

**653. Julius Schmidt und Hermann Lumpp:
Gewinnung von Phenanthren-Abkömmlingen aus dem 9.9-Di-
chlor-10-phenanthron.**

[Studien in der Phenanthrenreihe. XXV. Mitteilung.]

(Eingeg. am 17. November 1908; mitget. i. d. Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Vor längerer Zeit hat Br. Lachowicz¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon eine Verbindung von der Formel I (S. 4216) erhalten, die er kurzweg Dichlorphenanthron nennt, und die wir im Nachfolgenden als 9.9-Dichlor-10-phenanthron bezeichnen werden.

Schon Lachowicz bemerkte, daß diese Verbindung ein geeignetes Material zu Synthesen in der Gruppe des Phenanthrens sein dürfte. Doch hat er nur verhältnismäßig wenig Versuche mit ihr ausgeführt.

Wir haben nunmehr das 9.9-Dichlor-10-phenanthron einem eingehenden Studium unterzogen und konnten dabei die älteren Angaben von Lachowicz in manchen Punkten berichtigen und ergänzen, sowie verschiedene bisher nicht bekannt gewesene Phenanthrenderivate aus dem genannten Ausgangsmaterial gewinnen.

In Kürze zusammengefaßt, sind die wichtigsten der gewonnenen Resultate folgende:

1. Man erhält das 9.9-Dichlor-10-phenanthron, wie schon Lachowicz angegeben, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die absolut trockne Benzollösung des Phenanthrenchinons in so guter Ausbeute, daß es leicht in großen Quantitäten darstellbar ist.

Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von rotem Phosphor zeigten, daß auch auf diese Weise Dichlorphenanthron in guter Ausbeute erhalten werden kann, doch bietet die Methode vor der ersteren keine Vorteile, und es erscheint deshalb zweckmäßiger, das lästige Arbeiten mit Chlorgas zu vermeiden, und das Präparat nach der ersten Methode darzustellen. Nebenbei zeigten die Versuche mit Chlorgas, daß das Phenanthrenchinon eine überraschende Beständigkeit gegen dasselbe aufweist, denn man kann auf Lösungen des Phenanthrenchinons, also ohne Gegenwart von Phosphor, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, gleichgültig, ob mit oder ohne Belichtung, tagelang Chlor einwirken lassen, ohne daß das Phenanthrenchinon hierbei verändert wird.

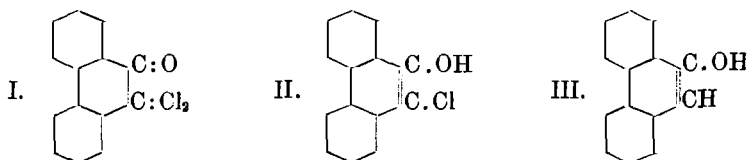
Von den Eigenschaften des 9.9-Dichlor-10-phenanthrons, das bei 168—169° schmilzt, heben wir besonders hervor, daß es gelb-

¹⁾ Lachowicz, Journ. f. prakt. Chem. [2] 28, 168 [1883].

lichweiß gefärbt ist, also wesentlich heller als das braunrote Phenanthrenchinon.

Es tritt also bei der Umwandlung der (C:O)- in die (C:Cl₂)-Gruppe Farbaufhellung ein. Das Gleiche zeigt sich auch, wie J. Schmidt und Söll, sowie J. Schmidt und Mezger nachgewiesen haben, bei der Umwandlung der (C:O)-Gruppen des Phenanthrenchinons in die (C:N.OH)-Gruppen.

2. Durch Wasserstoff entwickelnde Gemische kann das Dichlorphenanthron unter gewissen Bedingungen in 9-Chlor-10-oxyphenanthren (II) übergeführt werden.



Das hierfür von Lachowicz angegebene Hydrierungsverfahren mit Eisen und Essigsäure ist wenig brauchbar, weil bei ihm auch leicht das zweite Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird, so daß man ein Gemisch von 9-Chlor-10-oxyphenanthren und 10-Oxyphenanthren erhält. Dieser Übelstand tritt nicht ein, wenn man auf das Dichlorphenanthron Zinn und rauchende Salzsäure zur Einwirkung bringt. Vielmehr wird es hierbei quantitativ in 9-Chlor-10-oxyphenanthren übergeführt, welches wir durch das Pikrat, Acetyl- und Benzoylderivat näher charakterisieren konnten¹⁾.

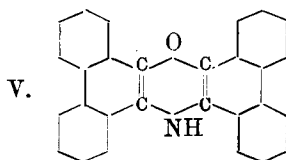
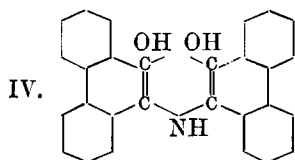
Im 9-Chlor-10-oxyphenanthren ist das Chlor sehr beweglich, und es eignet sich deshalb die Verbindung gut als Ausgangsmaterial zur Gewinnung weiterer Phenanthrenderivate.

3. Unterwirft man das 9-Chlor-10-oxyphenanthren der längeren Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig, so tritt Ersatz des Chlors durch Wasserstoff ein und man gelangt zum 10-Oxyphenanthren in sehr guter Ausbeute. Die Verbindung ist außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff, insbesondere im feuchten Zustand, so daß sie bei ihrer Darstellung und beim Trocknen nach Möglichkeit vor Luft geschützt werden muß.

4. Eine interessante Reaktion vollzieht sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das 9-Chlor-10-oxyphenanthren. Auch hier zeigt sich, daß das Chlor wie in einer aliphatischen Verbindung gebunden ist, indem es mit Wasserstoff des Ammoniaks sehr leicht

¹⁾ Die von Lachowicz für die Verbindung gewählte Bezeichnungsweise »9-Chlorphenanthron« dürfte nicht zweckmäßig und deshalb durch 9-Chlor-10-oxyphenanthren zu ersetzen sein.

als Chlorwasserstoff austritt. Es reagieren aber sogleich 2 Moleküle Chloroxyphenanthren mit einem Molekül Ammoniak, und man gelangt zu dem Di-(10-oxyphenanthryl)-9-amin von der Formel IV, einer Verbindung, in der sowohl die sauren, als auch die basischen Eigenschaften derart abgeschwächt sind, daß sie weder mit Basen noch mit Säuren Salze bildet. Sie wurde schon früher von dem einen von uns kurz beschrieben¹⁾.



Die beiden Hydroxylgruppen reagieren in ihr sehr leicht unter Abspaltung von Wasser, und man gelangt alsdann zu einer Anhydroverbindung von der Formel V, dem Phenanthroxazin, welches zuerst Bamberger und Grob²⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon erhalten haben.

5. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das Chloroxyphenanthren eine Disulfosäure, welche aus der Reaktionsmasse zunächst in Gestalt des Bariumsalzes isoliert wurde. Durch Zerlegen dieses Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhielten wir die freie 9-Chlor-10-oxyphenanthren-disulfosäure als hygroskopische Krystallmasse, die zunächst nicht weiter untersucht wurde.

6. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure liefert das 9-Chlor-10-oxyphenanthren, wie schon Lachowicz feststellte, ein Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 279—280° unter Zersetzung, welches wir nunmehr mit aller Sicherheit als das 3-Nitrophenanthrenchinon charakterisieren konnten. Damit sind die Meinungsverschiedenheiten³⁾, welche über die Konstitution des von Lachowicz beschriebenen Nitrokörpers bisher herrschten, endgültig beseitigt.

Die Entstehung von 3-Nitrophenanthrenchinon aus 9-Chlor-10-oxyphenanthren ist deshalb wichtig, weil in ihr zurzeit die beste Methode für die Gewinnung von 3-Nitrophenanthrenchinon, das hierbei in einer Ausbeute von ca. 30% erhalten wird, vorliegt.

Bisher konnte man die Verbindung bereiten:

a) nach Werner (loc. cit.) durch Erhitzen von 9-Bromphenanthren mit konzentrierter Salpetersäure,

¹⁾ J. Schmidt, diese Berichte **35**, 3131 [1902].

²⁾ Bamberger und Grob, diese Berichte **34**, 533 [1901].

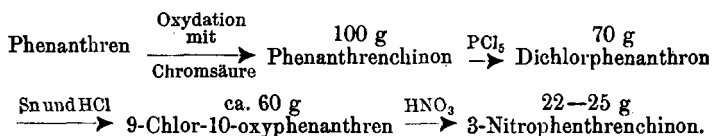
³⁾ Man vergl. A. Werner, Ann. d. Chem. **321**, 335 [1902]; J. Schmidt und A. Kämpf diese Berichte **35**, 3118 [1902].

b) nach J. Schmidt und Kämpf (loc. cit.) durch Oxydation von 3-Nitrophenanthren mit Chromsäure,

c) nach J. Schmidt und Söll durch Nitrieren von 9.10-Diamidophenanthren mit Acetylsalpetersäure. Die Methoden a und b sind so wenig ergiebig, daß hiernach größere Mengen von 3-Nitrophenanthrenchinon kaum beschafft werden können.

Nach der Methode c ist das allerdings möglich, aber die Methode ist umständlich und teuer, denn das 9.10-Diamidophenanthren wird durch Reduktion des Phenanthrenchinondioxims gewonnen, das seinerseits durch Wechselwirkung aus Phenanthrenchinon und dem teuren Hydroxylaminchlorhydrat entsteht. Diese teuren Reagenzien, Hydroxylaminchlorhydrat und Acetylsalpetersäure, fallen bei der nunmehrigen Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinons weg, und außerdem ist die Ausbeute an Nitroderivat nach der neuen Methode so befriedigend, daß das 3-Nitrophenanthrenchinon nunmehr eine verhältnismäßig leicht zugängliche Verbindung ist.

Geht man vom Phenanthren aus, so läßt sich der Weg kurz skizzieren durch das Schema:



Die Ausarbeitung dieser Methode stellt das wichtigste Resultat der vorliegenden Arbeit dar, denn aus dem 3-Nitrophenanthrenchinon haben vor kurzem J. Schmidt und J. Söll das Morpholchinon erhalten, und es steht zu hoffen, daß es sich als Ausgangsmaterial für die Gewinnung weiterer wichtiger Spaltungsprodukte der Opium-Alkaloide verwenden läßt.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlor auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Phosphor.

Es wurde zunächst nachgewiesen, daß eine Substitution von Wasserstoff bei der Einwirkung von Chlor auf Phenanthrenchinon nicht stattfindet; so z. B. trat bei 6-stündigem Einleiten von Chlorgas in die Lösung von 5 g Phenanthrenchinon in 125 ccm Chloroform bei 15° und unter Belichtung mit Sonnenlicht keine Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein, und die gesamte Menge des angewandten Phenanthrenchinons konnte unverändert zurückgewonnen werden. Das Gleiche war der Fall, als Chlorgas eingeleitet wurde in die am Rückflußkühler siedende Lösung des Phenanthrenchinons, sowohl in Tetra-

chlorkohlenstoff als auch in Sulfurylchlorid¹⁾. Ganz anders gestaltet sich die Reaktion, wenn genügend roter Phosphor zugegen ist, zufolge der Bildung des entstandenen Phosphorpentachlorids, das den Austausch von Sauerstoff gegen Chlor bewirkt.

In die am Rückflußkühler siedende Suspension von 3 g Phenanthrenchinon und 0.4 g rotem Phosphor in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde einige Stunden trocknes Chlorgas eingeleitet. Nach dieser Zeit war eine vollständig klare, hellgelbe Lösung entstanden. Sie wurde zur Entfernung von überschüssigem Chlor nach dem Erkalten wiederholt mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich ein Teil des Reaktionsproduktes aus der Lösung ausschied. Der Rest desselben konnte aus der getrockneten Lösung durch Eindampfen gewonnen werden. Das so erhaltene Rohprodukt schmolz bei ca. 160°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt man es in gelblich weißen Prismen vom Schmp. 168—169°. Es zeigte sich auch in allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem von Lachowicz beschriebenen Dichlorphenanthron.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzol-Lösung von Phenanthrenchinon (Darstellungsmethode für das 9.9-Dichlor-10-phenanthron).

Die Suspension von 50 g reinem Phenanthrenchinon und 50 g Phosphorpentachlorid in 100 g absolut trockenem Benzol²⁾ wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Kolben und der durch ein Chlorcalcium-Rohr abgeschlossene Rückflußkühler sind am besten durch einen Glasschliff verbunden. Nach kurzer Zeit tritt die Reaktion ein, und es entsteht eine dunkelbraune klare Lösung. Man erhitzt insgesamt 20 Minuten lang und läßt alsdann die Flüssigkeit im Schwefelsäure-Exsiccator erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hierbei in harten, hellgelben Krystalldrüsen aus. Sie werden mit trockenem Benzol gewaschen, und schließlich aus 70 ccm trockenem Benzol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man 35 g Dichlor-

¹⁾ Man vergleiche Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos. Chem. Zentrabl. 1905, II, 731.

²⁾ Es ist am besten, das Phosphorpentachlorid in dem zusammengeballten Zustand, in dem es vorliegt, zu verwenden, und es nicht vorher zu pulverisieren, da bei Benutzung von fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid die Reaktion sehr stürmisch verläuft.

Das zur Verwendung kommende Benzol muß vorher durch Destillation über Natrium von jeder Spur Feuchtigkeit befreit werden, da bei Gegenwart auch nur geringer Mengen Wasser das entstehende Dichlorphenanthron Zersetzung erleidet und als Reaktionsprodukt unerquickliche harzige Massen entstehen.

phenanthron ¹⁾ in hellgelben derben Prismen. Es schmilzt bei 168—169° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen bei ca. 180° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2995 g Sbst.: 0.6985 g CO₂, 0.078 g H₂O. — 0.891 g Sbst.: 0.9540 g Ag Cl (Glühen der Substanz mit CaO). — 0.2685 g Sbst.: 0.2866 g Ag Cl (Methode von Carius).

C₁₄H₈OCl₂. Ber. C 63.89, H 3.06, Cl 26.95.

Gef. » 63.63, » 2.91, » 26.48.

Beim Aufbewahren färbt sich das hellgelbe Dichlorphenanthron allmählich dunkel, wohl zufolge Zersetzung durch geringe Mengen von Feuchtigkeit. Es löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure wird es in Phenanthrenchinon übergeführt.

Darstellung von 9-Chlor-10-oxy-phenanthren durch Behandeln des 9.9-Dichlor-10-phenanthrons mit Zinn und Salzsäure ²⁾.

Das ursprünglich von Lachowicz angegebene Verfahren zur Überführung des Dichlorphenanthrons in Chloroxyphenanthren mittels Essigsäure und Eisenfeile ist zur Darstellung größerer Mengen des letzteren nicht geeignet.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das Dichlorphenanthron beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure allein nicht verändert wird, haben wir nachfolgendes Reduktionsverfahren mittels Zinn und Salzsäure ausgearbeitet, welches sehr einfach und bequem ist und die Darstellung des Chloroxyphenanthrens in beliebigen Quantitäten gestattet.

In die Suspension von 50 g 9.9-Dichlor-10-phenanthron in 600 ccm konzentrierter Salzsäure werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad und häufigem Umschütteln allmählich 90 g Zinn eingetragen. Das hellgelbe Ausgangsmaterial wird in dem Maß, wie die Reaktion vorschreitet, immer mehr weiß. Nach 4 Stunden ist die Reduktion beendet, und es liegt rein weißes 9-Chlor-10-oxyphenanthren vor. Nach dem Erkalten wird durch Tuch an der Saugpumpe filtriert und mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen. Das so erhaltene Chloroxyphenanthren ist schon sehr rein, so daß es ohne vorherige Reinigung für präparative Zwecke verwendet werden kann. Es

¹⁾ Es lohnt nicht, zur Gewinnung weiterer Mengen Dichlorphenanthron die Mutterlaugen sowohl von der Darstellung, als auch vom Umkrystallisieren aufzuarbeiten, da hierbei nur schwarze, schmierige Produkte erhalten werden, aus denen kein reines Dichlorphenanthron zu gewinnen ist.

²⁾ Man vergl. Lachowicz, Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 170 [1883].

läßt sich leicht vollkommen rein erhalten, entweder durch Auflösen in Natronlauge und Wiederabscheiden aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

In letzterem Fall erhält man es in weißen Prismen vom Schmp. 121° . Die Ausbeute ist quantitativ.

9-Chlor-10-oxyphenanthren ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff, insbesondere in feuchtem Zustand, und färbt sich deshalb beim Trocknen leicht braun.

Die Lösung in Alkohol nimmt rasch eine grüne Färbung an, das Gleiche gilt für die Lösung in Alkalihydroxyden, eine Erscheinung, die wohl auf Oxydation zurückzuführen ist.

Das Pikrat des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens wird erhalten, wenn man die heißgesättigten alkoholischen Lösungen der Komponenten mit einander vermischt. Beim Erkalten der Mischung scheidet es sich in zinnoberroten Prismen aus, die bei $169-170^{\circ}$ schmelzen.

0.1922 g Sbst.: 16 ccm N (22° , 750 mm).

$C_{20}H_{12}O_3N_3Cl$. Ber. N 9.2. Gef. N 9.23.

9-Chlor-10-acetoxy-phenanthren, $C_6H_4.C.O.COCH_3$
 $C_6H_4.C.Cl$

3 g 9-Chlor-10-oxyphenanthren werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der auf ein kleines Volumen eingeeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Acetylderivat in bräunlichen Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in gelblichen Prismen vom Schmp. $145-147^{\circ}$.

0.1847 g Sbst.: 0.4803 g CO_2 , 0.062 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_2Cl$. Ber. C 70.97, H 4.09.

Gef. » 70.92, » 3.75.

Benzoylderivat des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens,

$C_6H_4.C.O.CO C_6H_5$

$C_6H_4.C.Cl$

wird am besten nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten.

Es krystallisiert aus Äthylalkohol in schwach gelben Prismen und schmilzt bei $165-166^{\circ}$.

0.181 g Sbst.: 0.5012 g CO_2 , 0.0624 g H_2O .

$C_{21}H_{13}O_2Cl$. Ber. C 75.78, H 3.94.

Gef. » 75.52, » 3.86.

Überführung des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens in 10-Oxyphenanthren mittels Zinkstaub und Eisessig¹⁾.

Es gelingt leicht, das Dichlorphenanthron quantitativ in 10-Oxyphenanthren überzuführen, wenn man es zunächst, wie vorstehend

¹⁾ Lachowicz, Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 172 [1883].

beschrieben, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, zu 9-Chlor-10-oxypheanthren reduziert, und letzteres der Einwirkung von Zinkstaub in Eisessiglösung unterwirft.

Die Lösung von 10 g 9-Chlor-10-oxypheanthren in 250 ccm siedendem Eisessig wird mit 20 ccm Wasser und dann allmählich mit 30 g Zinkstaub versetzt. Das Eintragen des Zinkstaubes in die am Rückflußkühler siedende Lösung geschieht so langsam, daß es etwa 8 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird die Flüssigkeit vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und das hellgelbe Filtrat möglichst rasch in 1 l Wasser gegossen. Das 10-Oxypheanthren scheidet sich im ersten Augenblick als weißer Niederschlag ab, der aber zufolge Oxydation rasch rosa und schließlich braun wird. Es zeigt den von Lachowicz angegebenen Schmp. 148—149°.

Zur weiteren Identifizierung wurde es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat übergeführt, das den Schmp. 77—78° zeigt, wie er früher schon von verschiedenen Forschern angegeben wurde.

Überführung des 9-Chlor-10-oxypheanthrens in Di-(10-oxypheanthryl)-9-amin (Formel IV S. 4217).

Während Lachowicz angibt, daß das 9-Chlor-10-oxypheanthren auch bei längerem Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht verändert wird, konnten wir feststellen, daß es beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak das Chlor austauscht, und zwar werden dabei 2 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Phenanthrenreste ersetzt.

Man verfährt zur Darstellung des Dipheanthrolamins folgendermaßen:

5 g 9-Chlor-10-oxypheanthren werden mit 200 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Ammoniak nimmt eine grüngelbe Färbung an, und auch der in ihm suspendierte Niederschlag wird allmählich schmutziggrün. Nach der angegebenen Zeit wird ohne vorheriges Erkalten der Flüssigkeit filtriert. Das grüngelbe Filtrat ist nichts anderes als die verdünnte ammoniakalische Lösung von unverändert gebliebenem 9-Chlor-10-oxypheanthren, wie man sich durch Übersättigen derselben mit Salzsäure leicht überzeugen kann. Hierbei fällt nämlich das Chloroxypheanthren als weißes Pulver vom Schmp. 120° aus.

Das Reaktionsprodukt bleibt beim Filtrieren der ammoniakalischen Flüssigkeit als schmutzig-grüner Niederschlag auf dem Filter. Es schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung. Es wird mit 500 ccm Alkohol ausgekocht, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen, während das Dipheanthrolamin wegen seiner großen Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln der Hauptsache nach ungelöst bleibt. Nachdem das

Auskochen mit Alkohol noch einmal wiederholt ist, liegt das Produkt in analysenreinem Zustand vor.

0.1020 g Sbst.: 0.3117 g CO₂, 0.0471 g H₂O. — 0.2705 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 737 mm).

C₂₈H₁₉O₂N. Ber. C 83.75, H 4.77, N 3.5.

Gef. » 83.34, » 5.16, » 3.2.

Das so gereinigte Di-(10-oxyphenanthryl)-9-amin ist ein grünliches Pulver, welches aus sehr viel Alkohol in glänzenden, grünbraunen Prismen krystallisiert und in vollkommen reinem Zustand bei ca. 230° unter Zersetzung schmilzt. Spuren von Verunreinigungen drücken den Zersetzungspunkt stark herunter. Die frühere Angabe des einen von uns (*loc. cit.*), daß die Verbindung bei 168—170° unter Zersetzung schmelze, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das damals untersuchte Präparat nicht vollkommen rein war. Hervorzuheben ist, daß das Diphenanthrolamin in ätherischer Lösung Phototropie zeigt.

Eine frisch bereitete Lösung der Substanz ist nämlich im Sonnenlicht hellgelb, im Dunkeln dagegen braunrot gefärbt und zeigt auch in letzterem Falle deutliche Fluorescenz. Wenn man die dunkelbraune Lösung dem Licht aussetzt, so wird sie hellgelb und im Dunkeln wieder braunrot. Diese Erscheinung kann durch abwechselnde Belichtung und Verdunkelung der Lösung wiederholt hervorgerufen werden, doch bleibt schließlich bei längerer Belichtung die Lösung hellgelb. Es scheint sich also hier ähnlich, wie bei dem Triphenylfulgid, um eine wechselseitige Umlagerung, um eine umkehrbare Photoreaktion zu handeln¹⁾.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Diphenanthrolamin mit kornblumblauer Farbe gelöst. Schichtet man darüber eine Lösung eines Nitrats oder Nitrits, so bildet sich an der Berührungsstelle eine braune Zone. Man könnte also Diphenanthrolamin zum Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure benutzen, wenn noch ein Bedürfnis nach einem derartigen Reagens vorhanden wäre.

Die basischen und sauren Eigenschaften sind im Diphenanthrolamin durch die gegenseitige Beeinflussung von Hydroxyl und Amidogruppe so abgeschwächt, daß weder mit Säuren noch mit Basen Salze erhalten werden konnten.

Überführung des Di-(10-oxyphenanthryl)-9-amins (Formel IV S. 4217) in Phenanthroxazin (Formel V) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

2 g Diphenanthrolamin wurden mit 70 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dabei wird das grüne Ausgangsmaterial heller

¹⁾ H. Stobbe, Chem.-Ztg. 1907, 976.

und schließlich gelbgrün. Die heiße Flüssigkeit wird vom Reaktionsprodukt abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat enthält nur geringe Mengen von unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial.

Das Anhydrid liegt in dem in Essigsäureanhydrid ungelöst gebliebenen Produkt vor. Es zeigt in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem von Bamberger und Grob (loc. cit.) beschriebenen Phenanthroxazin.

0.1225 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.049 g H₂O.

C₂₃H₁₇ON. Ber. C 87.68, H 4.47.

Gef. » 87.05, » 4.47.

Sulfurierung des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens.

3 g 9-Chlor-10-oxyphenanthren werden mit 15 cem konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelgrüne Lösung wird in Wasser gegossen, die wäßrige Lösung in der Siedehitze mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die siedendheiße Lösung gefällt. Nachdem Bariumsulfat und Bariumcarbonat sich abgesetzt haben, wird filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser dekantiert und schließlich ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden zur Trockne verdampft.

Das Bariumsalz der entstandenen Sulfosäure bleibt als dunkelgrünes Pulver zurück und kann durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt werden. Man erhält es so in dunkelgrünen Blättchen. Die Analyse des an der Luft zwischen Filtrierpapier getrockneten Präparates zeigte, daß das Bariumsalz einer 9.10-Chloroxyphenanthren-disulfosäure vorliegt, welches mit 4½ Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

0.362 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 110° bis zum konstanten Gewicht 0.0485 g Wasser. — 0.362 g lufttrockne Sbst.: 0.1428 g BaSO₄.

C₁₄H₆Cl(OH)(SO₂)₂Ba + 4½H₂O. Ber. H₂O 13.4, Ba 26.23.

Gef. » 13.4, » 26.20.

Zur Darstellung der Disulfosäure aus dem Bariumsalz wurde die wäßrige Lösung des letzteren in der Siedehitze mit der dem Barium äquivalenten Menge Schwefelsäure gefällt und das goldgelbe Filtrat vom Baryumsulfat auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die Disulfosäure des 9-Chlor-10-oxyphenanthrens hinterbleibt in Gestalt von glänzenden dunkelbraunen Blättchen. Sie enthält, wie die Analyse ergab, 10 Moleküle Krystallwasser.

0.6224 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 110° bis zum konstanten Gewicht 0.200 g H₂O. — 0.426 g Sbst. gaben nach dem Verglühen mit Kalk 0.0980 g AgCl.

C₁₄H₆Cl(OH)(SO₃H)₂ + 10 H₂O. Ber. H₂O 3.17, Cl 6.24.

Gef. » 3.21, » 5.68.

Die Disulfosäure ist außerordentlich hygroskopisch, eine Eigenschaft, welche auch bei anderen Sulfosäuren der Phenanthren-Reihe von J. Schmidt und seinen Mitarbeitern wiederholt konstatiert wurde.

Darstellung von 3-Nitro-phenanthrenchinon durch Erhitzen des 9-Chlor-10-oxyphenanthrens mit Salpetersäure.

50 g 9-Chlor-10-oxyphenanthren werden mit 250 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die rotbraune Lösung wird hierauf in ein Liter Wasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken abscheidet. Es wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält es so in roten Krystallen, die bei 279—280° schmelzen. Auch in allen übrigen Eigenschaften sowie in denjenigen der Derivate zeigt die Verbindung vollkommene Übereinstimmung mit dem von J. Schmidt und Kämpf, sowie J. Schmidt und Söll eingehend untersuchten 3-Nitrophenanthrenchinon. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt ca. 30 % der von der Theorie geforderten Menge, und es liegt in diesem Verfahren die beste Methode zur Gewinnung von 3-Nitrophenanthrenchinon vor.

**654. Julius Schmidt und Ernst Fischer:
Notiz zur Darstellung des 9.10-Dihydro-phenanthrens.**

(Eingeg. am 17. Novbr. 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die verschiedenen Hydrierungsstufen des Phenanthrens sind vom Di- bis einschließlich Dodekahydrophenanthren vor kurzem von J. Schmidt und Mezger beschrieben worden¹⁾.

Es schien von Interesse, festzustellen, ob sie sich nicht einfacher als bisher darstellen ließen unter Verwendung der in jüngster Zeit von Willstätter²⁾ und seinen Mitarbeitern beschriebenen, außerordentlich bequemen Methode der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin als Katalysator.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Einwirkung von Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz auf Phenanthren unter den verschiedensten Bedingungen, d. h. mit oder ohne Lösungsmittel,

¹⁾ J. Schmidt und R. Mezger, diese Berichte **40**, 4248 [1907].

²⁾ Willstätter und Mayer, diese Berichte **41**, 1475 [1908].