

537. Julius Schmidt: Studien in der Phenanthrenreihe.

I. Mittheilung:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren.

[Aus dem chem.-technol. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingegangen am 3. November; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die Phenanthrengruppe ist bisher wenig gründlich erforscht worden, wohl hauptsächlich weil die physikalischen Eigenschaften vieler Phenanthrenderivate die Untersuchung erschweren.

Diese Gruppe verdient aber ein nicht geringes Interesse, da die wichtigen Pflanzenalkaloide Morphin, Codein und Thebaïn nach den Untersuchungen von Vongerichten¹⁾, Knorr²⁾ und von Freund³⁾ einen Phenanthrenkern enthalten. Deshalb habe ich mich einer eingehenden Untersuchung des Phenanthrens⁴⁾ und seiner Derivate zugewandt.

Ich berichte, im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen, zunächst über die Resultate, welche das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure⁵⁾ auf Phenanthren ergeben hat.

Leitet man die Gase, die sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, in eine Lösung von Phenanthren in Benzol, so scheidet sich aus derselben alsbald eine Verbindung von der Formel $(C_{14}H_{10})_2N_2O_5$ in schönen Krystallen (Zersetzungspunkt 154—155°) ab.

Aus der Mutterlauge von dieser erhält man nach längerem Stehen einen zweiten Körper, dem die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10})_2N_2O_4$ (Zersetzungspunkt ca. 200°) zukommt.

So ziemlich die einzige Annahme, die für die Formulirung beider Verbindungen in Betracht kommt, ist die, dass bei ihrer Entstehung durch Additionsreactionen die »Brückenbindung« im Phenanthren gelöst worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1487, 2179; 19, 794; 27, 1147; 29, 67; 30, 2439; 31, 2924, 2938, 3198; 32, 1521; 33, 352, 1824.

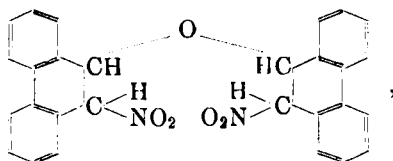
²⁾ Diese Berichte 27, 1146

³⁾ Diese Berichte 27, 2961; 28, 941; 30, 1358; 32, 168.

⁴⁾ Sehr reines Phenanthren wurde mir in liebenswürdigster Weise von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt. Ich möchte hierfür auch an dieser Stelle insbesondere Hrn. Prof. Dr. Roser besten Dank aussprechen.

⁵⁾ Unter salpetriger Säure sind hier wieder, wie in den vorstehenden Mittheilungen, die Gase verstanden, welche man beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure erhält.

Ich schreibe der **ersten Verbindung** die Constitutionsformel,



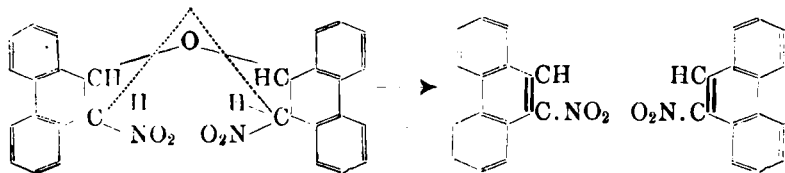
zu und bezeichne sie dementsprechend als »*Bismononitrodihydrophenanthrenoxy*«¹⁾.

Diese Formel gründet sich — neben den Analysendaten — auf zwei Reactionen, nämlich:

1. darauf, dass die Verbindung leicht Stickstoffdioxid abspaltet, und zwar in geringer Menge schon beim Liegen an der Luft, in grösserer Menge beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure²⁾.

2. Vornehmlich darauf, dass die Verbindung beim Behandeln mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung hauptsächlich ein Mononitrophenanthren liefert, das im experimentellen Theil näher beschrieben wird.

Die letztere Reaction, welche spielend leicht und wohl nach dem Schema



vor sich geht, illustriert in guter Weise die bekannte Neigung dihydrirter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen, d. h. wasserstoffärmsten Systeme überzugehen³⁾.

Dieselbe ist aber auch insofern von Interesse, als sie einen verhältnissmässig einfachen Weg zeigt, auf dem man

¹⁾ Aus dieser Bezeichnung ist nicht etwa zu schliessen, dass die Verbindung den Charakter einer aromatischen Nitroverbindung zeige.

²⁾ In dieser Eigenschaft, leicht Stickstoffdioxid abzuspalten, tritt das Oxyd in Analogie mit anderen Additionsproducten von salpetriger Säure an ungesättigte Verbindungen. (Man vergl. z. B. Dennstedt und Ahrens, diese Berichte 28, 1331; J. Schmidt, diese Berichte 33, 543.)

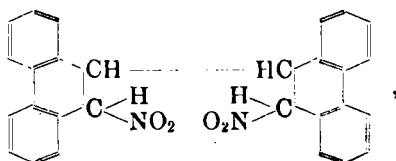
³⁾ Für diese Uebergänge sind zahlreiche Beispiele bekannt. Ich erinnere an den leichten Zerfall vom Dihydro- β -naphtholäther des Dimethyläthanolamins in Dimethyläthanolamin und Naphtalin (Knorr, diese Berichte 32, 744), an die leichte Ueberführung gewisser Pyrazoline in Pyrazole und an die zahlreichen Uebergänge dieser Art in der Terpen- und Campher-Gruppe.

zu einem einheitlichen, reinen Mononitrophenanthren (vom Schmp. 116—117°) gelangen kann.

Die directe Nitrirung des Phenanthrens, unter besonderen Vorichtsmaassregeln ausgeführt, liefert nach G. A. Schmidt¹⁾ in schlechter Ausbeute ein Gemenge von 3 isomeren Mononitrophenanthrenen, das sich nur schwierig durch fractionirte Krystallisation in seine Bestandtheile trennen lässt. Ich werde darauf im experimentellen Theil dieser Abhandlung nochmals zurückkommen.

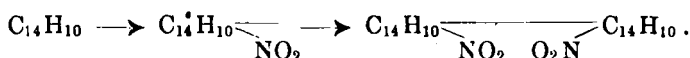
Allerdings kann eine grössere Menge des Mononitrophenanthrens mit Hülfe obiger Reaction auch nicht leicht dargestellt werden, weil sich das Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd nur in geringer Menge aus dem Phenanthren bildet. Ich werde aber, gerade mit Rücksicht auf ihren Uebergang in Mononitrophenanthren, auf eine ausgiebigere Gewinnungsweise dieser Verbindung bedacht sein.

Für die zweite Verbindung, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren entsteht und welche die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10})_2N_2O_4$ hat, nehme ich die Constitutionsformel,

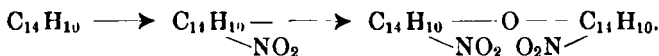


an, schlage demzufolge die Bezeichnung *Bismononitrodihydrophenanthren* vor und benutze dieselbe hinfort.

Man kann sich also die Verbindung entstanden denken durch Addition von Stickstoffdioxyd an Phenanthren unter Lösung der »Brückenbindung« und gleichzeitiger Verkettung zweier so gebildeter ungesättigter Gruppen.



Bei der Bildung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxyds ist dann ausser der Addition von Stickstoffdioxyd gleichzeitig ein Oxydationsprocess vor sich gegangen, indem sich zwischen die beiden ungesättigten Gruppen ein Sauerstoffatom eingeschoben hat.



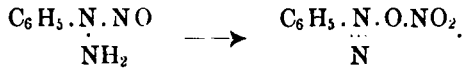
Eine oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure anzunehmen, hat nichts Befremdendes, denn sie ist wiederholt beobachtet worden.

So z. B. betrachtet L. Rügheimer²⁾ die kürzlich von ihm mitgetheilte Bildung von Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin bei

¹⁾ Diese Berichte 12, 1153.

²⁾ Diese Berichte 33, 1718.

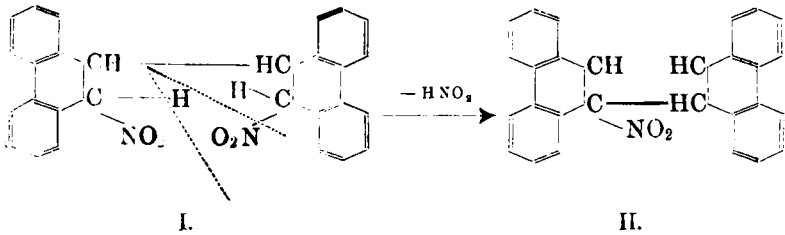
der Einwirkung von salpetriger Säure als einen einfachen Oxydationsprocess:



Bamberger¹⁾ weist darauf hin, dass bei der Scholl'schen Synthese der Pseudonitrole¹⁾ das Stickstoffperoxyd erst oxydirend, dann nitrosirend wirkt.

Die für das Bismonitrodihydrophenanthren angenommene Formel wird — ausser durch die Analysendaten — wieder durch zwei Reactionen gestützt:

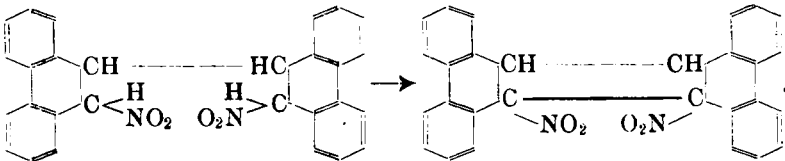
1. Beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt (200°) spaltet dasselbe glatt salpetrige Säure ab²⁾ und geht quantitativ in eine Verbindung (II) von der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ und dem Schmp. 210—212° über, wohl nach dem Schema:



Ich führe für den Rest ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}<$) des Dihydrophenanthrens $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, die Bezeichnung »Phenanthran« ein und nenne demzufolge die Verbindung II *Mononitrobisphenanthran*.

Beim Behandeln mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung liefert das Bismonitrodihydrophenanthren eine Verbindung, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_2$ hat und nach allen ihren Eigenschaften (Schmp. über 300°, Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln) das *Dinitrobisphenanthran* (nicht etwa ein Mononitrophenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$), darstellt.

Das Natriumäthylat wirkt also hier unter Aboxydierung zweier Wasserstoffatome condensirend nach dem Schema:



Die beiden letzterwähnten Körper erscheinen demnach als erste Repräsentanten einer neuen Klasse ringförmiger

¹⁾ Diese Berichte 33, 1783.

²⁾ Diese Berichte 21, 506.

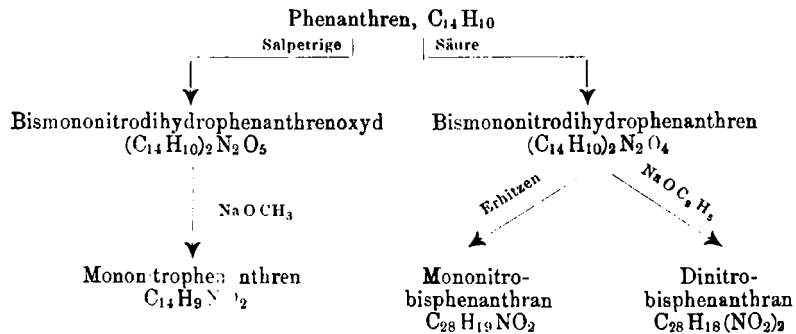
Verbindungen. Das Kohlenstoffskelett derselben besteht aus zwei Phenanthrenkernen, deren Brückenkohlenstoffatome unter Lösung der Brückenbindung derart mit einander verknüpft sind, dass sie einen Kohlenstoffvierring bilden.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser aus vier Kohlenstoffatomen bestehende Ring im vorliegenden Falle zu Stande kommt, erhellt besonders, wenn man in Betracht zieht, dass das Mononitrobisphenanthran beim Erhitzen des Bismononitrodihydrophenanthrens in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Zusammgehalten mit diesen Erfahrungen, hätte man bei den ganz analogen, mit dem Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd ausgeführten Reactionen, die vorstehend geschildert wurden, erwarten können, dass ein fünfgliedriger, aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehender, also ein furfuranähnlicher Ring zu Stande käme.

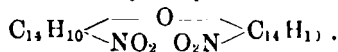
Dem entgegen wirkt aber die bereits hervorgehobene Neigung dihydrirter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen, sodass ein Zerfall des Moleküls unter Herstellung des echt aromatischen Kernes — des Mononitrophenanthrens — stattfindet.

Zur Erhöhung der Uebersicht fasse ich die besprochenenen Umwandlungen des Phenanthrens in nachstehendem Schema noch einmal zusammen.



Experimenteller Theil.

Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd,



In eine Lösung von 50 g Phenanthren in 150 ccm Benzol leitet man in ziemlich raschem Strom die Gase ein, welche sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Gase werden absorbirt, und es scheiden sich an den Wänden des

Gefässes weisse Krystalle ab. Die Lösung erwärmt sich, und man sorgt durch Kühlen mit Wasser oder mit Eiswasser dafür, dass die Temperatur nicht über 35° steigt.

Wenn keine nitrosen Gase mehr absorbirt werden, also wenn merklich rothe Dämpfe aus der Flüssigkeit entweichen, unterbricht man das Einleiten und lässt dann die grüne Flüssigkeit, die schon einen reichlichen Niederschlag enthält, 10–12 Stunden unter Kühlung mit fließendem Wasser stehen.

Nach dieser Zeit ist die Abscheidung des Oxyds beendet. Man filtrirt durch Tuch unter Verwendung der Saugpumpe und bewahrt das Filtrat sorgfältig auf.

Das Bismonitrodihydrophenanthrenoxyd wird so in schönen, würfelförmigen, fast weissen Kryställchen erhalten. Dieselben sind nach zweimaligem Auskochen mit je 30 ccm Benzol¹⁾ und schliesslichem Waschen mit Aether analysenrein.

0.1604 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.2938 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 735 mm). — 0.1452 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.2648 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 741 mm).

(C₁₄H₁₀)₂N₂O₅. Ber. C 72.42, H 4.31, N 6.04.
Gef. » 72.67, 72.35, » 4.50, 4.48, » 6.04, 6.21.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug bei verschiedenen Versuchen 4–9 g.

Das Oxyd schmilzt bei 154–155° unter lebhafter Entwicklung nitrosen Gase zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten wird es aus siedendem Benzol (Löslichkeit ca. 1:250) umkrystallisirt.

Aus der heissen Benzollösung scheidet es sich ganz allmählich in perlmutterglänzenden, durchsichtigen Prismen ab, welche bei 134–135°, also ca. 19° niedriger als das ursprüngliche Oxyd, unter Entwicklung von Stickoxyden, schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallbenzol²⁾, das wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht direct, sondern nur durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte.

¹⁾ Wenn das Präparat nicht zur Analyse verwendet werden soll, genügt es zur Reinigung schon, mit kaltem Benzol so lange auszuwaschen, bis das Waschbenzol nicht mehr gelb, sondern farblos abläuft.

²⁾ Bisweilen tritt es ein, dass schon bei der Darstellung das Oxyd zum Theil in krystallbenzolphaltigem Zustande zur Abscheidung kommt, was leicht am unscharfen Schmelzpunkt (135–150°) des Productes erkannt wird. Insbesondere kommt dies vor, wenn die im Vorstehenden geschilderten Versuchsbedingungen nicht genau eingehalten werden und wenn sich das Oxyd dann sehr langsam bildet.

0.1779 g Sbst.: 0.4886 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 9.8 ccm N (12°, 736 mm).

C₂₈H₂₀N₂O₅.C₆H₆. Ber. C 75.26, H 4.80, N 5.17.
Gef. » 74.91, » 4.99, » 5.36.

Die krystallbenzolhaltige Substanz verwittert langsam beim Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccator.

Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem sie beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure einen blaugrünen Farbstoff¹⁾ liefert, der sich in Alkali mit intensiv blaugrüner Farbe löst.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit Natronlauge erleidet das Oxyd keine merkliche Veränderung.

Beim Erhitzen auf 150–160° spaltet das Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd Stickstoffdioxyd ab. Ich habe mich vergebens bemüht, secundäre Reactionen, die das Stickstoffdioxyd hervorruft, hintanzuhalten und das möglicherweise entstehende Bisphenanthrenoxyd, (C₁₄H₉)₂O, zu fassen.

So z. B. habe ich das Erhitzen der Verbindung im Wasserstoff-, im Kohlensäure-Strom und im Vacuum vorgenommen, oder ich habe, um die salpetrige Säure unschädlich zu machen, die Masse vor dem Erhitzen innig mit Harnstoff gemischt.

Aber schliesslich resultirte immer eine rothbraune Masse, aus der sich durch Auskochen mit Alkohol ein Gemenge gelber Substanzen isoliren liess, das unscharf von 125–160° schmolz und nicht stickstofffrei war.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sowohl als auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1:1 entwickelt das Oxyd lebhaft Stickstoffdioxyd. Aber auch in diesen Fällen gelang es nicht, irgend welche reinen Reactionsproducte zu isoliren.

Ueberführung
des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes
in Mononitrophenanthren
durch Behandeln mit Natriummethylat.

5 g des fein pulverisirten Oxydes werden in eine heisse Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach 1–2 Minuten langem Kochen unter lebhaftem Umschütteln erhält man eine gelbrothe Lösung, in der wenige gelbe Flocken suspendirt sind. Man filtrirt zur Entfernung derselben die heisse Lösung rasch durch Glaswolle.

¹⁾ Phenanthren allein giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung. Uebersättigt man dieselbe aber, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Alkali, so wird sie farblos.

Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 2.5—3 g Mononitrophenanthren ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Aethylalkohol analysenrein ist.

0.1668 g Sbst.: 0.4604 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1576 g Sbst: 9.0 ccm N (22°, 744 mm) — 0.1650 g Sbst: 0.4560 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₁₁H₉NO₂. Ber. C 75.34 H 4.04 N 6.28.

Gef. » 75.28, 75.37, » 4.25, 4.32, » 6.33.

Beim Verdünnen des natriummethylathaltigen Filtrates vom Mononitrophenanthren mit 400 ccm Wasser scheidet sich ein Oel ab, das alsbald zu dunkelgelben Flocken erstarrt. Die Ausbeute an denselben beträgt ca. 2 g; sie schmelzen unscharf zwischen 60 und 80°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Eisessig liess sich aus denselben eine geringe Menge Phenanthren vom Schmp. 99—100° isoliren. Das Auftreten dieses phenanthrenhaltigen, unreinen Productes dürfte auf Nebenreactionen zurückzuführen sein, die noch eingehender studirt und über welche deshalb vorerst keinerlei Speculationen angestellt werden sollen.

Das aus dem Bismonitrodihydrophenanthrenoxyd erhaltene Mononitrophenanthren löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Aceton, schwerer in kaltem Aether, Methylalkohol und Aethylalkohol, sehr schwer in Ligroin.

Aus der heissen äthylalkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Nadeln ab, die zu concentrischen Büscheln oder zu federförmigen Gruppen vereinigt sind.

Dieselben schmelzen scharf bei 116—117°, der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr.

Das Mononitrophenanthren ist nur wenig flüchtig mit Wasserdampf.

Es löst sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte mit intensiv blutrother Farbe. Beim Erwärmen ändert die Flüssigkeit ihre Farbe und wird intensiv grün.

Von den Mononitroderivaten des Phenanthrens hat G. A. Schmidt¹⁾ bereits drei Isomere dargestellt: Er unterschied dieselben als α -Mononitrophenanthren vom Schmp. 73—75°, β -Mononitrophenanthren vom Schmp. 126—127°, γ -Mononitrophenanthren vom Schmp. 170—171°.

Soweit die Angaben von G. A. Schmidt erkennen lassen, ist keine dieser drei Verbindungen mit dem vorstehend beschriebenen Nitroderivat vom Schmp. 116—117° identisch, sodass in ihm ein neues, viertes Isomeres vorliegen dürfte. (Die Theorie lässt 5 isomere Mononitrophenanthrene vorhersehen.)

Ich bin gemeinschaftlich mit Hrn. Strobel damit beschäftigt, die Versuche von G. A. Schmidt zu wiederholen und einen genauen Vergleich der vier Isomeren durchzuführen.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1153.

Bismonitrodihydrophenanthren, $C_{14}H_{10} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NO}_2 \\ \diagup \end{array} \overline{O_2N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array} C_{14}H_{10}$.

Aus dem Filtrat von der Darstellung des Bismonitrodihydrophenanthrenoxydes scheidet sich das Bismonitrodihydrophenanthren sehr langsam ab, sodass es gewöhnlich nach 3—4-wöchigem Stehen dieses, wenn nothwendig frisch mit salpetriger Säure gesättigten Filtrates, gesammelt wurde. Aus je 50 g Phenanthren erhielt ich bei verschiedenen Versuchen 5—8 g der Verbindung.

Sie stellt nach dem Waschen mit Benzol und heissem Alkohol ein hellgelbes, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver dar, das bei 199—200° unter lebhafter Entwicklung von salpetriger Säure schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist.

Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie dabei in hellgelben, glänzenden Kryställchen — meist Combinationen von Prismen und Pyramiden.

0.1338 g Sbst.: 0.3683 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.2030 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{28}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 75.00, H 4.46, N 6.25.

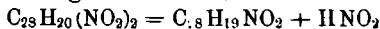
Gef. » 75.07, » 4.45, » 6.33.

Auch diese Verbindung zeigt die sogenannte Liebermann'sche Nitrosoreaction. Sie giebt beim Erwärmen mit Phenol und conc. Schwefelsäure einen grünen Farbstoff, der sich in Alkali mit intensiv grüner Farbe löst.

Beim Digeriren der Verbindung mit kalter conc. Schwefelsäure erhält man eine intensiv grünbraune Flüssigkeit, beim Erwärmen mit derselben eine tiefgrüne Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali gelbbraun wird.

Ueberführung des Bismonitrodihydrophenanthrens in Monitrobisphenanthran, $C_{14}H_9 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NO}_2 \\ \diagup \end{array} \overline{NO_2} C_{14}H_9$.

5.0130 g des Bismonitrodihydrophenanthrens wurden auf einem Uhrglase im Luftbad ca. 10 Minuten auf 200—205° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Abspaltung von salpetriger Säure beendigt. Die Substanz verlor 0.5860 g an Gewicht, während die Gleichung



einen Gewichtsverlust von 0.5875 g fordert.

Die fein pulverisirte Schmelze (Schmelzpunkt unscharf gegen 200°) wurde aus Benzol (ca. 80 ccm) umkrystallisirt. Das Monitrobisphenanthran wird so in gelben, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen erhalten, die bei 210—212° schmelzen.

0.1173 g Sbst.: 0.3598 g CO_2 , 0.0504 g H_2O . — 0.3154 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 744 mm).

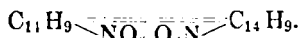
$C_{28}H_{19}NO_2$. Ber. C 83.80, H 4.74, N 3.49.

Gef. » 83.65, » 4.77, » 3.67.

Das Mononitrobisphenanthran löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, etwas leichter in Aceton und Eisessig, am leichtesten noch in Chloroform und Benzol. Das letztere Lösungsmittel wird auch am zweckmässigsten zum Umkrystallisiren benutzt.

Von conc. Schwefelsäure wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber mit intensiv grüner Farbe gelöst.

Behandlung des Bismononitrodihydrophenanthrens mit Natriumäthylat: Ueberführung in Dinitrobisphenanthran,



6 g des fein pulverisirten Bismononitrodihydrophenanthrens wurden mit einer Lösung von 5 g Natrium in 150 ccm Aethylalkohol auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Verbindung geht für wenige Augenblicke in Lösung, dann scheiden sich reichliche Mengen eines chocoladenbraunen Pulvers ab. Die Ausbeute an demselben beträgt 5.5 g; es wurde zur Reinigung wiederholt mit Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

0.1806 g Sbst.: 0.5007 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 748 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₄. Ber. C 75.34, H 4.01, N 6.28.

Gef. » 75.61, » 4.38, » 6.18.

Das Dinitrobisphenanthran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, sodass es nicht möglich war, dasselbe umzukrystallisiren. Auch die Molekulargewichtsbestimmung musste aus diesem Grunde unterbleiben.

Es zersetzt sich beim Erhitzen allmählich gegen 300°.

Die erwähnten Eigenschaften weisen auf eine hochmolekulare Verbindung hin, sie sind jedenfalls nicht einem Mononitrophenanthren eigenthümlich, wohl aber von einer Verbindung zu erwarten, welche die für das Dinitrobisphenanthran angenommene Constitution besitzt.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Dinitrobisphenanthran mit blauer Farbe. Die Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser braungelb.

Es sei noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren auch direct Mononitro- und Dinitro-Phenanthrene entstehen, und zwar bilden sie der Menge nach die Hauptreactionsproducte. Sie finden sich im Filtrate vom Bismononitrodihydrophenanthren und werden Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen Verbindungen wird fortgesetzt.