

**603. Julius Schmidt und Robert Mezger:
Über Hydrophenanthrene.
(Studien in der Phenanthrenreihe. XXI. Mitteilung¹).**

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Die Arbeiten, die von Pschorr, von A. Werner, von J. Schmidt und deren Mitarbeitern in der Phenanthrenreihe in den letzten Jahren ausgeführt worden sind, haben alle nur Abkömmlinge des nicht hydrierten Phenanthrens zum Gegenstand gehabt, während die Hydrophenanthrene bis jetzt sehr stiefmütterlich behandelt worden sind. Sie sind es aber gerade, welche den wichtigen Opiumalkaloiden Morphin, Kodein und Thebain zugrunde liegen. Es erschien somit an der Zeit, die Hydroderivate des Phenanthrens einem genaueren Studium zu unterziehen.

Wir haben Phenanthren unter den verschiedensten Bedingungen mit Natrium und Amylalkohol, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens hydriert und die erhaltenen Hydroderivate näher untersucht.

Die dabei erhaltenen Resultate lassen sich im wesentlichen wie folgt zusammenfassen:

Es ist gelungen, die verschiedenen Hydrierungsstufen des Phenanthrens vom Di- bis einschließlich Dodekahydrophenanthren, wie sie in der Tabelle auf S. 4246 zusammengestellt sind, zu isolieren und genau zu charakterisieren.

Von denselben sind nur α -Tetrahydrophenanthren²) und das Octohydrophenanthren³) bisher in der Literatur flüchtig erwähnt worden, während alle übrigen ganz unbekannt waren. Doch waren auch die Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der ersten beiden Verbindungen so dürftig, daß sie in wesentlichen Punkten ergänzt werden mußten, also auch eine Neubearbeitung dieser Verbindungen erforderlich war.

Zur Ergänzung der tabellarisch kurz zusammengefaßten Angaben über sämtliche Hydrierungsversuche, die mit dem Phenanthren ange stellt wurden, dürften folgende nähere Ausführungen zweckmäßig sein:

¹) Die 20 früheren Mitteilungen 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]; **39**, 3891 [1906]; **40**, 2454 [1907].

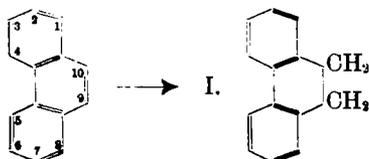
²) Bamberger, diese Berichte **20**, 3076 [1887].

³) Gräbe, Ann. d. Chem. **167**, 154 [1873].

1. Man erhält das 9.10-Dihydrophenanthren durch Behandeln des Phenanthrens mit Natrium in siedender, amyalkoholischer Lösung (Siedepunkt des Amylalkohols: 128—132°), und zwar werden 6 Atome Natrium auf 1 Molekül Phenanthren zur Anwendung gebracht.

Noch bequemer läßt es sich erhalten durch Hydrierung des Phenanthrens nach Sabatier und Senderens¹⁾.

Der Beweis, daß die Wasserstoffanlagerung an die Stellen 9 und 10 erfolgt, die Hydrierung also nach dem Schema



vor sich geht, ergab sich aus dem Verhalten des Dihydrophenanthrens gegen Brom. Es addiert nämlich kein Brom, während Phenanthren solches bekanntlich spielend leicht an den Stellen 9 und 10 unter Übergang in das Hayducksche Phenanthrendibromid²⁾ anlagert. Also muß die Doppelbindung an der Brücke, an der die Anlagerung erfolgt, im Phenanthren gelöst sein.

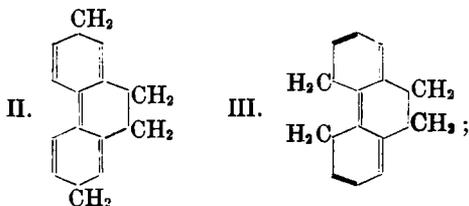
In seinen Eigenschaften ist das 9.10-Dihydrophenanthren dem Phenanthren sehr ähnlich. Es krystallisiert wie dieses in weißen Blättchen und schmilzt bei 94—95°, also nur 4° niedriger wie das Phenanthren selbst. Von demselben kann man es jedoch sehr gut unterscheiden durch das Verhalten gegen Pikrinsäure. Während Phenanthren beim Vermischen seiner gesättigten, alkoholischen Lösung mit einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort das bekannte gelbe Phenanthrenpikrat vom Schmp. 142—143° abscheidet, liefert die Lösung des 9.10-Dihydrophenanthrens unter den gleichen Bedingungen kein Pikrat und bleibt auch nach wochenlangem Stehen vollkommen klar. Nur unter den im experimentellen Teil geschilderten Bedingungen gibt das Dihydrophenanthren ein ziegelrotes Pikrat vom Schmp. 135—137°.

2. Vom Tetrahydrophenanthren konnten zwei Strukturisomere gefaßt werden, die wir als α - und β -Tetrahydrophenanthren unterscheiden.

¹⁾ Ann. chim. phys. 8 [4], 319 [1905].

²⁾ Hayduck, Ann. d. Chem. 167, 181 [1873].

Es ist wahrscheinlich, aber nicht bewiesen, daß die Struktur derselben durch die beiden Formelbilder II und III zum Ausdruck gebracht wird:



ihre gleich näher zu schildernde Entstehung führt sicherlich zunächst über das 9.10-Dihydrophenanthren, also enthalten beide gewiß zwei Wasserstoffatome an den Stellen 9 und 10 angelagert.

Die Annahme, daß die beiden übrigen Wasserstoffatome an den Stellen 2 und 7 bzw. 4 und 5 haften, ist gerechtfertigt durch die von J. Schmidt bei zahlreichen Reaktionen gesammelten Erfahrungen, daß diese Stellen es sind, welche nächst der Brücke besonders leicht angegriffen werden, wenn man Veränderungen am Phenanthrenkern vornimmt. Im übrigen wird diese Annahme weiter gestützt durch die symmetrische Struktur, die sich auf diese Weise für die beiden Tetrahydrophenanthrene ergibt.

Man erhält das α -Tetrahydrophenanthren vom Sdp. 306—308° (bei 737 mm Druck) unter ähnlichen Bedingungen wie das 9.10-Dihydrophenanthren durch Hydrierung des Phenanthrens mit Natrium und Amylalkohol; nur wird dabei die doppelte Menge Natrium wie beim Dihydrophenanthren angewandt.

Das β -Tetrahydrophenanthren vom Sdp. 302—303° (bei 737 mm Druck) wird erhalten durch Hydrieren des Phenanthrens mit Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1.96) und rotem Phosphor bei 150°.

Auch hier ist es wieder die Pikrinsäure, welche für die Unterscheidung der beiden Verbindungen sehr gute Dienste leistet. Während die α -Verbindung mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung nach kurzer Zeit rotgelbe Nadeln des Pikrats vom Schmp. 105—106° abscheidet, gibt das β -Tetrahydrophenanthren überhaupt kein Pikrat mehr.

3. Höhere Hydrierungsstufen des Phenanthrens als Tetrahydrophenanthren lassen sich ebenfalls mit Hilfe von Jodwasserstoff und Phosphor aus dem Phenanthren erhalten. Es ist dabei nur notwendig, die Versuchsbedingungen, d. h. die Menge der Jodwasserstoffsäure und des Phosphors, die Temperatur und die Dauer des Erhitzens zu variieren.

Die Versuchsbedingungen sind aus der Tabelle auf S. 4244 ohne weiteres ersichtlich, brauchen also hier nicht näher geschildert zu werden. Nur das Nachfolgende sei hervorgehoben:

So wünschenswert es ist, daß unter den in der Tabelle angeführten Bedingungen bei den einzelnen Versuchen die verschiedenen Hydroderivate sogleich in nahezu reinem Zustand entstehen, so notwendig ist es auch, die angegebenen Versuchsbedingungen aufs allergeauenste einzuhalten. Anderenfalls entstehen, da ja die Grenzen, innerhalb deren sich die einzelnen Hydroderivate bilden, verhältnismäßig enge sind, Gemische von Hydroderivaten; und es ist bei der großen Ähnlichkeit, die dieselben in allen Eigenschaften zeigen, insbesondere aber bei der geringen Verschiedenheit ihrer Siedepunkte nicht daran zu denken, sie durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Bezüglich der Konstitution dieser höheren Hydrierungsstufen ließe sich zwar auf spekulativem Wege eine oder die andere Formel, insbesondere unter Berücksichtigung der Thieleschen Theorie über konjugierte Doppelbindungen, als bevorzugt aufstellen, doch möchten wir auf derartige Spekulationen verzichten.

Um so mehr sei aber der aus zahlreichen Tatsachen sich ergebende Schluß hervorgehoben, daß bei allen Hydrierungen zunächst die Brücke des Phenanthrens angegriffen wird, also jedes dieser Hydroderivate zwei von den Wasserstoffatomen an den Stellen 9 und 10 enthält. Als Stütze dieser Behauptung möge nur angeführt werden, daß das 9-Bromphenanthren bei der Hydrierung mit Jodwasserstoff und Phosphor Bromwasserstoff und Phenanthren, das 9-Amidophenanthren und 9.10-Diamidophenanthren Ammoniak und Phenanthren liefern, — Reaktionen, die nur so zu erklären sind, daß die genannten Ausgangsmaterialien zunächst in die 9.10-Dihydroderivate übergehen, welche dann zufolge der bekannten Neigung partiell hydrierter, aromatischer Systeme, in die echtaromatischen überzugehen, in die angeführten Spaltungsprodukte zerfallen.

4. Da sich bei den zahlreichen, von uns ausgeführten Hydrierungsversuchen keinerlei Andeutung ergab für die Existenz eines Perhydrophenanthrens, wie es Liebermann und Spiegel¹⁾ beschrieben haben, so erschien es zweifelhaft, ob diese Angaben richtig seien.

Wir haben deshalb die Versuche von Liebermann und Spiegel genau nachgeprüft und dabei nur das Dekahydrophenanthren erhalten; somit ist das Perhydrophenanthren aus der chemischen Literatur zu streichen.

¹⁾ Liebermann und Spiegel, diese Berichte **22**, 779 [1889].

Tabelle I. Hydrierung des Phenanthrens.
 A) Mit Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1.96) und Phosphor im Einschlußrohr.

Nr. des Versuches	Anzahl der Röhren	Angewendet			Erhalten		Dauer der Erhitzung		Physikalische Konstanten			Bemerkungen
		Phenanthren g	Jodwasserstoff g	roter Phosphor g	Ausbeute in g	Art des Hydroderivats	Dauer in Stunden	Temperatur °	Siedepunkt °	Druck bei mm	Schmelzpunkt °	
1	3	18	21	9	15	β -Tetrahydrophenanthren und Tetrahydro Hexahydro Octahydro Dekahydro	7	150	302—308	787	—3—4	—
2	2	12	14	6	9	Gemisch von Hexa- und Tetrahydro Octahydro Dekahydro	7	175	300—320	787	—	—
3	2	12	14	6	8.5	Hexahydro Octahydro Dekahydro	7	190	289—290	787	—7—8	—
4	2	12	14	6	7.1	Hexahydro Octahydro Dekahydro	7	200	282—283	787	—11—12	—
5	2	12	14	6	7.3	Hexahydro Octahydro Dekahydro	7	265	274—275	787	—18—20	—
6	3	18	42	18	17.2	Dodekahydro	7	265	268—269	787	bei —20° noch nicht fest	—
7	3	18	42	18	17	Gemisch v. Dodeka- und Dekahydro	7	275	ca. 274	786	—	—
8	2	12	14	6	5	Octahydro	7	350	282—283	787	—11—12	Viel harzige Produkte
9	2	12	14	6	10.3	Hexa- mit wenig Tetrahydro	2	300	ca. 300	786	—	Viel harzige Produkte
10	3	18	21	9	13.8	Octahydro	6	200	282—283	787	—11—12	Wenig harzige Produkte Nachprüf.
11	3	6	36 Spez. Gew. 1.7	7,5	5.2	Daraus isolierbar ist Dekahydro	6	250	274—275	739	—	d. Angab. v. Liebermann u. Spiegel

B) Mit Natrium und Amylalkohol (Siedepunkt 128 – 132°).

Nr.	Angewendet		Erhalten		Physikalische Konstanten			Bemerkungen	
	Phenanthren g	Natrium g	Amylalkohol ccm	g	Hydroderivat	Siedepunkt °	Druck mm		Schmelzpunkt °
1	20	16	150	17 7.2 und 11	α -Tetrahydro Dihydro Tetrahydro	307	787	– 4– 5 +94–95 – 4– 5	– –
2	20	8	150			307	787		

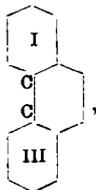
C) Nach Sabatier und Senderens.

Nr.	Angewendet		Reduktions- temperatur °	Art des erhaltenen Produkts	Ausbeute in g	Bemerkungen
	Phenanthren g	Phenanthren g				
1	10		150	Gemisch von Phenanthren und Dihydrophenanthren Dihydro	10	–
2	20		200		20	–
3	je 10		250, 300, 350	Gemisch von Phenanthren und Dihydrophenanthren Unverändertes Phenanthren	je 10	–
4	10		400		10	–

Tabelle II. Eigenschaften der Hydrophenanthrene.

Name und Formel der Verbindung	Aussehen	Schmelzpunkt 0	Siedepunkt 0	bei mm Druck	Spezi- fisches Gewicht d_4^{20}	Bre- chungs- quotient N_D^{20}	Pikrat	Bemerkungen
Phenanthren: $C_{14}H_{10}$	Weisse schillernde Blättchen oder Na- deln mit bläulicher Fluorescenz	99	340	760	—	—	Gelbe Nadeln vom Schmp. 142—143°	Pikratbildung beim Zu- sammenbringen gesättigter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur möglich.
9.10-Dihydrophenanthren: $C_{14}H_{12}$	Weisse schillernde Blättchen	94—95	312—313	739	—	—	Ziegelrote Nadeln, Schmp. 135—137°	Pikratbildung mit heiß gesättigten Lösungen der Komponenten möglich.
α -Tetrahydrophenanthren: $C_{14}H_{14}$	Gelblichweißes Öl, allmählich nach- dunkelnd	—4—5	307	737	1.080	1.5820	Orangerote Nadeln, Schmp. 105—106°	Pikratbildung mit bei ge- wöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen der Komponenten möglich.
β -Tetrahydrophenanthren: $C_{14}H_{14}$	Gelblichweißes Öl, weniger luft- u. licht- empfindlich als α	—3—4	302—303	737	1.085	1.5820	—	} Sind zur Pikratbildung nicht befähigt.
Hexahydrophenanthren: $C_{14}H_{16}$	Farbloses Öl	—7—8	289—290	737	1.045	1.5704	—	
Octahydrophenanthren: $C_{14}H_{18}$	»	—11—12	282	737	1.012	1.5599	—	
Dekahydrophenanthren: $C_{14}H_{20}$	»	—18—20	274—275	737	0.993	1.5385	—	
Dodekahydrophenanthren: $C_{14}H_{22}$	»	bei —20° noch nicht fest	268—269	737	0.964	1.5119	—	

Für die Schwierigkeiten, die der Bildung des Perhydrophenanthrens entgegenstehen, läßt sich durch stereochemische Betrachtungen eine Erklärung finden. Es sind wohl die beiden Kohlenstoffatome, welche je zwei Benzolkernen gemeinsam sind und die Verknüpfung des Benzolkernes I und III vermitteln,



räumlich so gelagert, daß eine Anlagerung von Wasserstoff nicht möglich ist.

Ähnliches ist auch bei der später zu beschreibenden Hydrierung des Fluorens beobachtet worden.

9.10-Dihydrophenanthren (Formel I, S. 4241).

A) Darstellung mit Hilfe von Natrium und Amylalkohol.

20 g Phenanthren werden in 150 ccm trockenem, wasserfreiem Amylalkohol (vom Sdp. 128—132°) in einem geräumigen Kolben zur Lösung gebracht und in die unter Rückfluß siedende Lösung 8 g Natrium im Verlauf von 3 Stunden eingetragen. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine schwach orange Farbe an.

Nach Beendigung der Reduktion wird die heiße Reaktionsflüssigkeit unter gutem Durchrühren auf ca. 1 l Wasser gegossen, wobei das Natriumamylat zersetzt wird. Beim Erkalten der Flüssigkeiten scheiden sich in reichlicher Menge Krystalle, und zwar in der amylnalkoholischen Schicht, aus, so daß die wäßrige Schicht direkt durch Abhebern entfernt werden kann. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Amylalkohol gewaschen. Ausbeute 4.2 g.

Das amylnalkoholische Filtrat wird zur vollständigen Zerstörung von Natriumamylat zweimal mit verdünnter Schwefelsäure, alsdann mit Sodalösung durchgeschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich auf ein Volumen von ca. 50 ccm eingengt. Bei mehrstündigem Stehen scheiden sich darauf noch ca. 3 g Dihydrophenanthren in weißen Blättchen ab.

Das Filtrat von diesen hinterläßt beim vollständigen Abdampfen etwa 11 g des später zu beschreibenden α -Tetrahydrophenanthrens.

Die gesamte Menge des Rohproduktes an Dihydrophenanthren wird aus Äthylalkohol so lange umkrystallisiert, bis der Schmp. 94—95° konstant bleibt. Das so erhaltene Produkt ist dann rein, wie nachfolgende Analyse zeigt:

0.2436 g Sbst.: 0.8309 g CO₂, 0.1398 g H₂O.

C₁₄H₁₂ Ber. C 93.29, H 6.71.

Gef. » 93.02, » 6.40.

B) Noch bequemer gestaltet sich die Darstellung des 9.10-Dihydrophenanthrens nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens¹⁾. Zur Darstellung größerer Mengen dieses Produktes gebührt diesem Verfahren vor dem vorhergehenden der Vorzug.

Die Anordnung der Apparate ist folgende:

Der im Kippischen Apparat erzeugte Wasserstoff wird zur vollkommenen Reinigung durch ein System von Waschflaschen geschickt, deren erste eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung, die zweite eine konzentrierte Lösung von Ätzkali und die dritte konzentrierte Schwefelsäure enthält. Alsdann passiert er eine glühende Kupferspirale und weiterhin, zur endgültigen Reinigung, einen Turm, der mit festen Ätzalkalstückchen besetzt ist.

Der Prozeß der Reduktion vollzieht sich in dem nun folgenden Ofen von ca. 1.5 m Länge.

Durch den Ofen ist eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase geführt, die, soweit sie sich im Ofen befindet, mit einer dünnen Schicht durch Reduktion von reinem Nickeloxyd hergestellten Nickels besetzt ist.

Um das Phenanthren zuzuführen, schaltet man zwischen Waschapparat und Ofen einen Fraktionskolben ein. Dieser wird mit Phenanthren besetzt. Durch die doppelte Bohrung des den Kolben verschließenden Stopfens ist ein Thermometer und eine Gasleitungsröhre geführt, die bis auf den Boden des Fraktionskolbens reicht.

Zur Herstellung von Dihydrophenanthren stellt man die Ofentemperatur genau auf 200° ein, und bringt dann vorsichtig das Phenanthren in dem Fraktionskolben zum Sieden. Die Temperatur wird so reguliert, daß pro Minute ca. 2 Tropfen Phenanthren aus dem Stiel des Fraktionskolbens in den Ofen übergehen. Die Wasserstoffzufuhr geschieht lebhaft, jedoch so, daß man die Gasblasen in den Waschflaschen noch zählen kann. Die Regulierung ist eine sehr bequeme, und der Versuch bedarf, einmal eingestellt, nur sehr geringer Wartung.

Es ist bei dieser Anordnung möglich, der Vorlage am Ende der Röhre pro Tag ca. 30 g reines 9.10-Dihydrophenanthren zu entnehmen.

Das 9.10-Dihydrophenanthren krystallisiert aus Alkohol in schnee-weißen, glänzenden Blättern, die denen des Phenanthrens sehr ähnlich sind. Es schmilzt bei 94—95°, also nur 5° niedriger wie reines Phenanthren, sein Siedepunkt liegt bei 312—314° (739 mm Druck). Diese Ähnlichkeit in den Eigenschaften des Phenanthrens und Dihydrophenanthrens dürfte der Grund sein, weshalb dasselbe bisher übersehen worden ist.

Auch in der Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln zeigt es mit diesem weitgehende Übereinstimmung.

¹⁾ Man vergleiche die zusammenfassende Abhandlung von Sabatier und Senderens, Ann. chim. et phys. 8, IV, 319 [1905].

Beide Verbindungen unterscheiden sich jedoch ganz deutlich in ihren Pikraten. Ein weiterer, wesentlicher Unterschied zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen kalte, konzentrierte Salpetersäure.

Während nämlich das Phenanthren beim Versetzen mit konzentrierter Salpetersäure alsbald verharzt, läßt sich das Dihydrophenanthren glatter und ohne diese Erscheinung nitrieren.

Bei der Oxydation liefert Dihydrophenanthren, wie zu erwarten war, Phenanthrenchinon in fast quantitativer Ausbeute.

Einwirkung von Brom auf 9.10-Dihydrophenanthren. —

Konstitutionsbeweis für dasselbe.

0.5 g Dihydrophenanthren wurden in 15 ccm absolutem, wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung mit der ätherischen Lösung von 0.44 g (2 Atome) reinem, trockenem Brom unter Eiskühlung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° war die Lösung in der Farbe nicht verändert; sie wurde durch Schütteln mit schwelliger Säure von Brom befreit und die ätherische Schicht nach dem Trocknen über Chlorcalcium abgedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 94—95° und charakterisierte sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften als Dihydrophenanthren.

Eine Einwirkung von Brom war also nicht erfolgt.

9.10-Dihydrophenanthrenpikrat, $C_{14}H_{12} \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$.

Ein Pikrat des Dihydrophenanthrens kann erhalten werden, wenn man folgendermaßen verfährt:

0.5 g 9.10-Dihydrophenanthren werden in 4 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst, die heiße Lösung wird mit einer ebensolchen von 0.636 g Pikrinsäure (1 Molekül) in 2 ccm Alkohol vermischt. Es tritt sofort Farbumschlag von gelb in rot ein, und beim Erkalten scheidet sich das Dihydrophenanthrenpikrat aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es vollkommen rein.

0.2550 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{14}H_{12} \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.62.

Das Dihydrophenanthrenpikrat bildet ziegelrote Nadeln und schmilzt bei 135—137°. Schon in seinem Aussehen ist es leicht zu unterscheiden von dem gelben Pikrat des Phenanthrens, welches bei 142—143° schmilzt.

Tetrahydrophenanthrene (siehe Formel II und III S. 4242).
 α -Tetrahydrophenanthren vom Sdp. 307° bei 737 mm Druck.

Die Verbindung wird ganz ähnlich wie das Dihydrophenanthren bereitet, bei dessen Darstellung sie ja auch auftritt (vergl. S. 4247). Man verwendet hier nur eine größere Menge Natrium zur Reduktion und verfährt folgendermaßen:

In die siedende Lösung von 20 g Phenanthren und 150 ccm trockenem Amylalkohol (vom Sdp. 128—132°) werden im Verlauf von 3 Stunden 16 g Natrium (12 Atome) eingetragen. Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, gießt man die heiße Flüssigkeit auf Wasser, schüttelt sie zunächst mit diesem und dann mit verdünnter Schwefelsäure aus. Hierbei muß, wenn die Reduktion richtig geleitet wurde, die erhaltene amyalkoholische Lösung vollkommen klar bleiben, d. h. es darf sich aus derselben kein Dihydrophenanthren oder gar Phenanthren abscheiden. Man trocknet die amyalkoholische Lösung über frisch geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert hierauf den größten Teil des Amylalkohols in einem Fraktionskolben mit niedrig angesetztem Stiel ab, bis das Thermometer, das zunächst bei 130—132° konstant bleibt, rasch zu steigen beginnt. Nunmehr wird die Vorlage ausgewechselt und weiter destilliert, wobei zwischen 300° und 312° das gesamte Tetrahydrophenanthren als farbloses Öl übergeht. Bei nochmaligem Destillieren erhält man 17 g Tetrahydrophenanthren vom Sdp. 307° (F. g. i. D.) bei 317 mm Druck.

0.2736 g Sbst.: 0.9254 g CO₂, 0.1920 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.31, » 7.85.

Den Angaben von Gräbe und Bamberger¹⁾ über die Eigenschaften des α -Tetrahydrophenanthrens haben wir hinzuzufügen, daß dasselbe in Kältemischungen zu weißen Krystallblättchen erstarrt, welche bei —4—5° schmelzen.

Das α -Tetrahydrophenanthren ist in jedem Verhältnis mischbar mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Äther und Eisessig. Es löst sich in etwa 15 Teilen Methyl- und in etwa 10 Teilen Äthylalkohol auf. Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, beim Erwärmen scheint Sulfurierung einzutreten, und man erhält eine tief schwarzbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Kaliumdichromat erhitzt, liefert α -Tetrahydrophenanthren eine schmutzig grüne Färbung. Von konzentrierter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt Nitrierung ein, wie an der lebhaften Entwicklung rotbrauner Gase zu sehen ist. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Nitrierungsprodukt in gelben Flocken ab. Das frisch destillierte, gelbweiße Öl nimmt nach kurzem Stehen gelbe und schließlich braunrote Farbe an. Es zeigt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Mit wenig Tropfen konzentrierter, wäßriger Chromsäurelösung übergossen, tritt unter heftiger Reaktion weit-

¹⁾ Gräbe, Ann. d. Chem. **167**, 154 [1873], gibt den Siedepunkt zwischen 300° und 310° an. Bamberger, diese Berichte **20**, 3076 [1887], beschreibt das Tetrahydrophenanthren als wasserhelles, farbloses Öl und korrigiert den Siedepunkt zu 300—304° bei 723 mm Druck.

gehende Zersetzung ein. Mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung oxydiert, erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser ein gelbrotes, öliges Produkt; Phenanthrenchinon konnte in beiden Fällen nicht isoliert werden.

Das α -Tetrahydrophenanthren hat das spez. Gewicht $d_4^{20} = 1.080$, den Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5820$.

Pikrat des α -Tetrahydrophenanthrens.

Die Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Zu ihrer Darstellung werden 2 g Tetrahydrophenanthren mit 40 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das Öl löst sich beim Umschütteln der Flüssigkeit zunächst auf, dann schlägt die gelbe Farbe derselben in rot um, und alsbald beginnt die Ausscheidung kleiner, rotgelber Nadeln. Nach mehrstündigem Stehen der Flüssigkeit werden die Krystalle abfiltriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen.

Man erhält so das Pikrat in orangeroten Nadeln vom Schmp. 105—106°.

0.2619 g Sbst.: 23.3 ccm N (16°, 755 mm). — 0.1964 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{14}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 10.24. Gef. N 10.44, 10.46.

β -Tetrahydrophenanthren vom Sdp. 302—303° bei 737 mm Druck.

Man erhält es durch Reduktion von Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr, indem man folgendermaßen verfährt:

Je 6 g Phenanthren werden mit je 7 g rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und 3 g rotem Phosphor im geschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Rohr nach langsamem Anwärmen 7 Stunden auf 150° erhitzt.

Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck und enthalten neben Krystallen von Phosphoniumjodid und rotem Phosphor eine ölige Flüssigkeit.

Je 3 Röhren werden gemeinsam in folgender Weise verarbeitet:

Die mit Wasser gefüllten Röhren werden in einem großen Wasserbade erwärmt, bis sich der Röhreninhalt bequem in einen geräumigen Kolben herauspülen läßt. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge wird mit Wasserdampf destilliert; die größte Menge des Reaktionsproduktes geht dabei als gelblichweißes Öl über.

Im Destillat wird das Öl durch Ausschütteln mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat eingedunstet und das zurückbleibende Öl destilliert.

Es geht bei einem Druck von 737 mm bei 302—303° über und zeigt den Schmelzpunkt — 3—4°. Ausbeute 15 g.

0.2219 g Subst.: 0.7524 g CO₂, 0.1532 g H₂O.

C₁₄H₁₄ Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.47, » 7.72.

Vom α -Tetrahydrophenanthren unterscheidet sich die Verbindung sehr wesentlich dadurch, daß sie kein Pikrat liefert.

Vermischt man nämlich das β -Tetrahydrophenanthren mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so bleibt die Lösung auch nach monatelangem Stehen in verschlossenem Gefäß vollkommen klar, während die des α -Tetrahydrophenanthrens nach wenigen Minuten das Pikrat abscheidet.

Auch beim Versetzen des β -Tetrahydrophenanthrens mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure, gelöst in möglichst wenig heißem Alkohol, erhält man kein Pikrat, vielmehr können β -Tetrahydrophenanthren und Pikrinsäure unverändert zurückgewonnen werden.

Die β -Verbindung ist auch gegen Licht und Luft beständiger als die α -Verbindung. Die letztere färbt sich beim Aufbewahren am Tageslicht nach wenigen Tagen braun, während die erstere noch nach Wochen farblos ist.

Das β -Tetrahydrophenanthren ist in jedem Verhältnis mischbar mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Eisessig, von Äthylalkohol wird es etwa im Verhältnis 1 zu 16, von Methylalkohol im Verhältnis 1 zu 15 gelöst.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit gelbroter Farbe auf; beim Erwärmen wird die Lösung allmählich weinrot und geht dann in braunschwarz über. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Kaliumbichromat liefert das Tetrahydrophenanthren eine grünschwärze Lösung; es ist auffallender Weise gegen konzentrierte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur beständig, beim Erwärmen wird es jedoch nitriert. In Eisessiglösung mit konzentrierter wäßriger Chromsäure gekocht, liefert es ein öliges Produkt. Phenanthrenchinon konnte dabei nicht isoliert werden.

Die physikalischen Konstanten des β -Tetrahydrophenanthrens sind aus der Tabelle II ersichtlich.

Hexahydrophenanthren, C₁₄H₁₆.

Zur Darstellung dieser Verbindung wendet man dasselbe Mengenverhältnis zwischen Phenanthren, Jodwasserstoff und Phosphor an, wie zur Gewinnung des β -Tetrahydrophenanthrens, erhitzt aber nicht wie dort auf 175°, sondern auf 190°, und verfährt im übrigen bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches so, wie es eben geschildert wurde.

Man erhält so als Rohprodukt ein hellgelbes Öl, das unter einem Druck von 737 mm bei 289—290° (F. g. i. D.) übergeht, und zwar 12.5 g desselben aus 18 g Phenanthren.

Die Analysenzahlen beweisen, daß es sich um reines Hexahydrophenanthren handelt.

0.1666 g Sbst.: 0.5578 g CO₂, 0.1344 g H₂O.

C₁₄H₁₆. Ber. C 91.24, H 8.76.

Gef. » 91.31, » 9.02.

Das Hexahydrophenanthren ist in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Ligroin. Es löst sich in ca. 15 Teilen Methyl- und in ca. 10 Teilen Äthylalkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit braunschwarzer Farbe auf. Erwärmt man es mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat, so entsteht eine grünschwärze Lösung. Von konzentrierter Salpetersäure wird das Hexahydrophenanthren in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen aber nitriert. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung konnte Phenanthrenchinon nicht erhalten werden. Alle Bemühungen, ein Pikrat des Hexahydrophenanthrens herzustellen, waren vergebens. Physikalische Konstanten des Hexahydrophenanthrens siehe Tabelle II.

Octohydrophenanthren, C₁₄H₁₈.

Die Verbindung ist schon kurz von Gräbe¹⁾ in der Literatur erwähnt, trotzdem war es notwendig, ein genaues Verfahren für ihre Darstellung auszuarbeiten:

Man hydriert Phenanthren mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und rotem Phosphor, wie es auf S. 4251 für das Tetrahydrophenanthren angegeben ist, wärmt derart an, daß die Temperatur innerhalb 3 Stunden auf 200° steigt und erhält dann 7 Stunden auf dieser Temperatur. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist die gleiche wie in den vorhergehenden Fällen.

Das schließlich resultierende Öl destilliert bei einem Druck von 741 mm, bei 282—284° (F. g. i. D.) über. Die Ausbeute beträgt aus 18 g Phenanthren 10.5 g Octohydrophenanthren:

0.1228 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₄H₁₈. Ber. C 90.25, H 9.74.

Gef. » 90.66, » 9.51.

Wählt man bei dem eben beschriebenen Hydrierungsverfahren höhere Temperaturen als 200°, so entstehen zunächst, wie aus Tabelle I ersichtlich, Octo- bzw. Deko-, oder auch Dodekahydrophenanthren, welch letztere jedoch bei höherer Temperatur wieder Wasser-

¹⁾ Gräbe, Ann. d. Chem. 167, 154 [1873].

stoff abspalten, so daß dann wieder das Octohydrophenanthren als Reaktionsprodukt auftritt. So zum Beispiel konnten aus 18 g Phenanthren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in den oben angegebenen Mengenverhältnissen während 7 Stunden auf 300° Octohydrophenanthren isoliert werden.

Das Octohydrophenanthren ist in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Benzol, es löst sich in ca. 15 Teilen Methyl- und in ca. 10 Teilen Äthylalkohol. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure liefert es zunächst eine weinrote, dann eine braunschwarze, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine schwarzgrüne Lösung. Mit Chromsäure und Eisessiglösung erwärmt, wird es oxydiert, jedoch konnte Phenanthrenchinon dabei nicht isoliert werden. Zur Pikratbildung ist es nicht befähigt. Das Octohydrophenanthren wird von konzentrierter Salpetersäure in der Kälte kaum angegriffen, in der Hitze aber nitriert.

Seine physikalischen Konstanten sind der Tabelle zu entnehmen.

Dekahydrophenanthren, $C_{14}H_{20}$.

Man schließt wieder je 6 g Phenanthren mit 7 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und 3 g rotem, amorphen Phosphor in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr ein, wärmt so langsam an, daß die Temperatur im Verlauf von 3 Stunden auf 265° steigt und erhält dann 7 Stunden lang auf dieser Temperatur.

Die Aufarbeitung des Rohrinhaltes geschieht in der gleichen Weise, wie es auf S. 4251 beschrieben wurde. Beim Destillieren erhält man zunächst in geringer Menge einen Vorlauf, der zwischen 260 und 268° übergeht, während die Hauptmenge von 268—274° siedet.

Bei nochmaligem Destillieren geht das Öl konstant bei 274—275° und 737 mm Druck über und liefert bei der Analyse Zahlen, die beweisen, daß in ihm ein Dekahydrophenanthren vorliegt:

0.1357 g Sbst: 1.0357 g CO_2 , 0.2971 g H_2O .

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.29, H 10.17.

Gef. > 89.47, > 10.53.

Das Dekahydrophenanthren ist in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Es löst sich in etwa 10 Teilen Methyl- und ca. 15 Teilen Äthylalkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure tritt Nitrierung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, erhält man eine dunkle, weinrote Färbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure erwärmt, erhält man eine schwarzgrüne Lösung. Mit Chromsäure in

heißer Eisessiglösung tritt Oxydation ein. Phenanthrenchinon bildet sich dabei nicht. Ein Pikrat des Dekahydrophenanthrens konnte nicht erhalten werden.

Das Dekahydrophenanthren besitzt die in Tabelle II angeführten physikalischen Konstanten.

Dodekahydrophenanthren, $C_{14}H_{22}$.

Dodekahydrophenanthren wird erhalten, indem man eine größere Menge Jodwasserstoff und Phosphor wie in den vorhergehenden Fällen anwendet und auf höhere Temperatur erhitzt.

Es werden je 3 g Phenanthren mit je 14 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und 6 g rotem amorphen Phosphor in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Röhre eingeschlossen. Das Anwärmen derselben geschieht derart, daß die Temperatur innerhalb 4 Stunden auf 265° steigt. Man erhitzt dann noch weitere 7 Stunden auf 265° .

Die Isolierung des Reaktionsproduktes geschieht in der gleichen Weise, wie es auf S. 4251 geschildert wurde. Das resultierende Öl geht beim Destillieren unter einem Druck von 737 mm bei $268-269^{\circ}$ über (F. g. i. D.). Aus 18 g Phenanthren wurden 17.2 g desselben erhalten. Die Analyse erweist, daß ein Dodekahydrophenanthren vorliegt:

0.1793 g Subst.: 0.5794 g CO_2 , 0.1921 g H_2O .

$C_{14}H_{22}$ Ber. C 88.34, H 11.66.

Gef. » 88.13, » 11.99.

Das Dodekahydrophenanthren mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Es löst sich in ca. 15 Teilen Methyl- und ca. 10 Teilen Äthylalkohol. Von konzentrierter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, während in der Wärme Nitrierung eintritt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit gelbroter, beim Erwärmen mit weinroter Farbe gelöst; bei weiterem Erwärmen schlägt die Farbe der Lösung in schwarzbraun um. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure erwärmt, liefert Dodekahydrophenanthren eine grünschwarze Lösung; ein Pikrat desselben konnte nicht erhalten werden.

Die physikalischen Konstanten desselben sind in der Tabelle II angeführt.

Durch verschiedene Versuche, die aus Tabelle I ersichtlich sind, haben wir festgestellt, daß man beim Erhitzen des Phenanthrens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auch bei Anwendung von größeren Mengen der genannten Reagenzien und von höherer Temperatur wie es eben bei Bereitung des Dodekahydrophenanthrens beschrieben wurde, noch wasserstoffreichere Produkte als dieses nicht erhalten kann.

Ja man gelangt nicht einmal mehr zum Dodekahydrophenanthren, sondern unter derartigen Versuchsbedingungen bilden sich aus Phenanthren neben beträchtlichen Mengen von Harz nur geringe Mengen von Gemischen, die vorwiegend aus Hexa- und Octohydrophenanthren bestehen, wie zu wiederholten Malen durch Elementaranalyse festgestellt wurde. Es scheint also, als ob Dodekahydrophenanthren über 265° Wasserstoff abspaltet und tiefgehende Zersetzung erleidet.

Mit diesen Erfahrungen stehen die Angaben von Liebermann und Spiegel (loc. cit.) über Darstellung von Perhydrophenanthren nicht im Einklang, und wir haben deshalb diese Versuche genau nach den Angaben in der Literatur nachgeprüft.

Nachprüfung der Angaben von Liebermann und Spiegel zur Darstellung von Perhydrophenanthren¹⁾.

Je 2 g Phenanthren wurden mit 2.5 g rotem Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.70) in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen und 6 Stunden auf 200° und weitere 6 Stunden dann auf 250° erhitzt. Der Inhalt von 3 Röhren wurde für die Aufarbeitung, die ganz in der Weise, wie es auf S. 4251 beschrieben ist, vorgenommen wurde, vereinigt. Es resultierten 5.2 g eines farblosen Öles. Dasselbe ist, wie sich bei der Destillation zeigt, weniger einheitlich, wie die Produkte, die bei den vorstehend beschriebenen Hydrierungsversuchen erhalten wurden. Etwa $\frac{1}{3}$ desselben destillierte bei einem Druck von 739 mm zwischen 265° und 275° unter ganz allmählichem Ansteigen des Thermometers über, ist also sicherlich ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodukte, dessen weitere Untersuchung damit überflüssig erschien. Das zweite Drittel destilliert konstant zwischen 274 — 275° und einem Druck von 739 mm über. Es folgt alsdann in einem Temperaturintervall von 276 — 310° ein Nachlauf, der ebensowenig einheitlich ist wie das erste Drittel des übergehenden Öles, und dem hohen Siedepunkt nach ganz gewiß keine hochhydrierten Phenanthrene enthält. (Vergl. auch die Tabelle 1 auf S. 4244.)

Die Fraktion, die bei 274 — 275° überging, wurde zur Analyse benutzt. Sie zeigt deutlich, daß hier ein Dekahydrophenanthren vorliegt:

0.1541 g Sbst.: 0.5048 g CO_2 , 0.1491 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$. Ber. C 87.50, H 12.50.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$. » » 89.29, » 10.71.

Gef. » 89.34, » 11.07.

Es war uns also nicht möglich, nach den von Liebermann und Spiegel angegebenen Versuchsbedingungen ein Phenanthrenperhydrür zu erhalten, und wir werden somit zu dem Schluß gedrängt, daß die Angaben von Liebermann und Spiegel nicht zutreffend sind.

¹⁾ Liebermann und Spiegel, diese Berichte **22**, 779 [1889].

Es wurde auch versucht, nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens noch höhere Hydrierungsstufen des Phenanthrens als das auf S. 4247 beschriebene 9.10-Dihydrophenanthren zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde Phenanthren in der beim 9.10-Dihydrophenanthren beschriebenen Weise, mit Wasserstoffgas gemengt, über erhitztes, feinverteiltes Nickel geleitet, doch wurde die Temperatur, von 150° ausgehend, allmählich auf 400° gesteigert.

Die erzielten Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Bei 150° erhält man dabei ein Gemenge, das hauptsächlich aus 9.10-Dihydrophenanthren besteht, aber ziemlich viel Phenanthren enthält.

Bei 200° ist das in der Vorlage aufgefangene Produkt lediglich 9.10-Dihydrophenanthren.

Bei 250° macht sich ein Geruch bemerkbar, wie er beim Tetrahydrophenanthren beobachtet worden ist. Die Hauptmenge des Produktes besteht jedoch wiederum aus Dihydrophenanthren mit wenig Phenanthren, und das Tetrahydrophenanthren scheint nur in ganz geringen Spuren aufgetreten zu sein.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur wird das Destillat immer ärmer an Dihydrophenanthren und bei 400° wird das Phenanthren unverändert zurückgewonnen.

Es scheint also, daß nach diesem Verfahren nicht mehr als 2 Atome Wasserstoff an das Phenanthrenmolekül angelagert werden können, und daß das Dihydrophenanthren, das sich dabei intermediär bildet, wiederum in Wasserstoff und Phenanthren zerfällt, wenn man die Temperatur über 200° steigert.

Stuttgart, Laborat. für reine und pharmazeut. Chemie an der K. Techn. Hochschule.

604. Julius Schmidt und Julius Söll: Über Fluorennoxim-Abkömmlinge. Beitrag II zur Farbtheorie.

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Vor kurzem haben wir über einen Fall von Hypsochromie beim Phenanthrenchinondioxim berichtet¹⁾. Bei Fortsetzung dieser Studien an anderen Oximen von Mono- und Polyketonen, sowie von Chinonen sind wir zu ähnlichen Ergebnissen wie in der Phenanthrenreihe gelangt, und wir möchten heute kurz über diejenigen berichten, welche das Studium des Fluorennoxims geliefert hat. Es ist:

¹⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte 40, 2454 [1907].