

Teil des Alkohols abdestilliert. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in orangegelben Kryställchen ab, die zunächst bei 268° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir es in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 269°.

0.1367 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{19}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.50.

Beim Erhitzen des 9,9-Dichlorfluorens mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wurde ein Hydrazon erhalten, das mit dem eben beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmte.

280. Julius Schmidt und Otto Spoun: Über die Bromierung und Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens.

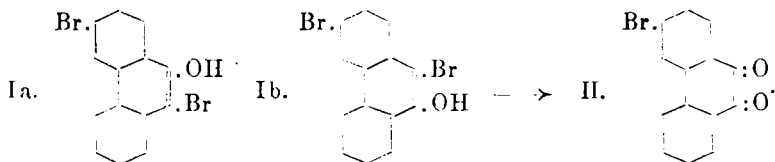
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXVIII. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Das 9-Oxyphenanthren ist durch die Untersuchungen von J. Schmidt und Lump²⁾, welche es vom 9,9-Dichlorphenanthron aus darzustellen gelehrt haben, eine verhältnismäßig gut zugängliche Verbindung geworden.

Wir haben uns deshalb der näheren Untersuchung zugewandt und zunächst sein Verhalten bei der Bromierung und Nitrierung studiert.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Schwefelkohlenstofflösung des 9-Oxyphenanthrens entsteht ein Dibrom-9-oxyphenanthren. Es enthält ein Bromatom in 3-Stellung des Kerns, das andere in der Brücke, so daß ihm die Formel Ia oder Ib zukommt. Der Beweis hierfür liegt darin, daß die Substanz bei der Oxydation mit Chromsäure 3-Brom-phenanthrenchinon von der Formel II liefert.



Dieses 3-Bromphenanthrenchinon wurde zuerst von Schmidt und Ladner³⁾ dargestellt, und seine Konstitution ist mit Sicherheit bewiesen. Zwischen den Formeln Ia und Ib konnte vorerst nicht

¹⁾ Die XXVII. Mitteilung findet sich diese Berichte **43**, 787 [1910].

²⁾ J. Schmidt und H. Lump, diese Berichte **41**, 4215 [1908].

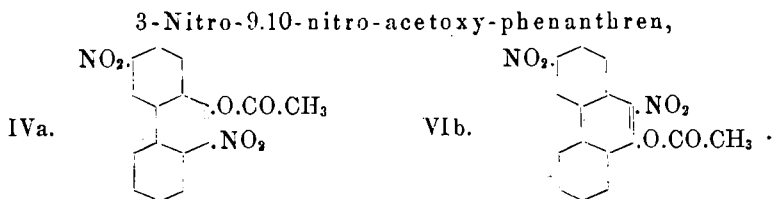
³⁾ Diese Berichte **37**, 3571 [1904].

entschieden werden, und wir bezeichnen die Verbindung deshalb als 3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren. Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn zur Bromierung an Stelle von 9-Oxyphenanthren dessen Acetylderivat, das 9-Acetoxy-phenanthren, benutzt wird.

Die Verwendung dieser Verbindung für die Bromierung ist bequemer als die des 9-Oxyphenanthrens, so daß man sie als Ausgangsmaterial benutzt, wenn es sich um die Darstellung des 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthrens handelt. Daß das 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren noch die Hydroxylgruppe des 10-Oxyphenanthrens enthält, ließ sich leicht durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid nachweisen. Es wird dann der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch den Acetylrest ersetzt und man erhält das 3-Brom-9.10-brom-acetoxy-phenanthren.

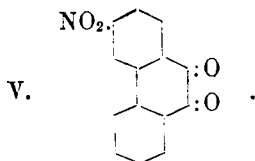
Die Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens bereitet einige Schwierigkeiten. In erster Linie ist es notwendig, die Hydroxylgruppe durch Acetylierung zu schützen, aber auch dann wirkt die Salpetersäure noch oxydierend, so daß Phenanthrenchinon oder dessen Nitroderivate entstehen, wenn nicht bestimmte Vorsichtsmaßregeln angewendet werden, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind. Beobachtet man diese, so treten zwei Nitrogruppen in das 9-Acetoxyphenanthren ein, und zwar in die gleichen Stellungen, die, wie vorstehend angeführt wurde, auch das Brom aufsucht.

Man gelangt zu einer Dinitroverbindung, welche eine Nitrogruppe in der Stellung 3, die andere in der Brücke enthält, so daß ihr die Formel IV.a oder IV.b zukommt. Wir bezeichnen sie als



Der Konstitutionsbeweis konnte in ähnlicher Weise wie bei der Bromverbindung geführt werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt nämlich die Verbindung das 3-Nitro-phenanthrenchinon von der Formel V.



Dieses ist zuerst von J. Schmidt und Kämpf¹⁾, dann von J. Schmidt und Söll²⁾ studiert worden, und wir konnten es nach den in diesen Abhandlungen enthaltenen Angaben identifizieren.

Aus den eben angeführten Tatsachen ergibt sich, daß die Hydroxyl- bzw. Acetylgruppe im 9-Oxyphenanthren und dessen Acetyl-derivat bei der Bromierung und Nitrierung ganz den gleichen Einfluß ausübt, d. h. es treten sogleich 2 Substituenten, nämlich zwei Bromatome oder zwei Nitrogruppen, in den Phenanthrenkern ein, und zwar wird einer in die Brücke, der andere in die 3-Stellung dirigiert. Geht man vom Phenanthren selbst aus, so liegen, wie frühere Untersuchungen gelehrt haben, die Verhältnisse etwas anders. Es wird hier zunächst die Brücke besetzt, dann aber gehen weitere Substituenten nicht in die 3-Stellung, sondern zunächst in die 2- oder 2.7-Stellung des Phenanthrens.

Experimentelles.

Bromierung von 9-Oxyphenanthren.

Die Bromierung wurde in Schwefelkohlenstofflösung folgendermaßen durchgeführt:

Die Lösung von 5 g 9-Oxyphenanthren in 500 ccm Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 4.13 g Brom (2 Atome) versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhörte. Das war nach ca. 3–4 Stunden der Fall.

Die erkaltete Lösung wurde zur Entfernung von etwas unverbrauchtem Brom mit schwelliger Säure geschüttelt und dann auf 100 ccm eingeeengt.

Aus der eingeeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten ca. 5 g 3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren vom Schmp. 135° ab.

Der gleiche Bromierungsversuch wurde mit dem 9-Oxyphenanthren auch in Tetrachlorkohlenstofflösung durchgeführt. Man erhält in diesem Fall ein weit weniger reines Reaktionsprodukt, so daß es besser ist, die Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung vorzunehmen.

Bromierung des 9-Acetoxyphenanthrens.

Das 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren wird leichter und glatter erhalten, wenn man bei seiner Darstellung nicht vom 9-Oxyphenanthren, sondern vom 9-Acetoxyphenanthren ausgeht.

Das 9-Acetoxyphenanthren, welches schon seit längerer Zeit bekannt ist, verharzt leicht, so daß seine Darstellung Schwierigkeiten bereiten kann. Wir haben es in folgender Weise gewonnen.

5 g 9-Oxyphenanthren wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 1–2 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf fügt man der Flüssigkeit zur Zer-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3117 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 3679 [1908].

störung des überschüssigen Essigsäureanhydrids ca. 100 cem Alkohol zu und kocht wiederum 1 Stunde lang rückfließend. Der größte Teil des entstandenen Essigsäureäthylesters wird abdestilliert und der Rest desselben durch längeres Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterbleibt ein rötlichgelbes Öl, das beim Stehen im Vakuumexsiccator allmählich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Verreiben desselben mit wenig Alkohol werden harzige Produkte entfernt.

Das so erhaltene 9-Acetoxy-phenanthren schmilzt bei 77° und kann sogleich für die Bromierung verwendet werden.

Da es in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist, so ist für die Bromierung weit weniger von diesem Lösungsmittel erforderlich als bei der Verwendung von 9-Oxyphenanthren.

Die Lösung von 5 g 9-Acetoxyphenanthren in 25 cem Schwefelkohlenstoff wird mit 3.4 g Brom (2 Atome) versetzt, wobei sogleich unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff und Erwärmen der Flüssigkeit eine heftige Reaktion einsetzt. Sie ist nach wenigen Minuten beendet, und die Flüssigkeit erstarrt alsdann beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Man filtriert an der Saugpumpe und wäscht die Krystalle mit kaltem Eisessig.

Sie schmelzen wie das aus 9-Oxyphenanthren dargestellte Produkt bei 135° und stimmen mit ihm auch in allen übrigen Eigenschaften überein. Ausbeute ca. 5 g.

0.2005 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.2475 g Sbst. gaben nach dem Verglühen mit Kalk 0.2635 g AgBr.

C₁₄H₈OBr₂. Ber. C 47.73, H 2.27, Br 45.45.
Gef. » 47.60, » 2.48, » 45.31.

3-Brom-9.10-brom-acetoxy-phenanthren.

1 g der eben beschriebenen Substanz kochten wir mit 20 cem Essigsäureanhydrid 1½ Stdn. am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Acetylderivat in weißen Kryställchen aus. Sie schmelzen bei 173—177° und wurden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Nadelchen, die scharf bei 177° schmelzen.

0.1403 g Sbst.: 0.2513 g CO₂, 0.0345 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₂Br₂. Ber. C 48.73, H 2.54.
Gef. » 48.85, » 2.75.

Oxydation von 3-Brom-9.10-brom-oxy-phenanthren zu 3-Brom-phenanthrenchinon.

Die Oxydation wurde mit Chromsäure zu Eisessiglösung durchgeführt.

3 g 3-Brom-9.10-bromoxyphenanthren werden in 50 cem Eisessig gelöst und die Lösung unter Erhitzen am Rückflußkühler allmählich mit 9 g reiner

Chromsäure, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Es tritt lebhafte Reaktion und Abspaltung von Brom ein.

Nachdem diese beendet ist, wird die erkaltete Eisessiglösung in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Man erhält gelbe Kryställchen, die zunächst bei ca. 260° schmelzen. Aus Eisessig bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in gelben Nadeln vom scharfen Schmp. 268°. Sie stimmt in diesem Schmelzpunkt, sowie in allen übrigen Eigenschaften mit dem 3-Bromphenanthrenchinon überein.

3-Brom-phenanthrophenazin, nach den Angaben von J. Schmidt und Ladner dargestellt, zeigte den von diesen Autoren angegebenen Schmp. 249°.

0.1998 g Sbst.: 15 ccm N (29°, 744 mm).

$C_{20}H_{11}BrN_2$. Ber. N 7.81. Gef. N 8.03.

Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens.

Wenn die Nitrierung des 9-Oxyphenanthrens mit Erhaltung der Hydroxylgruppe gelingen soll, so muß sie unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden; anderenfalls tritt Oxydation ein, und man erhält Phenanthrenchinon oder Nitroderivate desselber. Am besten ist es, folgendermaßen zu verfahren.

4 g 9-Oxyphenanthren werden 1 Stde. lang mit 40 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt, das erkaltete Reaktionsgemisch wird ganz allmählich mit 20 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.35), die vorher in Kältemischung gekühlt war, versetzt. Während des Eintragens der Salpetersäure wird energisch gekühlt, dadurch daß man den Kolben, der die Reaktionsflüssigkeit enthält, in Eis-Kochsalz-Mischung einbettet. Auf keinen Fall darf die Temperatur in der Flüssigkeit auf über + 5° steigen. Um die Reaktion vollkommen zu Ende zu führen, läßt man die Masse ca. 12 Stdn. in Eis stehen. Alsdann gießt man in Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Beim Aufnehmen in heißem Alkohol bleiben geringe Mengen Harz ungelöst.

Aus der heißen, alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Produkt aus, das unscharf zwischen 120—130° schmilzt. Man krystallisiert so lange aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Auf diese Weise erhält man das 3-Nitro-9.10-nitro-acetoxypheanthren als gelbes Pulver, das bei 137—138° schmilzt.

0.1936 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{16}H_{10}O_6N_2$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.66.

Oxydation von 3-Nitro-9.10-nitro-acetoxypheanthren zu 3-Nitro-phenanthrenchinon.

2 g der eben beschriebenen Substanz werden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, die am Rückflußkühler siedende Lösung wird allmählich mit der kon-

zentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Chromsäure versetzt. Es tritt lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von Stickoxyden. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so rote Krystalle, welche bei 279° schmelzen und sich auch durch alle übrigen Eigenschaften als 3-Nitro-phenanthrenchinon erwiesen.

Stuttgart, Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

281. Otto Hauser und Fritz Wirth: Zur Frage der sogenannten Euxenerde.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Vor einiger Zeit nahmen wir an dieser Stelle¹⁾ Gelegenheit, die Frage des Vorkommens von Zirkonium in den Mineralien der Euxenit-Polykrasreihe zu behandeln, und berührten dabei auch die problematische Euxenerde²⁾ mit dem Resultat, daß weder für das Vorkommen von Zirkonerde in den oben erwähnten Mineralien, noch für die Existenz eines diese begleitenden, neuen Elementes sich ausreichende Anzeichen finden lassen.

Die frühere Literatur weist nun vielfache Versuche auf, die zum Ziele hatten, die Uneinheitlichkeit der Zirkonerde darzutun. Sofern diese Versuche Charakteristiken für neue Elemente und Methoden zu ihrer Abscheidung aufstellten, können sie ausnahmslos als widerlegt gelten³⁾. Für den Kern der Frage, ob die Zirkonerde wirklich einheitlich ist, haben diese Widerlegungen jedoch wenig Bedeutung, da sie mit ganz beschränkten, experimentellen Mitteln und ungenügenden Methoden ausgearbeitet wurden, vor allem ohne Zuhilfenahme der Spektralanalyse.

Als Ausgangsmaterial diente bei diesen älteren Arbeiten fast stets der Zirkon, $ZrO \cdot SiO_2$. Auch für die technische Darstellung wurde dieses Mineral bis vor kurzem ausschließlich benutzt⁴⁾. Die analytischen Abscheidungsmethoden für Zirkonerde sind ziemlich rohe Operationen und gewährleisten in keiner Weise eine Einheitlichkeit des erlangten Materials.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4443 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1064 [1901].

³⁾ Berlin, Journ. f. prakt. Chem. [1] 58, 145; Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [1] 97, 321; Marignac, Ann. chim. phys. [3] 60, 257; Sorby, Proc. R. Soc., London, 17, 511; Forbes, Chem. News 19, 277.

⁴⁾ Jetzt benutzt man auch zur Herstellung der technischen Zirkonsalze vielfach die brasilianische natürliche Zirkonerde.