

0.1040 g Subst.: 0.3538 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79.

Gef. » 92.77, » 6.78.

Von stickstoffhaltigen Spaltungsproducten wurden nachgewiesen Cyanwasserstoff, Trimethylamin und Ammoniak.

N(CH₃)₃. 0.2659 g Subst.: 0.1296 g Au.

C₃H₁₀NAuCl₄ (Schmp. 254—255°). Ber. Au 49.38. Gef. Au 48.74.

0.1726 g Subst.: 0.0640 g Pt.

C₆H₄₀N₂PtCl₆ (Schmp. 245—246°). Ber. Pt 36.93. Gef. Pt 37.07.

NH₃. 0.3100 g Subst.: 0.1364 g Pt.

N₂H₈PtCl₆. Ber. Pt 43.92. Gef. Pt 44.00.

Hrn. Dr. Einbeck, der mich bei einem Theil dieser Versuche unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

498. R. Pschorr: Ueber 9-Aethyl-phenanthren.

[Aus dem 1. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1906.)

Das 9-Bromphenanthren ist von Hayduck¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Die Stellung des Halogens an der Kohlenstoffbrücke (9 oder 10) des Phenanthrenkerns wurde von Anschütz²⁾ erwiesen, der bei der Oxydation Phenanthrenchinon und nicht dessen Bromderivat erhielt.

Das 9-Brom-phenanthren reagirt in normaler Weise in ätherischer Lösung mit Magnesium. Damit die Umsetzung erleichtert wird und die sich ausscheidende Magnesiumverbindung gelöst bleibt, ist es zweckmässig, der Lösung von 20 Theilen der Bromverbindung in 100 Theilen Aether 40 Theile Anisol zuzufügen. Nach ca. 5-stündigem Erhitzen ist das Metall gelöst. Giebt man zu der rothbraunen Lösung unter Köhlen einen Ueberschuss von Acetaldehyd, gelöst in der doppelten Menge Aether, hinzu, so scheidet sich ein zäher, grünlicher Niederschlag aus, der sich nach dem Verdampfen des Aethers in eine rothbraune, zähe Masse verwandelt. Nach etwa 1-stündigem Erhitzen im Wasserbade fügt man Eis und verdünnte Schwefelsäure hinzu und äthert aus, wobei gleichzeitig mit dem gebildeten Alkohol das Anisol in Lösung geht. Aus diesem krystallisirt nach Verdampfen des Aethers das Methyl-9-phenanthryl-carbinol, C₁₄H₉.CH(OH).CH₃, aus und ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Petroläther

¹⁾ Ann. d. Chem. 167, 181.

²⁾ Diese Berichte 11, 1218 [1878].

genügend rein zur weiteren Verarbeitung. Aus heissem Benzol erhält man das Product in Nadeln vom Schmp. 137° (corr.).

0.1546 g Sbst.: 0.4920 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1343 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.48, H 6.30.
Gef. » 86.79, 86.45, » 6.51, 6.56.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade geht der Alkohol in die Acetylverbindung über. Diese siedet unzersetzt bei 230—235° (Th. g. i. D.) unter 12 mm Druck, und krystallisirt bei langsamem Eindunsten der ätherischen Lösung in langen Spiessen, die bei 100° schmelzen.

0.1444 g Sbst.: 0.4355 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂. Ber. C 82.02, H 6.47.
Gef. » 82.28, » 6.20.

Wird der Alkohol oder seine Acetylverbindung unter gewöhnlichem Druck erhitzt, so spaltet sich Wasser bezw. Essigsäure ab, während ein nicht krystallisirendes (polymeres?) Product zurückbleibt.

Zur Umwandlung in das 9-Aethylphenanthren wird der Alkohol mit 10 Theilen Zinkstaub vermischt und im Wasserstoffstrom über eine ca. 25 cm lange Schicht aus Bimstein-Zink destillirt. Man nimmt das Destillat mit Aether auf, entfärbt die grüngelb fluorescirende Lösung nach dem Trocknen mit Thierkohle und destillirt den nach dem Eindampfen erhaltenen Rückstand. Bei 11 mm Druck und 198—200° (Th. g. i. D.) geht ein gelbliches, bald erstarrendes Oel in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie über. Aus wenig Alkohol krystallisirt das Aethylphenanthren in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 61—63°. Mit Wasserdampf geht es langsam über.

0.1575 g Sbst.: 0.5373 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79.
Gef. » 93.04, » 7.05.

Das Pikrat ist in 10 Theilen heissem Methylalkohol löslich, beim Abkühlen scheiden sich orangefarbene, glänzende Nadeln aus, die bei 124° schmelzen.

0.1369 g Sbst.: 11.8 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₆H₁₄.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 9.65. Gef. N 9.58.

Durch Oxydation des Aethylphenanthrens mit Chromsäure entsteht Phenanthrenchinon vom Schmp. 201—204°.

0.0986 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.77, H 3.84.
Gef. » 80.49, » 4.05.

Hrn. Dr. Supf, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für seine werthvolle Hilfe.