

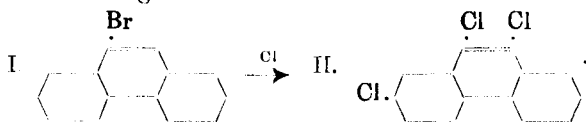
10 g eines *N*-Methyl- $\alpha$ -methylimidazols, das mit Silberoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag gab, wurden langsam durch ein zu starker Rothgluth erhitztes Glasrohr geleitet. Das Destillat wurde in Ammoniak gelöst und mit Silberoxyd-Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz, das die entstandene secundäre Base enthielt, wurde abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure versetzt, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung stark alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel (6 g), das alsbald erstarrte, bei 266° siedete, bei 92° schmolz und sich mit dem oben beschriebenen Dimethylimidazol als vollkommen identisch erwies. Zum Vergleich wurden noch Pikrat und Nitrat bereitet, die im Schmelzpunkt und in der Krystallform keinen Unterschied gegenüber den oben beschriebenen Salzen zeigten.

Damit ist bewiesen, dass die aus dem Traubenzucker bei Gegenwart von Acetaldehyd und Zinkhydroxyd-Ammoniak entstehende Base das  $\alpha, \mu$ -Dimethylimidazol ist.

**622. Julius Schmidt und Richard Schall: Ueber das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und das 2-Chlor-phenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe. XIX. Mittheilung<sup>1</sup>.)**

(Eingegangen am 10. November 1906.)

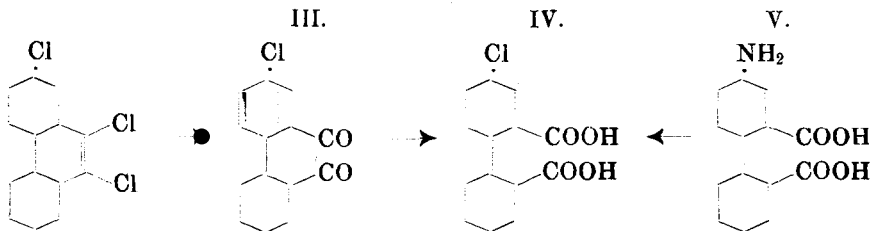
Durch directe Chlorirung von Phenanthren bei Gegenwart von Chlor-Ueberträgern erhält man neben vielen harzigen Producten, die sich zur weiteren Untersuchung nicht eignen, das bisher unbekannt gewesene 2.9.10-Trichlor-phenanthren (II) vom Schmp. 123—124°. Die gleiche Verbindung entsteht auch — und zwar in besserer Ausbeute — bei Einwirkung von Chlor auf 9 Brom-phenanthren (I) unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, wobei merkwürdiger Weise das Brom durch Chlor verdrängt wird:



Der Constitutionsbeweis für das 2.9.10-Trichlorphenanthren gestaltet sich folgendermaassen: Durch Oxydation mit Chromsäure in

<sup>1</sup>) Die 18 früheren Mittheilungen finden sich diese Berichte **33**, 3251 [1900]; **34**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905].

Eisessiglösung geht es in ein Monochlorphenanthrenchinon über; somit haften von den drei Chloratomen zwei an der Brücke des Phenanthrenkernes. Das so erhaltene Monochlorphenanthrenchinon liefert bei weiterer Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Monochlordiphensäure, welche andererseits aus der von J. Schmidt und Austin<sup>1)</sup> beschriebenen *p*-Amidodiphensäure (V) auf dem Wege über die Diazoverbindung erhalten werden kann. Sie ist also als *p*-Chlor-diphensäure (IV), das Chinon als 2-Chlor-phenanthrenchinon (III) anzusprechen, und es ergibt sich hiernach für das dritte Chloratom des Trichlorphenanthrens die Stellung 2. Die eben geschilderten Reactionen lassen sich durch das Schema wiedergeben:



Es sei noch erwähnt, dass man bei Chlorirung von Phenanthren ohne Chlor-Ueberträger, sowie bei Einwirkung von Chlor auf die siedende Lösung von 9-Bromphenanthren in Tetrachlorkohlenstoff das früher von J. Schmidt und G. Ladner<sup>2)</sup> dargestellte 9.10-Dichlor-phenanthren erhält, welches ja zweifellos als Zwischenproduct bei der Bildung des 2.9.10-Trichlorphenanthrens auftritt.

### Darstellung des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens.

A. In 20 g Phenanthren wird ein starker Strom trockenen Chlorgases eingeleitet. Es entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoff, und die Reactionswärme ist so gross, dass sie die Schmelztemperatur des Phenanthrens erreicht, sodass dasselbe in kurzer Zeit in eine blauschwarze Flüssigkeit verwandelt ist. Wenn die Entwicklung von Chlorwasserstoff nachlässt, giebt man in die Flüssigkeit als Chlor-Ueberträger 2 g Jod und leitet nun unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade noch so lange Chlorgas ein, bis keine Chlorwasserstoff-Entwicklung mehr bemerkbar ist.

Hierauf entfernt man überschüssiges Chlor aus der Reactionsflüssigkeit, indem man Luft durch sie bläst. Das so erhaltene Reactionsproduct stellt eine dunkle, schwer bewegliche Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen zähflüssig wird, ohne zu erstarren. Man entzieht ihr das 2.9.10-Trichlorphenanthren, indem man sie 3—4 Mal mit je 150 ccm Eisessig kocht und die heisse Eisessig-Lösung von den sich rasch absetzenden Schmierien abgiesst. Aus den ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3733 [1903].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und G. Ladner, diese Berichte 37, 4402 [1904].

einigten Eisessig-Lösungen scheiden sich beim Abkühlen zunächst harzige Producte aus, von denen man rechtzeitig abgiesst. Nach 12–20-stündigem Stehen ist aus denselben das Trichlorphenanthren auskrystallisirt<sup>1)</sup>.

Zur Reinigung wird es so lange aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bis sein Schmelzpunkt bei 123–124° constant bleibt. Die Ausbeute an reinem Product ist gering und beträgt nur ca. 1 g. Sie ist grösser, wenn man die Chlorirung im Hochsommer im directen Sonnenlicht vornimmt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt.

B. In 5 g geschmolzenes 9 Bromphenanthren<sup>2)</sup> wird unter fortwährendem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade Chlorgas eingeleitet. Die Reaction ist während der Sommermonate durchzuführen und der Apparat so aufzustellen, dass er von der Sonne direct beschienen wird. Als bald färbt sich die Schmelze rothbraun, und es sind Bromdämpfe bemerkbar. Man setzt das Einleiten von Chlor so lange fort, bis die Bromdämpfe verschwunden sind und sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt. Hierauf verdrängt man das Chlor aus der Reactionsflüssigkeit mit einem Luftstrom und sammelt das Trichlorphenanthren ähnlich wie bei A durch Ausziehen mit Eisessig. Es wird wiederum gereinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt. Ausbeute 1.5–2 g.

In beiden Fällen, d. h. sowohl nach A als nach B, erhält man, wenn die Chlorirung unvollständig durchgeführt wird, statt des Trichlorphenanthrens das 9.10-Dichlor-phenanthren vom Schmp. 160–161°.

Das 2.9.10 Trichlorphenanthren bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 123–124°. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Aethyl- und Methyl-Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform.

0.1686 g Sbst.: 0.3677 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.2145 g Sbst.: 0.3273 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 59.58, H 2.49, Cl 37.83.  
Gef. » 59.48, » 2.82, » 37.70.

### 2-Chlor-phenanthrenchinon.

3 g 2.9.10-Trichlorphenanthren werden in 80 ccm siedendem Eisessig gelöst, die heisse Lösung wird allmählich mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 9 g Chromsäure versetzt. Die Reactionsflüssigkeit wird in 400 ccm Wasser gegossen, der entstehende gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit Natriumbisulfatlösung auf dem Wasserbade digerirt. Die von harzigen Producten abfiltrirte Lösung wird mit concentrirter Salzsäure übersättigt, wobei sich das 2-Chlorphenanthrenchinon in orangefarbenen Flocken abscheidet.

<sup>1)</sup> Beim Einengen der Mutterlauge kann noch eine weitere geringe Menge Trichlorphenanthren erhalten werden. Sie ist aber so sehr mit harzigen Producten verunreinigt, dass sich ihre Gewinnung nicht lohnt.

<sup>2)</sup> Es wird nach der Methode von Hayduck dargestellt. Ann. d. Chem. 167, 181 [1873].

Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet es gelbrothe Nadeln, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 235—237° schmelzen.

0.1513 g Sbst.: 0.3847 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.2860 g Sbst.: 0.1718 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.28, H 2.89, Cl 14.69.  
Gef. » 69.35, » 2.97, » 14.93.

Das 2-Chlorphenanthrenchinon löst sich ziemlich schwer in kaltem Aether, Alkohol, Eisessig, leichter in kaltem Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit schmutzig grünbrauner Farbe aufgenommen; beim Erwärmen wird die grünbraune Lösung rothbraun. Giesst man die erwärmte, schwefelsaure Lösung in Wasser, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Natriumhydroxyd intensiv blutroth wird. Es sei besonders hervorgehoben, dass geringe Mengen von Phenanthrenchinon den Schmelzpunkt des 2-Chlorphenanthrenchinons beträchtlich herunterdrücken.

Aus diesem Grunde erhält man, wenn das 2.9.10-Trichlorphenanthren etwas 9.10-Dichlorphenanthren enthält, beim Oxydiren mit Kaliumbichromat ein Product, welches ziemlich scharf bei 190° schmilzt; es besteht zur Hauptsache aus 2-Chlorphenanthrenchinon und wenig Phenanthrenchinon, von welchem ersteres jedoch durch Umkrystallisiren nicht befreit werden kann.

Zur näheren Charakterisirung wurde das Monoxim des 2-Chlorphenanthrenchinons dargestellt.

Die Lösung von 1 g des Chinons in 50 ccm Alkohol wurde mit der Lösung von 0.3 g Hydroxylaminchlorhydrat 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Oxim in grüngelben Nadeln aus, die bei 140—141° schmelzen.

0.2904 g Sbst.: 15.0 ccm N (15.5°, 733 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ClO<sub>2</sub>N. Ber. N 5.41. Gef. N 5.82.

#### Ueberführung des 2-Chlorphenanthrenchinons in *p*-Chlor-diphenensäure.

3 g 2-Chlorphenanthrenchinon werden in 12 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung durch allmählichen Zusatz von Wasser in fein vertheiltem Zustand abgeschieden. Nach Zugabe einer Lösung von 6 g Kaliumbichromat in 50 ccm Wasser kocht man die Mischung einige Stunden am Rückflusskühler; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Chlordiphenensäure aus. Der Rest derselben kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Zur Befreiung von geringen Mengen unveränderten Chinons nimmt man die Säure in verdünnter Sodalösung auf und scheidet sie aus der

Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder ab Schliesslich wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Darstellung der *p*-Chlor-diphensäure aus *p*-Amido-diphensäure.

3 g *p*-Amidodiphensäure werden in salzsaurer Lösung in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazoniumsalzlösung wird in eine Lösung von 6 g Cuprochlorid in concentrirter Salzsäure eingegossen. Unter lebhafter Stickstoff-Entwickelung fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgenommen und daraus mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgetrennt, schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so die *p*-Chlordiphensäure in weissen Nadeln vom Schmp. 237°, welche in allen Eigenschaften mit der aus Chlorphenanthrenchinon gewonnenen Verbindung volle Uebereinstimmung zeigt.

0.2256 g Sbst.: 0.5019 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.2293 g Sbst.: 0.1172 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 60.76, H 3.28, Cl 12.84.

Gef. » 60.67, » 3.05, » 12.65.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Aether, Eisessig, Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak giebt mit Baryum-, Calcium-, Magnesium-Salzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenchlorid ein dunkelgelbes, schwer lösliches Eisensalz, mit Bleiacetat ein weisses, unlösliches Bleisalz.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie an der Techn. Hochschule.

623. Julius Schmidt und Robert Mezger:

Ueber Stereoisomerie beim 9-Acetoxy-fluoren und über das 9-Dioxy-fluoren.

(Eingegangen am 10. November 1906.)

Wie J. Schmidt und K. Bauer vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mittheilten, ergaben sich gelegentlich der Herstellung von 9-Oxyfluoren-9 carbon-säure oder Diphenylenglykolsäure (I) aus Phenanthrenchinon Vermuthungen dafür, dass diese Säure in zwei stereoisomeren Formen

<sup>1)</sup> J. Schmidt und K. Bauer, diese Berichte 38, 3757 [1905]. Zu dieser Abhandlung mögen hier einige Bemerkungen gestattet sein.

Das auf S. 3754 angeführte Phenylhydrazon des 2.7-Dibromfluorenonis wurde als Hydrazon des β-Dibromfluorenonis und das auf S. 3747