefärbte Verbindungen sein würden. Thatsächlich zeigt eine aus dem Phenanthrol gewonnene Verbindung, in der der Analyse nach Phenanthrolchinon,



vorliegt, eine intensiv rothgelbe Färbung. Der Körper löst sich in einer warmen Lösung von saurem, schwefligsauren Natron und scheidet sich daraus beim Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid als rothes, amorphes Pulver aus. In Alkalien ist er leicht mit carminrother Farbe löslich. Beim Erhitzen über 200° zeigt der Körper partielle Zersetzung. Durch vorsichtige Sublimation liefert er geringe Mengen rother, dem Alizarin ähnlich sehender Nadeln.

Weitere Versuche in den bezeichneten Richtungen behalten wir uns vor.

Bonn, 9. Juni.

296. Arthur Calm und Karl Heumann: Ueber einige Substitutionsderivate des Azobenzols.

(Eingegangen am 5. Juni.)

I. Paradichlorhydrazobenzol und Salzsäure.

Die charakteristische Umlagerung, welche Hydrazobenzol unter dem Einfluss von Säuren erleidet, indem es in das isomere Benzidin

¹⁾ Diese Berichte X, 1252.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 143.