

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⁾.

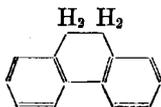
Es schien von Interesse, festzustellen, ob sie sich nicht einfacher als bisher darstellen ließen unter Verwendung der in jüngster Zeit von Willstätter²⁾ und seinen Mitarbeitern beschriebenen, außerordentlich bequemen Methode der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin als Katalysator.

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].

bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur stets zum 9.10-Dihydrophenanthren,



führt. Höhere Hydrierungsstufen wurden hierbei nicht in nennenswerter Menge erhalten. Das Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als das Einleiten von Wasserstoff in die am Rückflußkühler siedende, mit Platinschwarz versetzte, ätherische Lösung des Phenanthrens eine sehr erwünschte neue Methode zur Darstellung des 9.10-Dihydrophenanthrens bildet. Sie übertrifft an Einfachheit und Bequemlichkeit auch noch die Methode von Sabatier und Senderens und gestattet, das 9.10-Dihydrophenanthren mühelos in beliebigen Quantitäten herzustellen. Für die Gewinnung der übrigen Hydrophenanthrene kann, wie bereits erwähnt, diese Hydrierungsmethode nicht in Frage kommen.

5 g Phenanthren werden in 100 ccm Äther gelöst und die Lösung mit 3 g Platinschwarz versetzt. In die siedende Lösung wird ein lebhafter Strom von Wasserstoff geleitet und durch Aufsetzen eines Rückflußkühlers dafür gesorgt, daß der Äther nicht verdunstet. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel reißt der Gasstrom Ätherdampf mit, und es ist notwendig, daß man von Zeit zu Zeit Äther zufügt. Der Wasserstoff passiert zur Reinigung vor dem Eintreten in die Ätherlösung eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat-Lösung und dann 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Einleiten wird 6–8 Stunden lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit filtriert man das Platin ab, wäscht es mit Äther aus und dampft die Ätherlösung ein. Hierbei hinterbleibt das 9.10-Dihydrophenanthren als weiße Krystallmasse, die bei 93–95° schmilzt, also schon sehr rein ist. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Wir erhielten so die Verbindung in weißen, glänzenden Blättern; sie schmolz bei 94–95°, destillierte bei 312–314° (740 mm Druck), wies also ganz die Eigenschaften auf, wie sie von J. Schmidt und Mezger (*loc. cit.*) angegeben wurden.

0.1324 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.29, H 6.71.

Gef. » 93.02, » 6.61.

Das so erhaltene 9.10-Dihydrophenanthren wurde noch weiter charakterisiert durch Herstellung des Pikrats, das in rotgelben Nadeln vom Schmp. 136–137° krystallisierte.

Die eben geschilderte Reduktion des Phenanthrens kann nicht nur bei der Siedetemperatur des Äthers, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden, nimmt dann aber längere Zeit (bei 5 g Phenanthren ca. 2 Tage) in Anspruch.