

aber hinzu, daß außerdem noch ein Harz und ein farbloser Stoff gebildet werden, der weder Fluoren noch Fluorenalkohol ist. Die Reaktion wird zurzeit eingehend studiert.

Eine sehr glatte Umlagerung des roten in das gelbe Keton wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure herbeigeführt. Man fügt zu der schwefelsauren Lösung von B unter Kühlung Wasser hinzu, krystallisiert den gebildeten orangen Niederschlag aus Alkohol um und erhält die langen gelben Nadeln von A. Durch andere starke Säuren, Trichlor- und Monochloressigsäure erfolgt keine Umlagerung. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das rote Keton sulfuriert.

Die Lichtabsorptionen im ultravioletten Strahlengebiet wurden in der B. 44, 963 [1911] angegebenen Weise bestimmt. Für die Messungen im sichtbaren Spektrum wurde ein Gitterspektrograph von Penrose-London benutzt unter Verwendung von Spektralplatten (Wratten und Wainwright). Lichtquelle Nernst-Lampe. Belichtungszeit 30 Sekunden.

## 195. Julius Schmidt und Eugen Heinle: Über Nitro- und Amino-phenanthrene.

[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXXI.<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Bereits vor längerer Zeit hat G. A. Schmidt<sup>2)</sup> durch Nitrieren von Phenanthren mit einem großen Überschuß von rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Nitroverbindungen erhalten, aus dem man nach seiner Angabe drei Nitro-phenanthrene isolieren konnte. Er unterschied dieselben als

- $\alpha$ -Nitro-phenanthren vom Schmp. 73—75°,
- $\beta$ -Nitro-phenanthren vom Schmp. 126—127°,
- $\gamma$ -Nitro-phenanthren vom Schmp. 170—171°.

Alle drei Verbindungen liefern nach Angabe von G. A. Schmidt bei der Oxydation die entsprechenden Nitro-phenanthrenchinone;

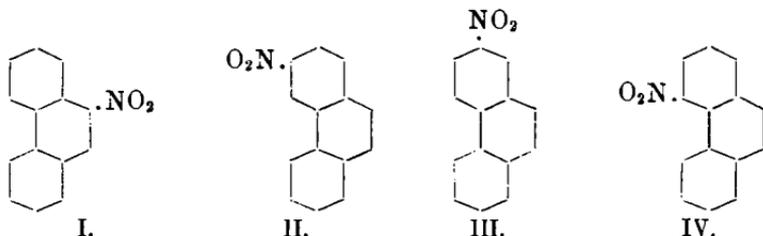
<sup>1)</sup> Die 30 früheren Mitteilungen finden sich B. 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902]; 36, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; 37, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; 38, 3733, 3737 [1905]; 39, 3891 [1906]; 40, 2454, 4240, 4560 [1907]; 41, 3679, 3696, 4215 [1908]; 43, 423, 787, 1802 [1909]; 44, 276, 740 [1910].

<sup>2)</sup> G. A. Schmidt, B. 12, 1153 [1879].

demzufolge konnte keiner der drei Körper die Nitrogruppe in der Brücke des Phenanthrens enthalten.

Nachdem alsdann die Untersuchungen über Nitro-phenanthrene 20 Jahre geruht hatten, wurden sie von J. Schmidt<sup>1)</sup> wieder aufgenommen. Zunächst erhielt er das reine 9-Nitro-phenanthren (I) auf einem merkwürdigen Wege. Er gelangte durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren zum Bis-mononitro-dihydrophenanthren-oxyd, das sich durch Behandeln mit Natriummethylat in 9-Nitro-phenanthren vom Schmp. 116—117° überführen ließ.

Letzteres wurde von J. Schmidt und M. Strobel näher studiert. Da die Gewinnung des 9-Nitro-phenanthrens auf dem ange deuteten Wege mit umständlichen Operationen verknüpft ist, suchten sie auf einfachere Art zu demselben zu gelangen<sup>2)</sup>. Dieses Ziel wurde erreicht durch Nitrierung von Phenanthren in Eisessiglösung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.



J. Schmidt hat dann weiter das 3-Nitro-phenanthren (II) vom Schmp. 170—171° dargestellt durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1.56 auf Phenanthren bei Winterkälte. Er konnte mit Sicherheit die 3-Stellung der Nitrogruppe ermitteln und die Identität dieser Verbindung mit dem  $\gamma$ -Nitro-phenanthren von G. A. Schmidt beweisen<sup>3)</sup>.

Die Kenntnisse über die Amino-phenanthrene ergaben sich aus denen über die Nitro-phenanthrene. J. Schmidt hat durch Reduktion von 9-Nitro-phenanthren ein 9-Amino-phenanthren erhalten, welches wechselnde Schmelzpunkte zeigte. Er konnte weiter durch Reduktion von 3-Nitro-phenanthren in geringen Mengen 3-Amino-phenanthren vom Schmp. 85.5° gewinnen. Außerdem gelangte A. Werner<sup>4)</sup> von der Phenanthren-2-sulfosäure aus zum 2-Amino-phenanthren.

Das Gleiche gelang ihm auch beim 3-Amino-phenanthren. Er erhielt dasselbe in einer  $\alpha$ -Modifikation vom Schmp. 143° und einer

<sup>1)</sup> B. **33**, 3251 [1900].    <sup>2)</sup> B. **36**, 2508 [1903].    <sup>3)</sup> B. **34**, 3531 [1901].

<sup>4)</sup> A. Werner und Kunz, B. **34**, 2524 [1901]; A. **321**, 312 [1902].

$\beta$ -Modifikation vom Schmp. 87.5°, auf die wir unten näher zurückkommen werden.

Hiermit ist der Stand der Kenntnisse über die Nitro- und Amino-phenanthrene, wie er zu Beginn der vorliegenden Arbeit war, in kurzem dargelegt.

Es gelang uns nun, die Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Phenanthren so zu leiten, daß die harzigen unangenehmen Produkte, wie sie J. Schmidt und M. Strobel als Hauptreaktionsprodukte erhalten haben, in geringeren Mengen auftreten. Von den festen Nitro-phenanthrenen, welche wir so isolieren konnten, liegt in weitaus größter Menge das 9-Nitrophenanthren vor.

Neben diesem tritt in geringen Mengen das 3-Nitrophenanthren auf, und schließlich konnten wir noch zwei strukturisomere Nitrophenanthrene isolieren, die bisher noch nicht bekannt waren, nämlich das 2-Nitrophenanthren (III) und das 4-Nitrophenanthren (IV). Dahingegen war es trotz eifrigen Suchens nicht möglich, auch nur Spuren des noch fehlenden fünften isomeren Mononitrophenanthrens, des 1-Nitrophenanthrens, zu erhalten.

Die Trennung der nunmehr bekannten 4-isomeren Mononitrophenanthrene war außerordentlich mühsam und zeitraubend, da sie sich nur mit Hilfe von fraktionierter Krystallisation aus Alkohol durchführen ließ. Da die Löslichkeitsunterschiede der Isomeren in diesem Lösungsmittel nicht groß sind, so muß die Krystallisation häufig wiederholt werden, bis man schließlich die einzelnen Präparate in einigermaßen reinem Zustande vor sich hat. Der Konstitutionsbeweis für das 2-Nitrophenanthren ließ sich dadurch erbringen, daß es durch Oxydation in das bereits bekannte, von Schmidt und Austin<sup>1)</sup> näher untersuchte 2-Nitrophenanthrenchinon überging.

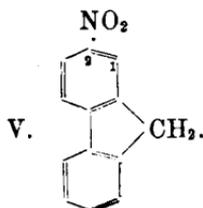
Ebenso folgte die Konstitution des 4-Nitrophenanthrens daraus, daß es bei der Oxydation 4-Nitrophenanthrenchinon lieferte, welches J. Schmidt und A. Kaempf<sup>2)</sup> zuerst dargestellt und näher charakterisiert haben.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Trennung der vier verschiedenen isomeren Nitrophenanthrene noch dadurch erschwert wird, daß zufolge des geringen Fluoren-Gehaltes, welchen auch das reinste Phenanthren aufweist, im Nitrierungsprodukt auch ein Mononitrofluoren enthalten ist. Es fällt bei der fraktionierten Krystallisation zunächst als hellgelbes Krystallpulver aus, das bei ca. 126° schmilzt,

<sup>1)</sup> B. 36, 3730 [1903].    <sup>2)</sup> B. 36, 3734 [1903].

und höchstwahrscheinlich war das Mononitro-phenanthren vom Schmp. 126°, welches G. A. Schmidt beschrieb (vergl. oben), nichts anderes als dieses Mononitro-fluoren. Wir haben es längere Zeit für das von uns eifrig gesuchte 1-Nitro-phenanthren gehalten, da die Analysenzahlen zwischen Nitro-phenanthren und Nitro-fluoren keine großen Unterschiede aufweisen. Erst als wir dieses vermeintliche 1-Nitro-phenanthren mit Chromsäure oxydierten, zeigte sich deutlich, daß hier kein Phenanthren-, sondern ein Fluorenderivat vorlag, denn das Oxydationsprodukt war leuchtend gelb und löste sich nicht in Natriumbisulfit, während Phenanthrenchinon und seine Nitroderivate alle orangegelb bis orangerot gefärbt sind und von Natriumbisulfit aufgelöst werden.

Durch weitere Untersuchungen konnten wir dann feststellen, daß beim häufigen Umkrystallisieren dieses vermeintlichen 1-Nitro-phenanthrens der Schmelzpunkt von 126° allmählich steigt und schließlich bei 150° konstant bleibt. So erwies sich die Substanz als das schon längere Zeit bekannte 2-Nitro-fluoren (V).



Es erscheint begreiflich, daß diese Verbindung bei der von uns durchgeführten Nitrierung isoliert werden kann, auch wenn das angewandte Phenanthren nur Zehntel Prozente von Fluoren enthält, da wir insgesamt 1200—1400 g Phenanthren nitrierten und schließlich das in sehr geringer Menge auftretende 2-Nitrofluoren aus sämtlichen Nitrierungen vereinigten, um es zu reinigen.

Die eben beschriebenen Mononitro-phenanthrene bildeten das Ausgangsmaterial für Studien über Amino-phenanthrene. Von den hierbei erhaltenen Ergebnissen führen wir in erster Linie an, daß es uns gelungen ist, das 9-Amino-phenanthren mit aller Sicherheit in 2 isomeren Formen zu fassen, nämlich in einer solchen vom Schmp. 137—138° und in einer zweiten vom Schmp. 104°. Wir nennen die erstere  $\alpha$ -Verbindung, die letztere  $\beta$ -Verbindung.

Schon J. Schmidt und M. Strobel fanden Anzeichen dafür, daß das 9-Aminophenanthren in 2 isomeren Formen auftreten könne, haben aber diese Erscheinung nicht eingehend studiert<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Man vergl. B. 36, 2510 Fußnote 4 [1903].

Wir haben uns nun dem Studium derselben aufs neue zugewandt, da A. Werner und Kunz vom 3-Aminophenanthren 2 Modifikationen isoliert haben, und da ferner J. Schmidt und Stützel<sup>1)</sup> beim 9-Aminofluoren zwei isomere Formen aufgefunden haben.

Die beiden isomeren Formen des 9-Aminophenanthrens entstehen neben einander bei der Reduktion des reinen 9-Nitrophenanthrens vom Schmp. 116—117°, und zwar entsteht die hoch schmelzende Verbindung stets in vorwiegender, die niedrig schmelzende Verbindung in untergeordneter Menge. Am besten wird die Reduktion, wenn es sich um die Isolierung dieser beiden isomeren Formen handelt, mit Zinkstaub und methylalkoholischem Ammoniak durchgeführt, wie sie zuerst von P. C. Austin beschrieben wurde<sup>2)</sup>.

Ähnlich wie beim 3-Aminophenanthren gelingt auch hier die einseitige Umwandlung einer Form in die andere mit Hilfe des Acetylderivats. Wenn man die niedrig schmelzende  $\beta$ -Verbindung mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so erhält man ein Acetylderivat und bei der Spaltung desselben mit Salzsäure in alkoholischer Lösung resultiert nicht die  $\beta$ -Verbindung, von der ausgegangen wurde, sondern die hoch schmelzende  $\alpha$ -Verbindung.

Beide Isomeren liefern bei chemischen Umsetzungen die gleichen Derivate, und es zeigte sich ein Unterschied nur in einem einzigen Fall, nämlich bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat in absolut-ätherischer Lösung. Hierbei reagiert die  $\alpha$ -Verbindung sehr rasch unter Abscheidung des schwer löslichen Phenanthryl-phenyl-harnstoffes, während die  $\beta$ -Modifikation weit langsamer das gleiche Derivat liefert. Denselben Unterschied haben J. Schmidt und Stützel bei den beiden isomeren 9-Aminofluorenen konstatieren können, wie überhaupt die dort auftretende Erscheinung Schritt für Schritt an die hier geschilderte erinnert. Es ist schwer zu sagen, welcher Art diese Isomerieerscheinung ist.

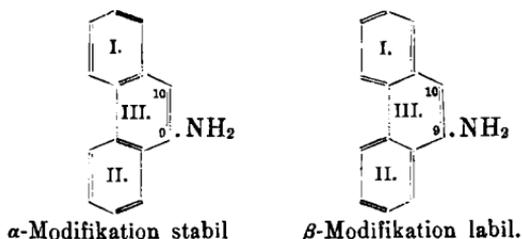
Am nächstliegenden wäre es, an eine Art physikalischer Isomerie zu denken, wie sie seit langem beim Benzophenon bekannt ist. Wir glauben, daß diese Annahme nicht zutreffend ist, da die Erscheinung zu regelmäßig bei Aminen mehrkerniger Verbindungen auftritt. Man kennt jetzt drei derartige Fälle, nämlich beim 9-Aminofluoren, beim 3-Aminophenanthren und beim 9-Aminophenanthren.

Vielleicht handelt es sich in allen diesen Fällen um eine ganz besonders feine Art von Strukturisomerie, die für das 9-Aminophen-

<sup>1)</sup> B. 41, 1243 [1908].

<sup>2)</sup> P. C. Austin, Soc. 93, 1760 [1908].

anthren durch die nachfolgenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden könnte:



Es erscheint hiernach verständlich, daß die  $\alpha$ -Modifikation stabil ist und die  $\beta$ -Modifikation labil, denn die erstere enthält, wie ein Blick auf die Formel lehrt, drei echte Benzolkerne mit je 3 Doppelbindungen, ist also eine echt aromatische Substanz. Die Formel für die  $\beta$ -Verbindung dahingegen weist zwei echte Benzolkerne auf, während der Benzolkern III nur eine Doppelbindung enthält, also als ein partiell hydrierter erscheint. Die  $\beta$ -Verbindung wäre hiernach nicht als echt aromatische, sondern als partiell hydrierte Verbindung aufzufassen, und es ist bekannt, daß derartige Substanzen eine ausgesprochene Neigung zeigen, in die echt aromatischen überzugehen. Die auffallendsten Beispiele hierfür wurden bei der Untersuchung der Chinole von Bamberger, von Zincke und anderen erhalten und hier gibt diese Neigung zu den merkwürdigsten Wanderungen und Sprüngen von Seitenketten Veranlassung. Es würde also hiernach als selbstverständlich erscheinen, daß die  $\beta$ -Modifikation leicht in die  $\alpha$ -Modifikation übergeht.

Die hier ausgesprochene Annahme soll nur ein Versuch zur Erklärung dieser auffallenden Isomerie sein. Daß es wichtig wäre, diese Annahme insbesondere durch den Nachweis anderer ähnlicher Isomeriefälle zu stützen, leuchtet ein, wenn man sich daran erinnert, welche große Bedeutung für die Kekulé'sche Benzoltheorie in dem sicheren Nachweis einer derartigen Isomerieerscheinung liegen würde.

Aus dem 4-Nitrophenanthren erhielten wir durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure das bisher unbekannte 4-Amino-phenanthren. Diese Reduktionsmethode, die im Eintragen von Zinn in die salzsaure Suspension der Nitroverbindung besteht, hat sich übrigens nicht nur beim 4-Nitro-, sondern auch beim 9-Nitrophenanthren gut bewährt.

Das 4-Amino-phenanthren schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 104–105°, und wir haben bei ihm eine ähnliche Isomerieerscheinung wie beim 9-Aminophenanthren nicht beobachten können.

Von den Salzen und Derivaten, die wir von dem 4-Aminophenanthren darstellten, eignet sich zu dessen Charakterisierung, ähnlich wie beim 9-Aminophenanthren, am besten das Monobenzoylderivat. Man erhält es bequem nach der Methode von Schotten-Baumann. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt scharf bei  $224^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit.

### Experimentelles.

#### Über die Nitrophenanthrene.

Darstellung von 9-, von 2-, 3- und 4-Mononitrophenanthren durch Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Phenanthren.

80 g reines Phenanthren werden in einem Kolben von 1 l Inhalt in 160 ccm heißem Eisessig gelöst. In die am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmte Lösung wird durch einen Tropftrichter allmählich ein Gemisch von 120 ccm Essigsäureanhydrid und 60 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.45 eingetragen. Es tritt hierbei lebhaftere Reaktion ein, so daß die Flüssigkeit weiter siedet, wenn sie nur schwach auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nachdem das Eintragen von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure beendet ist, also etwa nach 1—2 Stunden, erwärmt man die Flüssigkeit noch so lange auf dem Wasserbade, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen.

Hierauf wird sie in ca. 2 l Wasser eingegossen. Dabei entsteht neben einer gelben Suspension ein harziger, gelbroter Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man läßt nun 12 Stunden stehen, befreit den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen und wäscht ihn durch wiederholtes Durchrühren mit Wasser aus. Nachdem auf diese Weise die Hauptmenge von Salpetersäure und Essigsäure entfernt ist, bringt man die Harze in einen geräumigen Kochkolben von 3 l Inhalt, in dem man sie mit heißem Alkohol überspült. Die harzige Masse wird hierauf mit 1—2 l Alkohol 3 Stunden lang am Rückflußkühler ausgekocht, die alkoholische Lösung läßt man im Kolben erkalten und in demselben Gefäß 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierbei scheiden sich die Harze ab, welche beim Kochen mit Alkohol in Lösung gegangen sind. Die dunkelrote alkoholische Lösung wird dann von dem Harze abgegossen und das letztere noch 4—5-mal in der gleichen Weise mit einem Liter Alkohol ausgekocht.

Man läßt die so erhaltenen alkoholischen Lösungen in mehreren Bechergläsern 2 Tage stehen und reibt häufig mit einem Glasstab. Dabei scheidet sich die Hauptmenge der festen Nitrophenanthrene, die sehr langsam krystallisieren, in gelben, farnkrautartigen Gebilden ab. Man sammelt sie durch Filtration, vereinigt die Mutterlaugen und engt letztere auf die Hälfte ein. Die eingeeengte Lösung bleibt wieder einige Tage stehen, wobei man auf neue eine Krystallisation erhält. Die Mutterlange von dieser wird wieder auf die Hälfte eingeeengt, längere Zeit stehen gelassen, wobei man noch eine

dritte Krystallisation erhalten kann. Engt man auch die Mutterlauge hiervon noch ein, so wird allerdings noch eine geringe Menge von Krystallen erhalten, die aber so sehr mit Harzen durchsetzt ist, daß ihre Gewinnung nicht mehr lohnt.

Man vereinigt die auf diese Weise erhaltenen Nitrophenanthrene nach ihren annähernden Schmelzpunkten und erhält in der Hauptsache Rohprodukte, deren Schmelzpunkte zwischen 90—100° und 75—85° liegen.

Es wurden so 320 g Phenanthren in Portionen von je 80 g verarbeitet und insgesamt ca. 200 g des Gemisches an Mononitrophenanthrenen erhalten. Das entspricht einer Rohausbeute an Mononitrophenanthrenen von etwa 60% der Theorie.

Diese Rohprodukte werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in die verschiedenen Mononitrophenanthrene zerlegt. Es ist das eine sehr langwierige und mühsame Operation.

Die fraktionierte Krystallisation geschieht folgendermaßen:

Man nimmt 40 g des Rohproduktes vom Schmp. 90—100° auf einmal in Arbeit und löst dasselbe in 2 l heißem Alkohol. Nach dem Erkalten trübt sich die Lösung, und es scheiden sich an der Gefäßwand noch Tröpfchen von vorhandenen Harzen ab, von welchen abgessen wird. Bei häufigem Reiben mit dem Glasstabe scheiden sich innerhalb 10—12 Stunden gelbe, farnkrautartige Gebilde ab, welche durch Filtration gesammelt und bei 70° getrocknet werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 104—108°. Aus der eingeeengten Mutterlauge hiervon erhält man Produkte vom Schmp. 95° und 80—82°. Es zeigt sich beim Umkrystallisieren, daß der Schmelzpunkt des einen Produktes immer um einige Grade steigt, der des andern um einige Grade fällt, je näher man an den Reinheitsgrad der Nitrophenanthrene gelangt.

Auf dieselbe Weise wird das Rohprodukt vom Schmp. 75—85° der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die Krystallisationen von annähernd gleichen Schmelzpunkten werden auch hier wieder vereinigt und von neuem der Krystallisation so lange unterworfen, bis der Schmelzpunkt möglichst konstant bleibt. Zum Schlusse resultiert in überwiegender Menge ein Nitrophenanthren vom Schmp. 108—110°, also vorherrschend 9-Nitrophenanthren, dann zu annähernd gleichen Teilen 2-Nitrophenanthren vom Schmp. 99° und 4-Nitrophenanthren vom Schmp. 82°. Das 3-Nitrophenanthren vom Schmp. 169—170° erhält man neben dem 9-Nitrophenanthren.

Das 9-Nitrophenanthren kann noch aus der 10-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert werden, wobei man es sehr rein vom Schmp. 116—117° erhält. Die übrigen Nitrophenanthrene können wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht aus Eisessig umkrystallisiert werden.

Das Hauptreaktionsprodukt ist also das 9-Nitrophenanthren vom Schmp. 116—117°. Seine Menge beträgt ca. 60% von der gesamten Menge der rohen Nitrophenanthrene. Das 2- und 4-Nitrophenanthren entstehen in etwa der gleichen Menge von ca. 20% vom Gesamtgewicht des Rohprodukts. Die Menge des 3-Nitrophenanthrens ist sehr gering und beträgt etwa 2% vom Gewicht der rohen Nitrophenanthrene.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß diese verschiedenen Nitrophenanthrene, die schließlich isoliert werden konnten, nur jenen Grad von Reinheit aufweisen, den man bei einer derartigen Trennung von 4 verschiedenen Produkten mit Hilfe der fraktionierten Krystallisation erwarten kann.

Sehr rein erhält man, wie erwähnt, das 9-Nitrophenanthren und das 3-Nitrophenanthren vom Schmp. 169—170°, weil es von den Isomeren dasjenige ist, welches die geeignetste Löslichkeit aufweist, also schon aus sehr verdünnter Lösung krystallisiert.

Bei den übrigen Isomeren sind die Löslichkeitsunterschiede nicht so beträchtlich, so daß das eine, auch wenn man es sehr häufig aus Alkohol umkrystallisiert, immer mit geringen Mengen des andern vermennt bleibt. Wir haben also diese Verbindungen nur in annähernd reinem Zustand in Händen gehabt.

Die wichtigsten Eigenschaften der Mononitrophenanthrene sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Mononitro-phenanthrene.

Name	Aussehen	Schmp.	Löslichkeit in Alkohol	Pikrat
2-Nitro-Penanthren	gelb-weißlich	99°	sehr leicht l.	existiert nicht
3- » »	gelb	170—171°	weniger l.	
4- » »	rötlich-gelb	80—82°	sehr leicht l.	
9- » »	orange-gelb	116—117°	leicht l.	

### 2-Nitro-phenanthren vom Schmp. 99°.

Das 2-Nitro-phenanthren wird nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren in hellgelben, rosettenförmigen Krystallen, die bei 99° schmelzen, erhalten. Der scharfe Schmelzpunkt ist kein Zeichen dafür, daß die Verbindung absolut rein ist, vielmehr sind ihr geringe Mengen des 4-Nitrophenanthrens beigemischt, das sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit nicht beträchtlich vom 2-Nitrophenanthren unterscheidet. Diese Verunreinigung ist deutlich zu konstatieren bei der Oxydation des 2-Nitrophenanthrens zu Chinon, wie sie sogleich näher beschrieben wird.

0.2093 g Subst.: 0.5769 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O. — 0.2038 g Subst.: 11.0 ccm N (15°, 747 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 75.34, H 4.07, N 6.28.  
Gef. » 75.17, » 4.38, » 6.29.

Das 2-Nitrophenanthren ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essig, Äther, Benzol und liefert kein Pikrat.

Der Konstitutionsbeweis ließ sich durch Oxydation desselben zum 2-Nitro-phenanthrenchinon,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NO_2$ , erbringen.

Sie wurde folgendermaßen durchgeführt: 1 g des bei  $96^\circ$  schmelzenden Produkts wurde in heißem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Nitrophenanthrenchinon abfiltriert und ausgewaschen. Es bestand zur Hauptsache aus 2-Nitrophenanthrenchinon, enthielt aber auch geringe Mengen von 4-Nitrophenanthrenchinon. Beide Chinone zeigen im Schmelzpunkt und Löslichkeit so bedeutende Unterschiede, daß es keine Schwierigkeit macht, das 2-Nitrophenanthrenchinon rein zu erhalten. Man braucht das Rohprodukt nur aus Eisessig umzukristallisieren, so resultiert das 2-Nitrophenanthrenchinon, welches im Schmp.  $260^\circ$ , sowie in allen übrigen Eigenschaften mit dem 2-Nitrophenanthrenchinon, wie es von verschiedenen Autoren bereits beschrieben ist, vollkommen übereinstimmt.

#### 4-Nitro-phenanthren vom Schmp. $80-82^\circ$ .

Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die häufig zu Warzen und Drusen vereinigt sind, und schmilzt unter Erweichen von  $78^\circ$  ab bei  $80-82^\circ$  zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt ist wahrscheinlich deshalb kein scharfer, weil dem durch fraktionierte Krystallisation gewonnenen 4-Nitrophenanthren noch geringe Mengen 2-Nitrophenanthren beigemischt sind, von dem es eben durch weiteres Umkristallisieren nicht befreit werden kann, denn der Schmelzpunkt des Präparates bleibt der eben angegebene, auch wenn man es noch so häufig umkristallisiert.

0.2365 g Sbst.: 0.6450 g  $CO_2$ , 0.0942 g  $H_2O$ . — 0.2008 g Sbst.: 10.7 ccm N ( $16^\circ$ , 742 mm).

$C_{14}H_9NO_2$ . Ber. C 75.34, H 4.08, N 6.28.  
Gef. » 74.61, » 4.46, » 6.15.

Wahrscheinlich war das eingangs erwähnte  $\alpha$ -Nitrophenanthren vom Schmp.  $73-75^\circ$ , das G. A. Schmidt beschrieb, nichts anderes als 4-Nitrophenanthren.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leichter löslich, als das vorstehend beschriebene 2-Nitrophenanthren.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich das 4-Nitrophenanthren nicht.

Der Konstitutionsbeweis wurde ähnlich wie derjenige des 2-Nitrophenanthrens durch Oxydation der Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung erbracht. Dabei resultierte als Hauptprodukt das 4-Nitro-phenanthrenchinon neben sehr geringen Mengen des 2-Nitrophenanthrenchinons. Das erhaltene 4-Nitrophenanthrenchinon zeigte den Schmp.  $179-180^\circ$  und alle übrigen Eigenschaften, wie sie

J. Schmidt und A. Kaempf für das 4-Nitrophenanthrenchinon angegeben haben.

Auftreten von Nitro-fluoren unter den Nitrierungsprodukten  
des Phenanthrens.

Bei der Isolierung der Mononitro-phenanthrene erhielten wir als Zwischenfraktion in geringen Mengen 2-Nitrofluoren vom Schmp. 150°.

Dieser Befund erinnert an einen ähnlichen, welchen A. Werner und Ecker<sup>1)</sup> bei der Untersuchung von Bromprodukten des Phenanthrens gemacht haben.

0.1014 g Sbst.: 0.2732 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.2190 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 73.94, H 4.29, N 6.65.

Gef. » 73.48, » 4.27, » 6.72.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0.1 g der Verbindung in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Wir erhielten ein gelbes Pulver, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol im Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften mit dem 2-Nitrofluoren vom Schmp. 217° übereinstimmte.

Über 9- und 4-Amino-phenanthrene.

Reduktion von 9-Nitro-phenanthren mit Zinkstaub und Ammoniak in methylalkoholischer Lösung.

5 g reines 9-Nitrophenanthren vom Schmp. 116—117° werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 10—12 g in Methylalkohol fein aufgeschlämtem Zinkstaub allmählich versetzt. Unter Sieden am Rückflußkühler fügt man der Flüssigkeit 100 ccm methylalkoholisches Ammoniak in kurzen Abständen zu. Nach 10-stündigem Erwärmen wird vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat auf 50 ccm eingengt. Beim Erkalten der eingengten Lösung scheiden sich geringe Mengen schwarzer Reaktionsprodukte ab, von welchen man abfiltriert<sup>2)</sup>.

Das Filtrat wird nochmals auf die Hälfte eingengt. Nunmehr krystallisiert nach längerem Stehen das 9-Aminophenanthren in kugeligen Krystallwarzen aus. Aus der Mutterlauge hiervon wird der Rest an 9-Aminophenanthren mit rauchender Salzsäure als Chlorhydrat abgeschieden. Aus letzterem wird durch Verreiben mit Ammoniak die Base regeneriert.

Man erhält das 9-Aminophenanthren in einer Gesamtausbeute von 1.5 g. Das Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 125—135°. Übrigens haben wir beobachtet, daß bei zahlreichen Versuchen die Schmelzpunkte der Rohprodukte, auch wenn stets auf die gleiche Weise gearbeitet wurde, variieren. Wir erhielten Produkte, welche bei 115°, 118°, 125°, 132° und 140° schmolzen.

Die bei diesen Reduktionsversuchen erhaltenen rohen 9-Aminophenanthrene wurden vereinigt und der fraktionierten Krystallisation aus Äthylalkohol

<sup>1)</sup> A. Werner und Ecker, B. 37, 3026 [1904].

<sup>2)</sup> Sie wurden nicht näher untersucht.

unterworfen. Dabei schieden sie sich in die schwer lösliche Modifikation vom Schmp. 137—138° und in die leichter lösliche Modifikation vom Schmp. 104°. Die erstere entsteht in weitaus überwiegender Menge, die letztere in untergeordneter Menge.

1.  $\alpha$ -Verbindung vom Schmp. 137—138°.

0.1791 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 745 mm). — 0.4000 g Sbst. gaben in 33.8 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.280°.

$C_{14}H_{11}N$ . Ber. N 7.24, Mol.-Gew. 193.  
Gef. » 7.25, » 192.

2.  $\beta$ -Verbindung vom Schmp. 104°.

0.1590 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 735 mm). — 0.4210 g Sbst. gaben in 38.85 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.285°.

$C_{14}H_{11}N$ . Ber. N 7.24, Mol.-Gew. 193.  
Gef. » 7,10, » 193.

Die  $\alpha$ -Verbindung ist von J. Schmidt und M. Strobel (loc. cit.) durch zahlreiche Derivate charakterisiert worden.

Wir haben von der niedrigschmelzenden  $\beta$ -Modifikation zum Vergleich das Benzoylderivat und das Phenylisocyanat-Additionsprodukt hergestellt. Dabei wurde genau in derselben Weise verfahren, wie es J. Schmidt und M. Strobel bei der Herstellung der entsprechenden Derivate der  $\alpha$ -Verbindung getan haben.

Monobenzoylderivat der  $\beta$ -Modifikation des 9-Amino-phenanthrens schmilzt scharf bei 199° und stimmt auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem Monobenzoylderivat der  $\alpha$ -Modifikation vollkommen überein.

Symmetrischer 9-Phenanthryl-phenyl-harnstoff,  
 $C_{14}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$ .

Bei der Darstellung des symmetrischen 9-Phenanthryl-phenylharnstoffs der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation ergaben sich deutliche Unterschiede in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten. In zwei Kölbchen wurden je 0.3 g der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation, gelöst in 15 ccm absolutem Äther, mit je 0.184 g Phenylisocyanat vermischt.

In der Lösung der  $\alpha$ -Modifikation begann die Abscheidung des Additionsproduktes nach kurzer Zeit und war nach 2 Stunden nahezu beendet.

Aus der Lösung der  $\beta$ -Modifikation hatten sich dagegen nach 2 Stunden nur Spuren des Additionsproduktes ausgeschieden, und erst beim Stehen über Nacht war hier soviel entstanden, wie aus der  $\alpha$ -Modifikation nach 2 Stunden.

Die erhaltenen Additionsprodukte waren in beiden Fällen vollkommen identisch und schmolzen, unter Sintern von 260° ab, bei 290° unter Gasentwicklung.

Die aus der  $\beta$ -Modifikation erhaltene Substanz wurde analysiert.

0.1580 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{16}H_{21}N_2O$ . Ber. N 8.97. Gef. N 9.14.

### Umwandlung der $\beta$ -Modifikation in die $\alpha$ -Modifikation.

Die beiden verschieden schmelzenden Basen geben dasselbe Acetylderivat, das aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, bei 184° schmilzt und beim Verseifen nur die höher schmelzende Modifikation ( $\alpha$ -Modifikation vom Schmp. 137°) entstehen läßt. Es ist uns so gelungen, die  $\beta$ -Modifikation des 9-Aminophenanthrens vom Schmp. 104° in die  $\alpha$ -Form vom Schmp. 137° überzuführen, nicht aber umgekehrt.

Zu diesem Zwecke werden 0.5 g 9-Aminophenanthren vom Schmp. 104° in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 10 Minuten gekocht und die Lösung auf 1—2 ccm eingengt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Acetylderivat in braunen Krusten aus. Die alkoholische Lösung der Acetylverbindung wird am Rückflußkühler mit 10 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure gekocht, wobei nach einer halben Stunde die Spaltung beendet ist. Das Chlorhydrat scheidet sich schon beim Kochen aus der heißen Lösung in Krystallen ab. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, das Chlorhydrat in heißem Wasser gelöst und die Base aus der wäßrigen Lösung mit Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie schmilzt bei 135—136°, nach einmatigem Umkrystallisieren bei 137°.

### Reduktion des 9-Nitrophenanthrens mit Zinn und Salzsäure.

Wenn es sich darum handelt, das 9-Aminophenanthren für präparative Zwecke in größeren Mengen darzustellen, ist das eben geschilderte Reduktionsverfahren nicht zweckmäßig. Man reduziert dann das 9-Nitrophenanthren mit Zinn und konzentrierter Salzsäure in der nachstehend beschriebenen Weise.

Die Reduktion des 9-Nitrophenanthrens mit Zinnchlorür in Eisessiglösung wurde von J. Schmidt und Strobel<sup>1)</sup> ausgeführt, doch ist die Reduktion mit Zinn und Salzsäure noch zweckmäßiger.

20 g reines 9-Nitrophenanthren vom Schmp. 116—117° werden mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure fein verrieben, die Mischung wird in einem Kolben von 500 ccm Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt. Man gibt in kleinen Portionen die 4—5-fache Menge Zinngranalien allmählich zu. Nach 4—5 Tagen ist alles Nitrophenanthren in das Zinndoppelsalz des Amins verwandelt, welches sich in weißen bis braunen Flocken abscheidet. Hat man kein reines 9-Nitrophenanthren angewandt, so bilden sich zuerst schwarze, harzige Klumpen, welche nach dem Erkalten zu zerreiben sind, um von neuem der Reduktion unterworfen zu werden.

Das Zinndoppelsalz des Amins wird abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und in einer Reibschale mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak zerlegt. Dem Gemenge von Zinnhydroxyd und Amidophenanthren wird letzteres durch Extraktion mit 200 ccm Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung wird auf 50 ccm eingengt, worauf sich aus der erkalteten Lösung eventuell gebildete Harze und höher schmelzende Produkte abscheiden. Man gießt von ihnen ab und engt die Lösung nochmals ein. Aus der eingengten Lösung scheidet sich das 9-Aminophenanthren in braunen Drusen vom Schmp. 130—131° ab. Aus der Mutterlauge hiervon wird der Rest an 9-Aminophenanthren mit

<sup>1)</sup> B. 36, 2510 [1903].

rauchender Salzsäure als Chlorhydrat gefällt. Das Chlorhydrat wird abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und mit verdünntem, überschüssigem Ammoniak zerlegt. Die so erhaltene Base schmilzt zunächst bei 120—122°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134°.

Außer den von J. Schmidt und M. Strobel beschriebenen Derivaten des 9-Aminophenanthrens haben wir noch folgende hergestellt:

9-Amino-phenanthren-Pikrolonat,  $C_{14}H_{11}N$ ,  $C_{18}H_3N_4O_5$ . Man erhält es in grünen Flocken, wenn man die äquimolekularen, kalt gesättigten, alkoholischen Lösungen von Base und Pikrolonsäure zusammengibt, wobei das Pikrolonat sofort ausfällt. Es ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol als das entsprechende Pikrat und schmilzt unter Zersetzung bei 230—231°.

0.1198 g Subst.: 16.0 ccm N (13°, 739 mm).

$C_{24}H_{19}N_5O_5$ . Ber. N 15.32. Gef. N 15.42.

Perchlorat vom 9-Amino-phenanthren,  $C_{14}H_{11}N$ ,  $HClO_4$ . Wir konnten am 9-Amino-phenanthren feststellen, daß sich die Überchlorsäure auch in der Phenanthren-Reihe vorteilhaft zur Herstellung schwer löslicher Salze benutzen läßt. Das Perchlorat vom 9-Aminophenanthren erhält man, indem man die alkoholische Lösung des 9-Aminophenanthrens mit Überchlorsäurelösung versetzt; nach einiger Zeit scheiden sich graue Schüppchen des Perchlorats ab, das unter vorhergehendem Sintern bei 185° schmilzt.

0.1587 g Subst.: 6.6 ccm N (20°, 738 mm)

$C_{14}H_{12}NClO_4$ . Ber. N 4.77. Gef. N 4.72.

#### 4-Amino-phenanthren.

Zur Darstellung desselben wurde das 4-Nitrophenanthren vom Schmp. 80—81° mit Zinnchlorür in Eisessiglösung reduziert.

2 g 4-Nitrophenanthren werden in 40 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung wird in der Hitze mit 20 g Zinnchlorür, gelöst in 20 ccm konzentrierter Salzsäure, versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amins in gelblich-weißen Kristallen aus. Dasselbe wird abfiltriert und mit überschüssigem verdünntem Ammoniak fein verrieben. Dem Gemenge von Zinnhydroxyd und Amidophenanthren wird das letztere durch Extraktion mit 50 ccm Alkohol im Soxhlet'schen Extraktionsapparat entzogen. Die im durchfallenden Lichte rötliche, im auffallenden Lichte schwach blau gefärbte, alkoholische Lösung wird stark eingeeengt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Das sich ausscheidende Chlorhydrat wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Man erhält es auf diese Weise in langen Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Verreibt man das Chlorhydrat mit überschüssigem verdünntem Ammoniak, so erhält man das 4-Aminophenanthren als hellbraune Masse vom Schmp. 104—105°. Aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert schmilzt es scharf bei 105°. Wir lassen die Frage offen, ob dies der Schmelzpunkt des vollkommen reinen 4-Aminophenanthrens ist, da nach obigen Darlegungen das als Ausgangsmaterial dienende 4-Nitrophenanthren nicht völlig frei von 2-Nitrophenanthren war.

0.1044 g Sbst.: 0.3332 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1427 g Sbst.: 9.5 ccm N (22°, 716 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 87.05, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 87.04, « 5.88, » 7.25.

Das 4-Aminophenanthren löst sich spielend in kaltem Alkohol, Ather, Benzol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Ligroin, aus dem es in schwach grau gefärbten Drusen krystallisiert. Die Lösungen sind stark fluorescierend.

Beim Übergießen des Aminophenanthrens mit kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grüne Flüssigkeit, die beim Erwärmen schwarz, beim Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird.

Wie das 9-Aminophenanthren, läßt sich auch das 4-Aminophenanthren direkt erhalten durch Reduktion des 4-Nitrophenanthrens mit Zinn und Salzsäure.

#### Salze und Derivate des 4-Amino-phenanthrens.

Die Salze und Derivate des 4-Aminophenanthrens krystallisieren im allgemeinen sehr gut.

Das Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N, HCl, wird dargestellt, indem man die heiße, alkoholische Lösung der Base mit wäßriger, rauchender Salzsäure versetzt.

4-Amino-phenanthren-Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, erhält man durch Vermischen kalt gesättigter, alkoholischer Lösungen von Aminophenanthren und Pikrinsäure. Das Flüssigkeitsgemisch bleibt zunächst klar, erst beim längeren Stehen scheidet sich aus demselben das Pikrat in grünen, zu Krystallwarzen vereinigten Nadeln ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Pikrat unter Zersetzung bei 216°.

0.1612 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 737 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 13.27. Gef. N 13.24.

4-Amino-phenanthren-Pikrolonat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, entsteht analog dem Pikrat durch Vermischen äquimolekularer, kalt gesättigter, alkoholischer Lösungen von Aminophenanthren und Pikrolonsäure. Das Salz ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol als das Pikrat und scheidet sich nach kurzer Zeit in grünen Nadeln ab. Es schmilzt nach vorhergehender Gelbfärbung bei 195° und zersetzt sich etwa bei 232°.

0.1210 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 727 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 15.32. Gef. N 15.31.

Monobenzoyl-4-amino-phenanthren, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wird leicht nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt, indem man die ätherische Lösung des Aminophenanthrens mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung wird eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich dabei das Benzoylderivat in weißen, seideglänzenden Nadeln ab, die scharf bei 224° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.1126 g Sbst.: 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1840 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{21}H_{15}ON$ . Ber. C 84.85, H 5.08, N 4.72.  
Gef. » 84.68, » 4.76, » 4.85.

Das Benzoylderivat des 4-Aminophenanthrens eignet sich wegen der leichten Bildungsweise und des scharfen Schmelzpunktes sehr gut zu dessen Identifizierung.

Monoacetyl-4-amino-phenanthren,  $C_{14}H_9NH.COCH_3$ . Zur Darstellung desselben übergießt man das Aminophenanthren mit etwa der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, engt die Lösung stark ein und dampft sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen, abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Acetylverbindung auf diese Weise in weißen Krystallen, die scharf bei  $190^\circ$  schmelzen.

0.1650 g Subst.: 8.4 ccm N ( $15^\circ$ , 746 mm).

$C_{16}H_{13}ON$ . Ber. N 5.96. Gef. N 6.01.

*symm.* 4-Phenanthryl-phenyl-harnstoff,  $C_{14}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$ , wird erhalten, wenn man die Lösung des 4-Amidophenanthrens in absolutem Äther mit der berechneten Menge Phenylisocyanat vermischt. Nach einigen Stunden scheiden sich weiße Flocken ab. Der Harnstoff wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei  $219-220^\circ$ , wird dann fest und schmilzt zum zweiten Mal bei  $279-280^\circ$ .

0.1110 g Subst.: 8.9 ccm N ( $15^\circ$ , 739 mm).

$C_{21}H_{16}N_4O$ . Ber. N 8.97. Gef. N 9.27.

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

### 196. Angelo Knorr: Bemerkungen zu Hrn. M. M. Richters Abhandlung über »Die Konstitution chinhydronartiger Verbindungen«.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Vor einigen Monaten hat M. M. Richter<sup>1)</sup> sich in zusammenfassender Weise über die Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen geäußert und ist dabei zu Schlußfolgerungen gelangt, die mir einer erneuten kritischen Betrachtung bedürftig erscheinen.

Der Notwendigkeit, auf Grund der vorhandenen Analogien alle chinhydronartigen Verbindungen auch analog zu formulieren, sucht Richter dadurch Rechnung zu tragen, daß er diese Verbindungs-

<sup>1)</sup> B. 48, 3603 [1910].