

stallisiren aus Eisessig gereinigt, gegen 160° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.1718 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1602 g AgBr.

$C_{13}H_8Br_2O_3$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 39.69.

Die Oxydation des 4-Methoxyphenanthrens mit Chromsäure ergab ein rothbraunes, nicht krystallisirendes Product.

289. R. Pschorr und W. Buckow: Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren.

(VI. Mittheilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Da zur Zeit, in der diese Versuche begonnen wurden, die Frage über die Stellung der Oxygruppen des Morphols noch nicht gelöst war, so beabsichtigten wir, im Anschluss an die Synthese des 3,4-Dimethoxyphenanthrens, auch das 1,2- und 2,3-Dimethoxyphenanthren darzustellen. Diese Versuche sollten gleichzeitig ergeben, ob die Schmelzpunkte der 3 verschiedenen *o*-Dimethoxyphenanthrene so weit von einander differirten, dass eventuell auf Grund dieser physikalischen Eigenschaft allein eine Identificirung mit dem Dimethylmorphol berechtigt erschien.

Wir konnten unsere Absicht jedoch nur theilweise erreichen, da das 1,2-Dimethoxyphenanthren sich in Folge der schweren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials der Synthese entzog. Das erhaltene 2,3-Dimethoxyphenanthren zeigte gegenüber dem Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) eine Schmelzpunktdifferenz von 95° .

(α)-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_2(CH:C[COOH]C_6H_5)(NO_2)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 4 : 5].

Für die Darstellung dieses Zimmtsäurederivats aus symmetrischem Nitrovanillinmethyläther und phenylessigsaurem Natrium wurden die gleichen Bedingungen eingehalten, wie sie oben bei der Gewinnung der (α)-Phenyl-2-nitro-3-methoxy-4-acetoxyzimmtsäure in der einen der vorhergehenden Arbeiten beschrieben wurden. Die Ausbeute beträgt 85 pCt der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Phenylnitrodimehoxyzimmtsäure feine, verfilzte, gelbe Nadeln, die bei 219° (corr.) schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Aceton, Alkohol, Eisessig, Toluol und Chloroform, schwerer in Benzol oder Aether in Wasser sind sie nur spurenweis löslich und unlöslich in

Ligroin oder Petroläther. Das Silber-, Blei- und Platin-Salz bilden feine, weisse Nadelchen, das Kupfersalz wird als grüner, das Eisensalz als gelbbrauner, amorpher Niederschlag erhalten.

0.1603 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3645 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 7.1 ccm N (14°, 762 mm).

C₁₇H₁₅O₆N. Ber. C 62.00, H 4.56, N 4.26.

Gef. » 62.01, » 4.84, » 4.36.

(*α*)-Phenyl-2-amino-4,5-methoxy-zimmtsäure,
C₆H₂(CH:C[COOH]C₆H₅)(NH₂)(OCH₃)₂ [1 : 2 : 4 : 5].

Die Reduction der Nitrosäure gelingt am besten in ammoniakalischer Lösung durch Eisensulfat. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit scheidet sich bei schwachem Ansäuern die Aminosäure in schwach rosa gefärbten, voluminösen Flocken aus, die beim Reiben mit dem Glasstab in eine compactere, citronengelb gefärbte, ebenfalls amorphe Masse übergeben. Aus Alkohol krystallisirt das Product in gelben, haarfeinen Nadeln, die bei 209° (corr.) schmelzen. Die Aminosäure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Toluol. schwerer in Benzol oder Aether und unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

0.1449 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₇H₁₇O₄N. Ber. C 68.23, H 5.69, N 4.68.

Gef. » 68.02, » 5.91, » 4.87.

Von den Salzen bildet das Silbersalz einen farblosen, das Bleisalz einen gelben, amorphen Niederschlag, das Kupfersalz rothbraune, kugelförmig gruppirte, das Platinsalz farblose Nadeln.

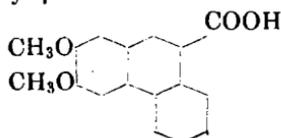
Das Hydrochlorat, Sulfat und Nitrat krystallisiren in Nadeln, von diesen ist das Sulfat ziemlich schwer löslich, etwas leichter löslich ist das salzsaure Salz und leicht löslich das Nitrat.

Durch kurzes Erhitzen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig concentrirter Schwefelsäure wird die Aminosäure in ihr inneres Anhydrid, das 2-Phenyl-5,6-dimethoxy-1-carbo-styryl, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, haarförmigen Nadeln, die bei 261° (corr.) schmelzen.

0.2428 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. N 4.98. Gef. N 5.38.

2,3-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure.



Man suspendirt das nach Zersetzen der Diazoverbindung erhaltene Gemenge von Kupfer und Phenanthrenderivat in verdünnter Natron-

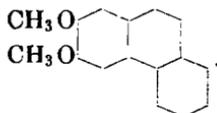
lauge, filtrirt und fällt aus der alkalischen Lösung die Dimethoxyphenanthrencarbonsäure durch verdünnte Mineralsäuren aus. Das amorph erhaltene Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die reine Substanz krystallisirt in regelmässig gruppirten Nadeln, die sich bei 260° zu bräunen beginnen und bei 270° (corr.) schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol, Aceton, schwer löslich in Benzol oder Aether, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Das Silber-, Baryum-, Blei- und Platin-Salz werden als weisse, amorphe Niederschläge erhalten; ebenfalls amorph sind das rothbraune Eisensalz und grünliche Kupfersalz. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. der Theorie.

0.1456 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.21, » 5.06.

2,3-Dimethoxyphenanthren,



Aus der Carbonsäure erhält man mit 40—45 pCt. der theoretischen Ausbeute das 2,3-Dimethoxyphenanthren durch Destillation im Vacuum bei 150—200 mm Druck. Die von unverändertem Ausgangsmaterial getrennte Substanz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in unregelmässig begrenzten Blättchen vom Schmp. 131° (corr.) erhalten. Das Dimethoxyphenanthren ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser.

0.1235 g Sbst.: 0.3643 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.46, » 5.80.

Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat wird gewonnen durch Lösen von berechneten Mengen an Dimethoxyphenanthren und Pikrinsäure in wenig heissem Alkohol und bildet lange gelbrothe Spiesse, die bei 127—128° schmelzen. Durch Kochen mit Wasser wird das Pikrat in seine Componenten zerlegt.

0.1623 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₆H₁₄O₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 8.99. Gef. N 9.20.

2,3-Dimethoxy-dibromphenanthren.

Die Bromirung des Dimethoxyphenanthrens geschieht am zweckmässigsten in Chloroformlösung. Das nach Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende krystallinische Product löst sich leicht in heissem Eisessig und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in vielfach verzweigten Nadeln ab, die den Schmp. 160° (corr.) zeigen.

0.2605 g Sbst.: 0.2451 g AgBr. — 0.1321 g Sbst.: 0.2337 g CO₂,
0.0364 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂Br₂. Ber. Br 40.40, C 48.46, H 3.02.
Gef. » 40.03, » 48.25, » 3.06.

2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon und 2,3-Dimethoxy- dibrom-phenanthrenchinon.

Das 2,3-Dimethoxyphenanthren sowie dessen Dibromsubstitutions-
product lassen sich leicht in Eisessiglösung durch Chromsäure zu den
zugehörigen Chinonen oxydiren. Dieselben scheiden sich beim Ab-
kühlen der Lösung krystallinisch aus und werden durch Umkrystal-
lisiren aus Eisessig gereinigt. Das 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon
bildet dunkelrothe Nadelchen, die bei 304° (corr.) schmelzen.

0.1059 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0451 g H₂O. .

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.31, » 4.73.

Das 2,3-Dimethoxy-dibromphenanthrenchinon wird in braungelben,
nicht sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die den Schmp. 158°
besitzen. Aus Mangel an Material musste von einer Analyse abge-
sehen werden.

290. O. Brunck: Die quantitative Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Das Bestreben, ein so mächtig wirkendes Agens, wie das Ozon,
das ein geradezu ideales Oxydationsmittel darstellt, industriellen
Zwecken dienstbar zu machen, hat zur Construction einer ganzen Reihe
von Apparaten zur Erzeugung dieses Gases im Grossen geführt, und
von Jahr zu Jahr mehrt sich die Zahl der Patente auf Ozoniseure,
von denen ein jeder für sich gewisse Vorzüge in Anspruch nimmt,
wie Verringerung der Gestehungskosten, Erzeugung eines hochprocentigen
Gases u. dgl. Thatsächlich hat auch das Ozon bereits die
manigfachste Anwendung in der Industrie gefunden, und nur sein vor-
erst noch etwas hoher Preis steht einer ausgedehnteren Verwendung
noch im Wege. Damit hat auch die Frage nach der Bestimmung
grösserer Mengen von Ozon in strömenden Gasen Bedeutung ge-
wonnen; die quantitative Ozonbestimmung ist aus dem Rahmen wissen-
schaftlicher Forschung herausgetreten und Gegenstand der technischen
Gasanalyse geworden.