

Einige weitere Versuche zeigten, dass auch Isobutylalkohol und Gährungs-Amylalkohol, unter den gleichen Bedingungen wie oben, mit Chinon reagiren. Die Einwirkung ist jedoch bedeutend träger, sodass man mehrere Stunden im Oelbade kochen muss, bis der Rücklauf nicht mehr durch Chinon gelb gefärbt ist. Man erhält so in beiden Fällen ziemlich dunkle, zähe Flüssigkeiten, aus welchen sich erst nach einigen Tagen ganz geringe Mengen Krystalle abscheiden. Erhitzt man auf niedrigere Temperatur und mit wenig Chlorzink, so tritt das Chinon überhaupt nicht in Reaction.

Ebenso wurde festgestellt, dass sich der Isopropylalkohol, das Trimethylcarbinol und das Amylenhydrat unter den angeführten Versuchsbedingungen dem Chinon gegenüber ganz indifferent verhalten.

Es scheint danach, als ob nur die primären Alkohole in der erwähnten Weise mit Chinon reagirten, und dass die Reaction um so träger verläuft, je höher-molecular die Alkohole sind.

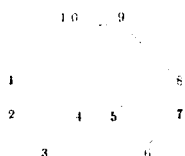
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

602. R. Pschorr: Ueber einige Phenanthrenderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. November 1901.)

Von den fünf möglichen Mono-Oxyderivaten des Phenanthrens sind bisher drei in Form ihrer Methyläther durch Aufbau des Phenanthrenmoleküls aus Benzolderivaten von mir erhalten und beschrieben worden. Es sind dies die Methyläther des 1-, 3- und 4-Phenanthrols¹⁾,



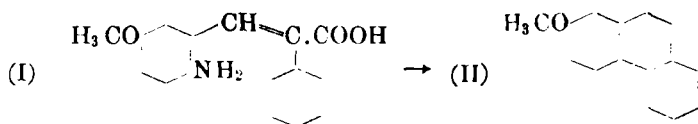
Da eine Substitution an den Brückenkohlenstoffen (9 und 10) leicht durch Oxydation zum Phenanthrenchinon ermittelt werden kann, so fehlte bisher nur noch das in Stellung 2 gleichsubstituierte Phenanthren, um eine vollständige Grundlage zu schaffen, auf welche sich der Constitutionsbeweis für eine Reihe von Monoderivaten des Phenanthrens, wie Sulfosäuren, Amino- und Nitro-Verbindungen gründen liess. Diese Lücke soll durch die in Nachfolgendem beschriebene Dar-

¹⁾ Diese Berichte 33, 162, 1821, 1826 [1900].

stellung des 2-Oxyphenanthrens und seines Methyläthers ausgefüllt werden.

Die Synthese des 2-Methoxyphenanthrens gelang durch die gleichen Reactionen, welche zur Gewinnung der bereits früher beschriebenen Methoxylverbindungen des Phenanthrens geführt haben.

Als Ausgangsmaterial dienten 3-Methoxy-6-Nitrobenzaldehyd und phenyllessigsäures Natrium. Beide Componenten lassen sich nach der Perkin'schen Reaction zu α -Phenyl-3-Methoxy-6-Nitrozimmtsäure condensiren, welche durch Reduction die entsprechende Aminosäure (I) liefert. Die Diazoverbindung der Letzteren spaltet unter geeigneten Bedingungen Stickstoff und Wasser ab unter Bildung von 2-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure, welche bei der Destillation unter Kohlensäureverlust in 2-Methoxyphenanthren (II) übergeht.



Das 2-Phenanthrol selbst konnte aus dem Bleisalz der entsprechenden Phenanthrensulfo-säure durch die Kalischmelze erhalten werden. Die Stellung der Hydroxylgruppe wurde erwiesen durch die Identität des Phenanthrol-Methyläthers mit dem eben erwähnten Product, für welches sich die Structur aus dem Gang der Synthese ergibt.

Das 2-Phenanthrol stimmt in seinen Eigenschaften überein mit dem Oxyphenanthren, welches vor Kurzem A. Werner und J. Kunz in ihrer Abhandlung über Phenanthrylamine¹⁾ erwähnten. Die dort ausgesprochene Vermuthung, dass ein 2-Derivat des Phenanthrens vorliege, findet somit volle Bestätigung.

Durch die genannte Abhandlung sehe ich mich veranlasst, von einer noch im Gange befindlichen Untersuchung über Derivate des Phenanthrens einen Theil zu veröffentlichen, welcher in sich bereits vor Erscheinen der Publication von A. Werner und J. Kunz zum Abschluss gelangt war.

Zur Zeit bin ich mit der Reduction der Oxime des Phenanthrenchinons und seiner Derivate, sowie mit der Bearbeitung des Phenanthrenchinonimids beschäftigt, und bitte, mir diesen Theil des Phenanthrengebietes für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

I. Synthese von 2-Methoxyphenanthren. (Gemeinschaftlich bearbeitet mit Hrn. C. Seydel.)

Zur Darstellung des 6-Nitro-3-Methoxybenzaldehyds, des Ausgangsmaterials für die Synthese, verfährt man im Allgemeinen

¹⁾ Diese Berichte 34, 2524 [1901].

nach der von Tiemann und Ludwig¹⁾ ausgearbeiteten Methode; es empfiehlt sich jedoch, das Verfahren in folgender Weise zu modificiren.

1 Th. 3-Oxybenzaldehyd wird in 10 Th. auf ca. 35° erwärmte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 eingetragen. Ohne weitere Wärmezufuhr geht die Umsetzung allmählich vor sich, wobei jedoch gegen Schluss der Reaction einer plötzlichen Erwärmung der Masse über 60° durch Einwerfen von Eisstücken vorzubeugen ist. Sodann versetzt man die Lösung mit 5 Th. Wasser; bei starkem Abkühlen scheidet sich aus derselben dann ein Gemenge der entstandenen Nitroproducte in gelben Krystallen ab. Zur Trennung der beiden resultirenden Isomeren bedient man sich zweckmässig einer Combination der beiden von Tiemann angegebenen Methoden.

Die Krystallmasse wird mit heissem Chloroform kurze Zeit ausgezogen, wobei der grösste Theil des 2-Nitroaldehyds in Lösung geht. Den ungelöst gebliebenen, von der heissen Flüssigkeit abfiltrirten Rückstand nimmt man mit heissem Wasser auf, lässt die Lösung auf ca. 50° erkalten und filtrirt von dem hierbei ausfallenden 2-Nitroaldehyd ab. Die unter 50° sich ausscheidenden Krystalle bestehen, wie sich aus dem Schmp. 166° ergibt, aus reinem 6-Nitro-3-Oxybenzaldehyd.

Die Methylierung des Oxyaldehyds gelingt glatt durch Schütteln der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Jodmethyl bei 100°. Das so erhaltene Product zeigt den geforderten Schmelzpunkt 83°.

α -Phenyl-6-nitro-3-methoxyzimmtsäure.

64 Th. Nitromethoxybenzaldehyd und 56 Th. bei 120° getrocknetes phenylessigsäures Natrium werden mit 350 Th. Essigsäureanhydrid in geschlossenen Gefässen 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die nach beendeter Reaction erstarrte röthliche Krystallmasse versetzt man mit der dem angewandten Essigsäureanhydrid gleichen Menge Wasser und erwärmt bis zur Zerstörung des Anhydrids. Beim Abkühlen scheidet sich aus der rothgefärbten Lösung das Condensationsproduct in Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt ca. 30 pCt. der Theorie. Aus heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, stellt das Product schwach gelbliche Blättchen dar, welche bei 165—166° (corr.) schmelzen. Dieselben lösen sich in ungefähr 2—3 Th. absolutem oder ca. 6 Th. 50-procentigem Alkohol; sie sind ferner leicht löslich in den meisten der gebräuchlichen organischen Solventien, schwer löslich in Benzol, Toluol, Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Das Silber-, Blei- und Calcium-Salz krystallisiren in Nadeln; sie sind schwer löslich in Wasser.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2052 [1882].

0.1701 g Sbst.: 0.3993 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₆H₁₃NO₅. Ber. C 64.21, H 4.35, N 4.68.
Gef. » 64.03, » 4.53, » 4.89.

α-Phenyl-6-amino-3-methoxyzimmtsäure.

Die Reduction der Nitrosäure gelingt am besten durch Eisensulfat bei Gegenwart von Ammoniak, wie dies schon früher in den analogen Fällen beschrieben wurde. Beim Ansäuern des ammoniakalischen Filtrats mit Essigsäure scheidet sich die Aminosäure aus der schwach sauren Lösung in röthlichen, amorphen Flocken ab, die sich beim Reiben mit dem Glasstab alsbald in ein krystallinisches Pulver verwandeln. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. der Theorie. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bildet die Substanz grauviolette, silberglänzende Blättchen, die bei 182 — 187° unter Rothfärbung zu sintern beginnen und bei 227 — 228° (corr.) schmelzen. Die Phenyl-amino-methoxyzimmtsäure löst sich in ungefähr 35 Theilen Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Methylalkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol, während sie von Aether, Ligroin, Wasser kaum aufgenommen wird.

0.1208 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₅NO₃. Ber. N 5.20. Gef. N 5.27.

Mit Basen wie mit Säuren bildet die Verbindung gut krystallisirende Salze. Das Silbersalz, gelbliche Blättchen, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das Bleisalz bildet citronengelbe Blättchen, das Cuprisalz gelbe verfilzte Nadeln, das Ferrisalz einen dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, das Nitrat in langen Prismen. Die genannten Salze sind schwer löslich in Wasser. Leichter löslich sind die Blättchen des Chlorhydrats und das in Nadeln krystallisirende Acetat. Diese letzteren Krystallformen zeigen auch das Chloroplatinat, sowie das Pikrat.

α-Phenyl-6-diazo-3-methoxyzimmtsäure.

In Folge der geringen Löslichkeit des Sulfates empfiehlt es sich, in folgender Weise zu diazotiren.

Die Lösung von 10 Theilen Aminosäure in verdünnter Natronlauge wird nach dem Versetzen mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung tropfenweise in 250 Theile kalt gehaltene, 20-procentige Schwefelsäure eingetragen und einige Stunden heftig in der Kälte durchgeschüttelt, bis die Flüssigkeit von einem flockigen, braunen Niederschlag erfüllt ist. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt und mit warmer, sehr verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, wodurch das im Niederschlag enthaltene Sulfat der Diazoverbindung

eicht in Lösung geht. Aus den beiden Filtraten lässt sich nach starkem Abkühlen durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure das Diazosulfat krystallinisch erhalten. Zur Verarbeitung auf die Methoxyphenanthrencarbonsäure ist es jedoch nicht nöthig, die Diazoverbindung zu isoliren: es können die erhaltenen Lösungen direct in der unten angegebenen Weise weiter verarbeitet werden.

Die Diazoverbindung ist durch eine grosse Beständigkeit ausgezeichnet, sie lässt sich ohne Zersetzung aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren. Man erhält sie dadurch in gelblichen Prismen, die bei 140–150° verpuffen.

0.1145 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2120 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₆H₁₃N₂O₃.SO₄H. Ber. C 50.79, H 3.70, N 7.40.
Gef. » 50.50, » 3.84, » 7.56.

In Folge der Beständigkeit der Diazoverbindung gelingt die Ueberführung in die

2-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure

sehr schwer nach der bisherigen Methode durch Schütteln der schwefelsauren Lösung mit Kupferpulver. Die Umsetzung ist erst nach einigen Tagen vollendet. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die wässrige Lösung der Diazoverbindung zum Sieden erhitzt und allmählich Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zusetzt. Nach beendeter Gasentwicklung lässt man erkalten und fällt nach dem Abkühlen mit verdünnten Säuren. Die Ausbeute an Methoxyphenanthrencarbonsäure beträgt nach diesem Verfahren ca. 80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Substanz in glänzenden Prismen bezw. farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 228° (corr.) liegt. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Die Säure löst sich in Eisessig ungefähr im Verhältniss 1 : 20; ähnlich verhalten sich Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Nitrobenzol; schwerer löslich ist die Verbindung in Chloroform, Toluol, Benzol, kaum löslich in Ligroin oder Wasser. Von den Salzen sind schwer löslich das Ammoniumsalz, Silbersalz, Ferri- und Cupri-Salz, welche in Form von Nadelchen erhalten werden, sowie das in Blättchen krystallisirende Bleisalz.

0.1322 g Sbst. (mit Kupferpulver erhalten): 0.3694 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1548 g Sbst. (durch Kochen erhalten): 0.4325 g CO₂, 0.0687 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.
Gef. » 76.22, 76.21, » 4.71, 4.97.

Es sei hier gleichzeitig erwähnt, dass die Darstellung der früher beschriebenen Methoxyphenanthrencarbonsäuren ebenfalls durch Kochen der schwefelsauren Diazolösung mit guten Ausbeuten gelingt.

2-Methoxyphenanthren.

Wird die Phenanthrencarbonsäure in einem Destillirkölbchen, dem zweckmässig die Vorlage angeschmolzen ist, im Vacuum erhitzt, so destillirt bei 100 mm Druck unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 275—300° ein bald erstarrendes, fast farbloses Oel über. Nach dem Erkalten nimmt man das Destillat mit Aether und verdünntem Ammoniak auf, oder man löst dasselbe in wenig Aceton, versetzt mit viel Aether und schüttelt mit verdünntem Ammoniak durch. Aus dem ammoniakalischen Auszug wird durch Ansäuern eine geringe Menge unzersetzt gebliebener Carbonsäure zurückgewonnen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach Verdunsten des Lösungsmittels das Methoxyphenanthren in krystallisirtem Zustand, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton in glänzenden Blättchen vom Schmp. 99° (corr.) erhalten wird. Dieselben lösen sich sehr leicht in Aceton, etwas schwerer in Aether, Alkohol, Ligroin, während sie von Wasser kaum aufgenommen werden. Die Lösungen fluoresciren schwach blau. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1108 g Sbst.: 0.3514 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.87.

Gef. » 86.51, » 6.01.

Versetzt man die heisse 5-procentige Lösung von (2)-Methoxyphenanthren in Alkohol mit der gleichen Menge 10-procentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in orangefarbenen Nadeln ab, welche nach dem Auswaschen mit pikrinsäurehaltigem Alkohol und im Vacuum getrocknet bei 124° (corr.) schmelzen.

0.1009 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₅H₁₂O.C₈H₃N₃O₇. Ber. N 9.61. Gef. N 9.47.

II. Darstellung der Phenanthrensulfosäuren und ihre Ueberführung in Phenanthrole.

(Gemeinschaftlich bearbeitet mit Hrn. A. Klein.)

Sulfosäuren des Phenanthrens sind von C. Gräbe¹⁾, R. Japp²⁾, H. Morton und W. Geyer³⁾ schon vor längerer Zeit dargestellt und zum Theil bereits von anderer Seite auf Phenanthrole verarbeitet worden. Die Angaben über die erhaltenen Phenanthrenderivate sind jedoch sehr ungenau, der Schmelzpunkt eines Phenanthrols ist nur in der Abhandlung von G. Rehs⁴⁾ angegeben, und auch dieses Product

¹⁾ Ann. d. Chem. 167, 152 [1873].

²⁾ Journ. of the chem. Soc. 37, 83 [1880].

³⁾ Journ. of the Americ. chem. Soc. 2, 203 [1880]; diese Berichte 13, 1870 [1880].

⁴⁾ Diese Berichte 10, 1252 [1877].

konnte mit keinem der synthetisch erhaltenen Methoxyphenanthrene in Beziehung gebracht werden. Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurde von Neuem in die Untersuchung der Phenanthrensulfo Säuren eingetreten.

Wie aus der Eingangs erwähnten Publication von A. Werner und J. Kunz¹⁾ hervorgeht, wurde das gleiche Thema auch von A. Werner und seinen Schülern²⁾ in der Zwischenzeit in Angriff genommen. Da A. Werner eine zusammenfassende Publication seiner Arbeiten in Aussicht stellt, so beschränken wir uns darauf, nur das Wesentlichste unserer Resultate und die von den Untersuchungen Werner's abweichenden Punkte in Folgendem zur Kenntniss zu bringen. Einige der beschriebenen Producte sind bereits, jedoch ohne Angabe der Structur, in den angeführten Dissertationen erwähnt.

Phenanthrensulfo Säure.

Bedeutend bessere Ausbeuten an Phenanthrensulfo Säure als nach der Vorschrift von C. Gräbe werden nach folgendem Verfahren erhalten. In die zum Sieden erhitzte Lösung von Phenanthren³⁾ in der gleichen Menge Chloroform lässt man langsam die äquimolekulare Menge Chlorschwefelsäure eintropfen. Die Reaction vollzieht sich augenblicklich unter starker Salzsäureentwicklung. Sobald dieselbe nach völliger Zugabe der Chlorschwefelsäure beendet ist, wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Ungelöst bleibt ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Oel. Beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Sulfo Säure mit heisser Bleinitratlösung scheidet sich phenanthrensulfo saures Blei als fast farblose Krystallmasse ab. Die Ausbeute an diesem Salz beträgt ca. 85 pCt. der Theorie.

Das Reactionsproduct ist ebenso wie die nach der Vorschrift von C. Gräbe aus Phenanthren und concentrirter Schwefelsäure dargestellte Sulfo Säure keine einheitliche Substanz. Bei der Trennung der entstandenen Säuren durch fractionirte Krystallisation des Bleisalzes gelang es, die Bleiverbindung der 2- sowie der 3-Phenanthrensulfo Säure zu isoliren.

Das phenanthren-2-sulfo saure Blei krystallisirt mit 2, das 3-Derivat mit 3 Molekülen Krystallwasser.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2524 [1901].

²⁾ B. Löwenstein 1898, T. Frey 1900, A. Wack 1900, H. Heil 1901, K. Reknor 1901, Inauguraldissertationen, Zürich.

³⁾ Verarbeitet wurde sehr reines Phenanthren, welches uns von den Höchster Farbwerken in freundlicher Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt wurde. Der genannten Firma gestatten wir uns auch an dieser Stelle, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

1.1614 g Sbst. I (lufttrocken) verlor bei 180° 0.0491 g H₂O.

1.2343 g » II » » » » 0.0854 g »

I. (C₁₄H₉SO₂)₂Pb. 2 H₂O. Ber. H₂O 4.76. Gef. H₂O 4.23.

II. (C₁₄H₉SO₂)₂Pb. 3 H₂O. » » 6.97. » » 6.76.

Die einzelnen Fractionen des Bleisalzes wurden zur Umwandlung in Phenanthrol mit der zehnfachen Menge ca. 50-procentiger Kalilauge im geschlossenen Eisenrohr 3 Stunden auf 300° erhitzt. Hierbei lieferten die aus den ersten wässrigen Auszügen auskrystallisirten Mengen (ca. 30 pCt.) das 3-Phenanthrol, dagegen ergab das schwerer lösliche Bleisalz (ca. 8 pCt.) das 2-Derivat. Die Ausbeuten betragen beim Verschmelzen bis zu 50 pCt. der Theorie.

Kein Resultat bei der Verarbeitung ergab der in Wasser unlösliche Theil des Bleiniederschlags (ca. 40 pCt.). Die Menge der Zwischenfractionen, welche kein einheitliches Phenanthrol lieferten, betrug ca. 20. pCt. der Gesamtmasse.

Aus den wässrigen Lösungen der Schmelzen wird durch verdünnte Säuren das Phenanthrol abgeschieden und durch Ausäthern isolirt. Zur Reinigung empfiehlt es sich, den Aetherrückstand zunächst mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zu erwärmen und die entstandene Acetylverbindung nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wieder zu verseifen.

Das 2-Phenanthrol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 168° (corr.) schmelzen. Sein Kaliumsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen aus.

0.1520 g Sbst.: 0.4807 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.55, H 5.20.

Gef. » 86.25, » 5.25.

Die Acetylverbindung dieses Oxyphenanthrens wird aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 141° (corr.) zeigen und in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton leicht löslich sind.

0.1322 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.31, H 5.13.

Gef. » 81.03, » 5.35.

Der Methyläther des Phenanthrols resultirt beim Schütteln der alkalischen wässrigen Lösung des Oxyphenanthrens bei 100° mit überschüssigem Jodmethyl. Der Aetherauszug, durch Schütteln mit verdünnten Alkalien von unverändertem Phenanthrol befreit, hinterlässt nach Verdunsten des Lösungsmittels einen bald krystallisirenden Rückstand, der aus Alkohol sich in farblosen Blättchen vom Schmp. 99° (corr.) abscheidet. Die Identität dieses Methoxyphenanthrens mit dem im Vorhergehenden beschriebenen synthetischen Producte veranlasst uns, den Substituenten dieser ganzen Reihe die Stellung 2 im Phenanthrenkern zuzuschreiben.

0.1365 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.49, H 5.82.

Gef. » 86.12, » 5.91.

Das Pikrat dieses Methoxyphenanthrens zeigt in Uebereinstimmung mit dem im ersten Theil erwähnten Product den Schmp. 124° (corr.).

Im Gegensatz zu den bereit, früher beschriebenen 3- und 4-Methoxyderivaten des Phenanthrens bildet das 2-Derivat kein Dibromsubstitutionsproduct. Es resultirt beim Bromiren in Chloroformlösung nur ein Monobromphenanthrolmethyläther, welcher aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 176° (corr.) erhalten wird.

0.1544 g Sbst.: 0.1014 g Ag Br.

C₁₅H₁₁BrO. Ber. Br 27.85. Gef. Br 27.95.

Die Oxydation des 2-Acetoxyphenanthrens zum entsprechenden Chinon gelingt im Gegensatz zu den Angaben von K. Reckner¹⁾, wenn man in folgender Weise verfährt: Die Lösung von 1.2 g der Acetylverbindung in 5 ccm Eisessig wird mit 1.8 g Chromsäure, in 3 ccm Eisessig und wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Masse erwärmt sich stark, zur Vollendung der Reaction wird die grüne Lösung noch kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten scheiden sich gelbrothe Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in gelben Stäbchen vom Schmp. 222° (corr.) erhalten werden.

0.0997 g Sbst.: 0.2631 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄. Ber. C 72.17, H 3.80.

Gef. » 71.97, » 3.77.

Das aus dem leichter löslichen Antheil des Bleisalzgemenges erhaltene Phenanthrol erwies sich identisch mit dem schon früher beschriebenen²⁾ 3-Oxyphenanthren. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Stäbchen, welche bei 118—119° (corr.) schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.4961 g CO₂, 0.0737 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.55, H 5.20.

Gef. » 86.29, » 5.27.

Das Acetylderivat wird aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmp. 114—115° gewonnen.

0.1990 g Sbst.: 0.5944 g CO₂, 0.0930 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.31, H 5.13.

Gef. » 81.46, » 5.24.

In der gleichen Weise wie der 2-Phenanthrolmethyläther lässt sich das 3-Methoxyphenanthren darstellen. Es ist zweckmässig, die Verbindung über das Pikrat zu reinigen. Das Product zeigt den

¹⁾ Inauguraldissertation, Zürich 1901.

²⁾ Diese Berichte 33, 1821 [1900].

gleichen Schmp 59¹⁾ wie das von Pschorr und Wolfes¹⁾ synthetisch erhaltene 3-Methoxyphenanthren.

0.1221 g Sbst.: 0.3871 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.49, H 5.82.

Gef. » 86.46. • 5,79.

Die Identität beider Phenanthrolmethyläther ergab sich ferner durch die übereinstimmenden Eigenschaften der Pikrate, welche beide den Schmp. 124—125⁰ zeigten.

0.1880 g Sbst.: 16.1 ccm N (26⁰, 759.3 mm).

C₁₅H₁₂O.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 9.61. Gef. N 9.50.

Der Methyläther des 3-Phenanthrols, in Chloroformlösung bromirt, liefert ein Dibromsubstitutionsproduct, welches man nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach roth gefärbten Nadeln vom Schmp. 150⁰ (corr.) erhält.

0.1460 g Sbst.: 0.1494 g AgBr.

C₁₅H₁₀OBr₂. Ber. Br 43.72. Gef. Br 43.55.

Die Oxydation des 3-Methoxyphenanthrens zum Chinon gelingt nur bei Anwendung der berechneten Menge Chromsäure. Das Product besitzt, wie zu erwarten war, die gleichen Eigenschaften, den gleichen Schmp. 208⁰ (corr.) wie das bereits früher beschriebene 3-Methoxyphenanthrenchinon²⁾.

In üblicher Weise lässt sich das 3-Acetoxyphenanthren in das Chinon verwandeln. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe längliche Blättchen vom Schmp. 206¹⁾ (corr.).

0.1728 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄. Ber. C 72.17, H 3.80.

Gef. » 71.97, » 3.89.

Durch Verseifung der Acetylverbindung erhält man das 3-Phenanthrolchinon. Es krystallisirt aus Eisessig in gelbrothen Nadeln, die gegen 315⁰ sintern und bei etwa 330⁰ unter Zersetzung schmelzen.

0.1674 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₁₄H₈O₃. Ber. C 74.97, H 3.61.

Gef. » 74.70, » 3.69.

¹⁾ Diese Berichte 33, 175 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 175 [1900].