

wurde außer einem aus Ameisensäure und Mercaptan bestehenden Vorlauf vom Sdp. 25—27° unter 32—24 mm Druck eine Hauptfraktion vom Sdp. 120 bis ca. 127° bei 18 mm gewonnen. Da die Analysen nicht befriedigten, so wurde in einem neuen Versuch Allylsulhydrat mit überschüssiger Ameisensäure 48 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, dann noch 12 Stunden bei 50—65°. Diese Temperatur war so gewählt, um die bei ca. 100° eintretende Zersetzung des Allylsulhydrats zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde nun ohne weiteres im Vakuum destilliert und die Hauptfraktion bei 19 mm Druck und 120—122° aufgefangen. Wie die Analyse ergab, ist die Zusammensetzung dieser Fraktion nicht weit von derjenigen des Triallyl-esters entfernt. Es gelang indessen bis jetzt noch nicht, vollkommen analysereinen Ester zu erhalten.

0.1802 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.1361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 51.65, H 6.94.

Gef. » 50.87, » 8.45.

Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und besaß charakteristischen Geruch.

**433. Julius Schmidt und Eberhard Sauer: Übergänge  
von der Phenanthrenchinon- zur Phenanthren-Reihe.  
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXXII<sup>1)</sup>.]**

(Eingegangen am 28. Oktober 1911.)

Im Verlauf der Untersuchungen in der Phenanthren-Reihe zeigte sich, daß für das Studium der Substitutionsreaktionen beim Phenanthrenchinon die Verhältnisse günstiger liegen als beim Phenanthren. Zunächst ist es bei weitem nicht so empfindlich, wie der Kohlenwasserstoff, zeigt also nicht dessen Neigung zum Verharzen. Auch fallen, da im Phenanthrenchinon die Brückendoppelbindung des Kohlenwasserstoffes nicht mehr vorhanden ist, die durch diese bedingten Additionsreaktionen fort. Da ferner die Isomeriemöglichkeiten im Vergleich mit denen, die der Kohlenwasserstoff bietet, geringer sind, ist die Anzahl der Produkte, welche bei einer Substitutionsreaktion entstehen, geringer, als wenn diese mit dem Kohlenwasserstoff ausgeführt wird. Man konnte deshalb erwarten, daß die Gewinnung der Phenanthren-Derivate wesentlich erleichtert sei, wenn man den Umweg über Phenanthrenchinon einschlägt und nach erfolgter Substitution die Phenanthrenchinon-Derivate wieder in Phenanthren-Derivate zurückverwandelt. Es liegen aber bisher keine Reaktionen vor, welche den Übergang von Phenanthrenchinon- in Phenanthren-Abkömmlinge in so glatter Weise ermöglichen, daß ihnen präparative

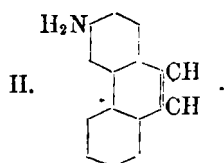
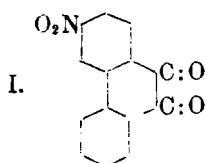
<sup>1)</sup> Mitteilungen 1—31 vergl. B. 44, 1488 [1911].

Bedeutung zukommt. Wir haben versucht, derartige Reaktionen auszuarbeiten und fassen die dabei erhaltenen Resultate folgendermaßen zusammen.

1. Es erschien das Nächstliegende, durch Reduktion von Phenanthrenchinon-Abkömmlingen den Übergang der Gruppe  $\text{CO:CO}$  in  $\text{CH:CH}$  zu bewirken, denn die längst bekannte Überführung des Phenanthrenchinons in Hydrophenanthrenchinon bedeutet ja schon eine Etappe auf diesem Weg.

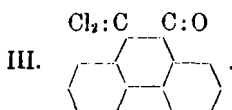
J. Schmidt und seine Mitarbeiter haben auch in mehreren Fällen Substitutionsprodukte des Phenanthrenchinons durch gelinde Reduktion in solche des Hydrophenanthrenchinons überführen können. So gehen 2,7- und 4,5-Dinitro-phenanthrenchinon sehr glatt in 2,7- und 4,5-Dinitro-phenanthrenhydrochinon über, wenn man auf ihre benzolische Lösung freies Phenylhydrazin einwirken läßt. Für die Gewinnung von Phenanthren-Abkömmlingen war damit wenig erreicht, weil diese Hydrophenanthrenchinone außerordentlich empfindlich sind und bei chemischen Eingriffen leicht wieder in die Phenanthrenchinon-Abkömmlinge übergehen. Auch Zinkstaub und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure führen bei ihrer Einwirkung auf Phenanthrenchinon-Abkömmlinge nicht zur Eliminierung des Sauerstoffes, sondern nur zur Bildung von Hydrophenanthrenchinon. Wir mußten also, um den Zweck zu erreichen, uns einem energischen Reduktionsverfahren zuwenden, und es erschien am geeignetsten das Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr.

Wir wählten für die Reduktionsversuche das 3-Nitro-phenanthrenchinon (I). Seine Wahl erschien auch deshalb zweckmäßig, weil für die Gewinnung des Morphols (3,4-Dioxy-phenanthrens) vor allem solche Phenanthrenderivate in Betracht kommen, welche einen Substituenten in 3- oder 4-Stellung enthalten. Tatsächlich konnten wir durch Erhitzen von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 2,0) und Phosphor im Einschlußrohr auf  $140^\circ$  zu 3-Amino-phenanthren (Formel II) vom Schmp.  $87^\circ$  gelangen, das bereits früher von J. Schmidt aus dem 3-Nitro-phenanthren und von A. Werner aus der Phenanthren-3-sulfosäure erhalten wurde.



Bei Ausdehnung der Versuche auf das 4-Nitro-phenanthrenchinon, das gegen alle Eingriffe empfindlicher ist als das 3-Nitro-phenanthrenchinon, zeigte sich, daß es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr leicht vollkommen zerstört wird, während beim Erhitzen im offenen Gefäß die Reduktion nur bis zum Amido-hydrophenanthrenchinon vorschreitet. Das Ergebnis der gesamten, in dieser Richtung angestellten Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß es in einem oder dem anderen Falle möglich ist, von einem Nitroderivat des Phenanthrenchinons durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr zum entsprechenden Amido-phenanthren zu gelangen, daß aber eine allgemein gültige und praktisch verwendbare Methode für die Gewinnung von Amido-phenanthrenen in diesem Reduktionsverfahren nicht vorliegt.

2. Wie J. Schmidt und H. Lumpp gezeigt haben, ist das Dichlor-phenanthron (III) eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung und daher zur Gewinnung weiterer Phenanthren-Abkömmlinge sehr geeignet<sup>1)</sup>:

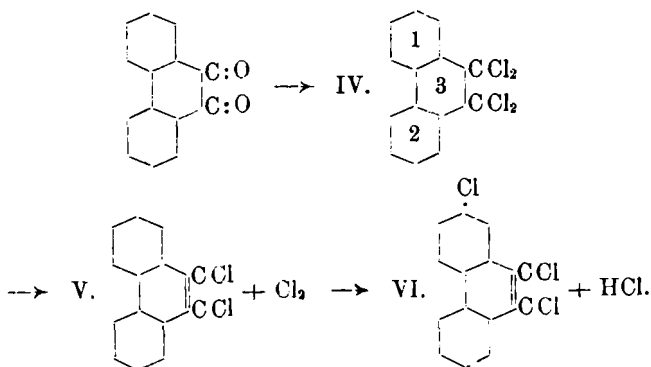


Sie konnten durch Reduktion daraus das 9.10-Chlor-oxy-phenanthren gewinnen, das seinerseits wieder leicht in 3-Brom-9.10-chlor-oxy-phenanthren, in 3-Brom-phenanthrenchinon und in 3-Nitro-phenanthrenchinon überführbar ist. Eine ähnliche Folge von Reaktionen konnte dann O. Spoun<sup>2)</sup> beim 2-Nitro-phenanthrenchinon realisieren. In diesen beiden Fällen war es bisher nur möglich, eine der beider CO-Gruppen des Phenanthrenchinons in die CCl<sub>2</sub>-Gruppe überzuführen, während die andere erhalten blieb und bei der Reduktion zur Bildung der so empfindlichen :C(OH)-Gruppe Veranlassung gab. Wir ließen nun Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon im geschlossenen Rohr einwirken. Zahlreiche Versuche ergaben, daß sich bei 200° in befriedigender Ausbeute 2.9.10-Trichlor-phenanthren (VI) bildet. Seine Entstehung ist jedenfalls so zu deuten, daß zunächst die beiden Sauerstoffatome des Phenanthrenchinons durch Chlor ersetzt werden und das 9.9.10.10-Tetrachlor-phenanthren von der Formel IV entsteht. Bei der Temperatur von 200° ist es, wie von vornherein zu vermuten war, aber nicht beständig, sondern spaltet, da bei ihm der Benzolkern 3 kein echt aromatischer, sondern ein

<sup>1)</sup> J. Schmidt und Lumpp, B. **41**, 4215 [1908]; **43**, 423 [1910].

<sup>2)</sup> O. Spoun, Dissert. Stuttgart 1910.

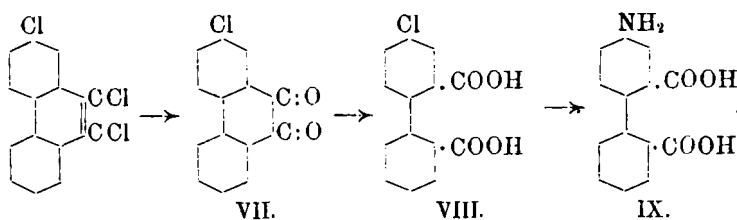
partiell hydrierter ist, 2 Chloratome ab. So entsteht 9.10-Dichlor-phenanthren (V) und aus ihm weiter 2.9.10-Trichlor-phenanthren (VI):



Letzteres läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin rein erhalten und schmilzt dann scharf bei 143—144°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 3.5 g aus 10 g Phenanthrenchinon.

Der Konstitutionsbeweis für das 2.9.10-Trichlor-phenanthren ließ sich auf folgende Weise erbringen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es ein Monochlor-phenanthrenchinon (VII), daraus folgt in Übereinstimmung mit der Entstehung der Substanz, daß 2 Chloratome an der Brücke des Phenanthrenkerns haften:



Das so erhaltene Monochlor-phenanthrenchinon vom Schmp. 252° (VII) wird bei weiterer Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aufgespalten, und es entsteht eine Monochlor-diphensäure (VIII). Diese erwies sich im Schmp. 239—240° und allen übrigen Eigenschaften identisch mit der *p*-Chlor-diphensäure, welche J. Schmidt und R. Schall<sup>1)</sup> aus *p*-Amido-diphensäure über die Diazoverbindung dargestellt haben. Daraus geht hervor, daß in dem

<sup>1)</sup> B. 39, 3895 [1906].

Chlor-phenanthrenchinon das Chlor an der Stelle 2 des Phenanthren-Kerns und im Trichlor-phenanthren das noch fragliche Chlor-Atom ebenfalls an dieser Stelle haftet. Also liegen hier das 2-Chlor-phenanthrenchinon und 2.9.10-Trichlor-phenanthren vor.

Die Darstellung des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens bedeutet einen für präparative Zwecke gut brauchbaren Übergang von der Phenanthrenchinon- in die Phenanthren-Reihe. Orientierende Versuche, die mit Substitutionsprodukten des Phenanthrenchinons bisher angestellt wurden, berechtigen zu der Annahme, daß hier eine allgemein gültige Methode vorliegt.

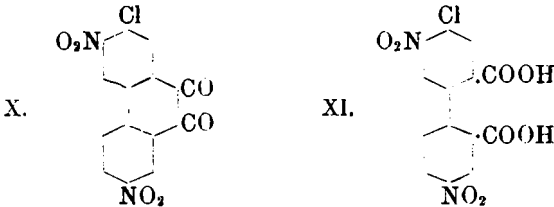
Es ist noch hervorzuheben, daß das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und demzufolge auch das 2-Chlor-phenanthrenchinon nach dieser Methode in reinem Zustande erhalten werden. Gerade das vorliegende Beispiel zeigt, wie zweckmäßig es ist, den Umweg über das Phenanthrenchinon einzuschlagen. Denn das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und das 2-Chlor-phenanthrenchinon sind in der Literatur schon einmal von J. Schmidt und Schall<sup>1)</sup> erwähnt, und es ergab sich nunmehr, daß die damals beschriebenen Präparate nicht rein waren.

Wir haben das 2-Chlor-phenanthrenchinon durch eine Anzahl von Derivaten näher charakterisiert. Von ihnen ist das Kondensationsprodukt mit *o*-Phenylendiamin, also das 2-Chlor-phenanthrophenazin, am besten zur Erkennung des 2-Chlor-phenanthrenchinons geeignet, da es scharf bei 238° schmilzt und in quantitativer Ausbeute entsteht, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung erhitzt.

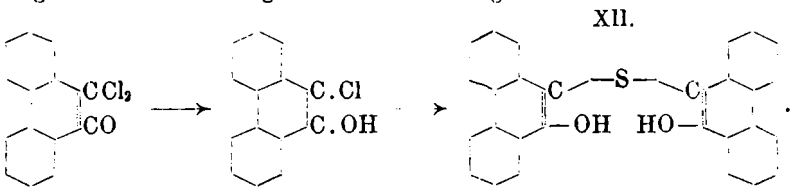
Bei der Nitrierung mit roter, rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) liefert das 2-Chlor-phenanthrenchinon eine Dinitro-Verbindung, deren Konstitution wir nicht aufgeklärt haben. Immerhin konnten wir einigen Aufschluß über die Stellung der Nitro-Gruppen erlangen. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert nämlich die Nitroverbindung eine Chlor-dinitro-diphensäure. Daraus kann mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, daß die beiden Nitro-Gruppen nicht im gleichen Benzolkern des Phenanthren-Rings haften wie das Chlor, denn es hat sich in verschiedenen Fällen gezeigt, z. B. bei dem 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon, daß ein mit drei Substituenten beladener Benzolkern des Phenanthrenchinons bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gespalten wird, so daß als Oxydationsprodukt lediglich Phthalsäure entsteht. Berücksichtigt man die bisher bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten, so ist es am wahrscheinlichsten, daß eine der beiden Nitro-Gruppen symmetrisch zum Chlor-Atom, also in Stel-

<sup>1)</sup> B. 39, 3891 [1906].

lung 7, die andere in *ortho*-Stellung zum Chlor, also in Stellung 3 haftet. Es kämen hiernach für das 2-Chlor-dinitro-phenanthrenchinon und die entsprechende Diphensäure die beiden Formeln X und XI als die wahrscheinlichsten in Betracht:



3. Einen weiteren Übergang von der Phenanthrenchinon-Reihe zu einem interessanten Phenanthren-Derivat fanden wir bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Dichlor-phenanthron. Wir erhielten das Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfid von der Formel XII. Seine Entstehung ist so zu deuten, daß das 9.9-Dichlor-phenanthron zunächst zu 9.10-Chloroxy-phenanthren reduziert wird, zwei Moleküle des letzteren treten alsdann mit dem Schwefelkalium in Reaktion. Diese Annahme wurde zur Gewißheit dadurch, daß wir die Schwefelverbindung in besserer Ausbeute erhalten konnten aus 9.10-Chloroxy-phenanthren und Schwefelkalium. Die gesamte Reaktionsfolge läßt sich also folgendermaßen wiedergeben:



Das Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfid XII bildet fast farblose Kryställchen, die bei 223—224° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Sein Dibenzoyl-Derivat schmilzt bei 262—263°. Das Sulfid ist in Analogie zu setzen zu dem Diphenanthrol-amin, welches J. Schmidt und Lumppe bei Einwirkung von Ammoniak auf 9.10-Chloroxy-phenanthren erhielten. In ihm ist das Schwefel-Atom durch die Imidogruppe ersetzt.

#### Experimentelles.

Reduktion von 3-Nitro-phenanthrenchinon zu  
3-Amido-phenanthren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff  
und Phosphor im Einschlußrohr.

Da aus einem Molekül 3-Nitro-phenanthrenchinon bei dieser Reduktion 4 Atome Sauerstoff herausgenommen werden müssen, er-

fordert sie verhältnismäßig große Mengen an konzentrierter Jodwasserstoffsäure, so daß wegen des auftretenden starken Druckes nur geringe Mengen in einem Rohr verarbeitet werden können. In allen Fällen wurde 1 g 3-Nitro-phenanthrenchinon in ein Rohr gegeben. Wir beschränken uns darauf, von den zahlreichen Versuchen einen einzigen näher zu beschreiben. Das überraschendste Resultat war, daß stets zwei isomere 3-Amido-phenanthren-hydrojodide entstehen, welche sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform deutlich unterscheiden, also sicherlich verschieden sind, aber merkwürdigerweise bei der Zerlegung mit Natronlauge ein und dasselbe 3-Amido-phenanthren liefern. Es scheint, daß den zwei isomeren jodwasserstoffsäuren Salzen zwei isomere Amido-phenanthrene entsprechen, von denen das eine so labil ist, daß es, aus dem Hydrojodid in Freiheit gesetzt, sogleich in das stabile 3-Amido-phenanthren übergeht. A. Werner<sup>1)</sup> hat tatsächlich zwei verschiedene 3-Amido-phenanthrene hergestellt, von denen das eine weniger beständige bei 143° schmilzt, das andere den Schmp. 87° aufweist. Ähnliche Isomerieerscheinungen wurden von J. Schmidt und E. Heinle<sup>2)</sup> beim 9-Amido-phenanthren und von J. Schmidt und Stützel<sup>3)</sup> beim 9-Amido-fluoren beobachtet.

Am zweckmäßigsten verfährt man zur Reduktion des 3-Nitro-phenanthrenchinons folgendermaßen:

Eine Mischung von 1 g Nitro-phenanthrenchinon und 2 g rotem Phosphor wird in das Einschmelzrohr gegeben und 5 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 (unter Eiskühlung gesättigt), nach dem Füllen des Rohres mit Kohlensäure, zugefügt. Man erhitzt das geschlossene Rohr 10 Stunden auf 140°. Es öffnet sich unter starkem Druck. Die Reaktionsmasse ist eine fast weiße Substanz, die man zunächst mit wenig Wasser versetzt und stehen läßt, bis das Jodphosphonium zersetzt ist. Hierauf kocht man sie solange mit Wasser aus, bis sie fast vollständig gelöst ist. Gewöhnlich bleiben nur geringe Mengen einer dunklen Schmiere zurück. Aus der heißen Lösung, deren Volumen ca. 150 ccm beträgt, scheiden sich beim Erkalten zunächst glänzende, rhomboederförmige Kryställchen ab (Krystallisation I). Das Filtrat wird auf ca. 30 ccm eingedampft; beim Erkalten der so konzentrierten Lösung scheiden sich in reichlicher Menge feine weiße Nadeln ab (Krystallisation II). Die erste Krystallisation zeigt den Schmp. 140°, während die zweite, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmacht, bei 244—245° schmilzt.

Beide liefern beim Verreiben mit Natronlauge ein und dasselbe 3-Amido-phenanthren, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin fast weiße Krystallblättchen vom Schmp. 87° bildet.

<sup>1)</sup> A. Werner, A. 321, 313.

<sup>2)</sup> J. Schmidt und E. Heinle, B. 44, 1488 [1911].

<sup>3)</sup> J. Schmidt und Stützel, B. 41, 1243 [1908].

0.1776 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{14}H_{11}N$ . Ber. N 7.25. Gef. N 7.83.

Herstellung des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200°.

10 g Phenanthrenchinon werden mit 20 g pulverisiertem Phosphor-pentachlorid gemischt und in ein Einschlußrohr eingefüllt. Häufig tritt schon beim Zuschmelzen des Rohrs, veranlaßt durch das Umschütteln und die Wärme der Hand, Reaktion ein. Dabei vollzieht sich der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch 2 Chloratome, die Bildung von 9.9-Dichlor-phenanthron.

Diese Umsetzung gibt sich daran zu erkennen, daß die Mischung sich stark erwärmt, schmilzt und unter Verdampfen von Phosphoroxychlorid auf-siedet. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet und die Masse erstarbt<sup>1)</sup>. Um beim Zuschmelzen des Rohres nicht durch die Dämpfe von Phosphor-pentachlorid belästigt zu werden, führt man die Reaktion schon vorher durch schwaches Anwärmen mit der rußenden Flamme herbei und schließt das Rohr erst, wenn es wieder erkaltet ist. Es wird 9—10 Stunden auf 200° erhitzt, und öffnet sich unter schwachem Druck. Das Reaktionsprodukt ist ein schwarzer, nicht völlig fester Kuchen, der sich leicht aus dem Rohr entfernen läßt. Er wird zur Zersetzung der Phosphorchloride in ein Becherglas mit Wasser gebracht und einige Stunden sich selbst überlassen, wobei er allmählich erhärtet. Man arbeitet ihn danach noch einige Zeit in einer Reibschale mit Wasser kräftig durch und erhält so schließlich eine pulverige, schwarzgrüne Masse, die mit Wasser vollständig gewaschen und scharf ab-gesaugt wird. Die trockne Masse wiegt ca. 14 g, sie schmilzt bei 140—150° unter Zersetzung. Sie wird zweimal mit je 100 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 6 g eines graugrünen Rückstandes bleiben, der zwischen 230—235° schmilzt und nicht weiter untersucht wurde. Aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten ca. 5 g rohes Trichlor-phenanthren ab. Es schmilzt bei 135°; man kann durch Einengen der Eisessigmutterlauge noch etwa 1 g weniger reines Produkt erhalten. Die Gesamtmenge des Trichlor-phenanthrens wird zur weiteren Reinigung aus 300 ccm Alkohol umkrystal-lisiert.

Man erhält dabei im ganzen ca. 3.5 g Trichlor-phenanthren vom Schmp. 143—145°, welches ein bräunlichgelbes Krystallmehl bildet und für präparative Zwecke rein genug ist. Um es vollständig rein zu erhalten, wird es nochmals aus hochsiedendem Ligroin umkrystal-lisiert. Es bildet dann rein weiße Nadelchen vom Schmp. 144—145°.

0.1889 g Sbst.: 0.4160 g  $CO_2$ , 0.0470 g  $H_2O$ . — 0.2133 g Sbst.: 0.3218 g AgCl.

$C_{14}H_9Cl_3$ . Ber. C 59.70, H 2.15, Cl 37.78.

Gef. » 60.06, » 2.78, » 37.30.

<sup>1)</sup> Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol konnte das Reak-tionsprodukt rein in gelblichweißen Krystallblättchen erhalten werden. Schmp. 168° wie Dichlor-phenanthron. Vergl. auch Lachowicz, J. pr. [2] 28, 168.



Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer in Eisessig und Ligroin, noch schwerer in Alkohol.

Bisweilen erhält man eine geringere Ausbeute. Dies rührt davon her, daß das Rohprodukt nicht genügend mit Wasser behandelt war. In diesem Falle bilden sich dann beim Auskochen mit Eisessig zähe Massen, die sich schlecht extrahieren lassen.

Oxydation des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens zum 2-Chlor-phenanthrenchinon, Nachweis der Stellung 9.10 für 2 Chloratome.

5 g Trichlor-phenanthren werden durch Kochen in 150 ccm Eisessig gelöst und eine Chromsäurelösung, bestehend aus 20 g Chromsäure, 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, ohne weiteres Erwärmen zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit wird noch  $\frac{1}{4}$  Stunde (im ganzen  $\frac{1}{2}$  Stunde) gekocht. Man gießt darauf die noch heiße Lösung in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, läßt den entstehenden gelben Niederschlag absitzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit und saugt ab.

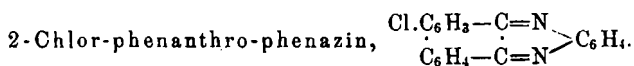
Menge des Rohprodukts ca. 1.7 g; es schmilzt zwischen 200° und 215°. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig (25 ccm auf 1 g) erhält man die Substanz in gelbroten Krystallnadeln vom Schmp. 252—253°. Menge ca. 1 g. Bisweilen erhält man beim Umkrystallisieren keine Krystallnadeln, sondern warzenförmige Aggregate, die einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt aufweisen. In solchen Fällen ist die Oxydation nicht vollständig verlaufen.

0.1642 g Sbst.: 0.4140 g CO<sub>2</sub>, 0.0453 g H<sub>2</sub>O. — 0.2628 g Sbst.: 0.1705 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.34, H 2.92, Cl 14.63.

Gef. » 68.97, » 3.08, » 15.04.

Das 2-Chlor-phenanthrenchinon ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in Benzol. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen und bildet eine schmutzig-grüne Lösung, aus der es durch Wasser in feiner Verteilung wieder ausgefällt wird.



Diese Verbindung eignet sich, da sie gut krystallisiert und in befriedigender Ausbeute erhalten wird, am besten zur Charakterisierung des 2-Chlor-phenanthrenchinons.

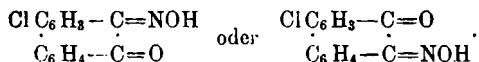
0.3 g der Substanz werden mit 0.4 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol 4 Stunden rückfließend gekocht und nach dem Erkalten abfiltriert. Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff (50 ccm pro 1 g) erhält man die Substanz in weißlichen Blättchen vom Schmp. 238°.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön carminroter Farbe, die durch Zusatz von Nitraten nicht verändert wird. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie wieder aus.

0.1408 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{20}H_{11}ClN_2$ . Ber. N 8.90. Gef. N 9.16.

2-Chlor-phenanthrenchinon-monoxim,



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert, 0.15 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung zugesetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde sodann bis auf den vierten Teil abdestilliert, beim Erkalten schied sich ein gelbgrüner Körper aus. Schmp. 180—185°. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man noch 0.1 g der Substanz, aber von mehr gelber Farbe, welche bei 170—175° schmolz.

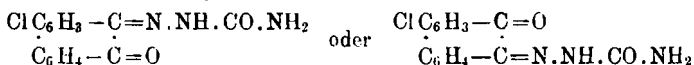
Das Oxim ist in Alkohol und Eisessig löslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0.1788 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_8O_2ClN$ . Ber. N 6.30. Gef. N 6.64.

Vielleicht liegt in der erhaltenen Substanz ein Gemisch von verschiedenen isomeren Oximen vor.

2-Chlor-phenanthrenchinon-semicarbazon,



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon wurden in 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat in wenig Wasser zugesetzt. Das Chlor-phenanthrenchinon verschwand allmählich, und die Lösung wurde heller. Nach einstündigem Kochen destillierte man den Alkohol bis auf ca. 50 ccm ab und überließ die Lösung der Krystallisation, wobei sich hellgelbe, feine Nadeln ausschieden. Schmp. 220°.

0.2008 g Sbst.: 24.4 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{14}H_{10}O_2ClN_3$ . Ber. N 14.02. Gef. N 13.92.

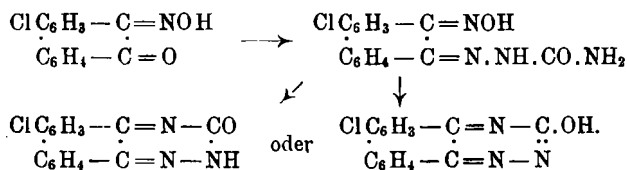
Bei weiterem Einengen zeigen sich in der Mutterlauge neben den feinen Nadelchen des zuerst erhaltenen Semicarbazons einige Drusen von größeren, helleren Nadeln, die den Schmp. 180° aufweisen. Wegen der geringen Menge konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Vielleicht liegt hier das Isomere der ersten Verbindung gemäß den oben angeführten Formeln vor.

6-Chlor-phenanthro-3-oxy-triazin<sup>1)</sup>.

Wie neuerdings J. Schmidt und seine Mitarbeiter gefunden haben, bilden sich Derivate des hypothetischen Phenanthro-triazins bei Einwirkung des Semicarbazid-Chlorhydrats auf Phenanthrenchinon-monoxim und seine Kernsubstitutionsprodukte. Die Reaktion ist so zu deuten, daß das jeweils zunächst auftretende Monoxim-monosemicarbazon unter Abspaltung von Hydro-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Nomenklatur vergl. man B. 44, 276 [1911].

xylamin Ringschluß erleidet. Die Reaktionsfolge ließ sich auch auf das 2-Chlor-phenanthrenchinon-oxim anwenden:



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon-oxim wurden mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat in 100 ccm Alkohol suspendiert und unter Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure 1½ Tag am Rückflußkühler gekocht. Allmählich sammelte sich eine gelbe Substanz an, die nach Erkalten der Lösung abfiltriert wurde. Nach Einengen erhielt man eine weitere Krystallisation, gleichzeitig nahm die Lösung eine gallertartige Konsistenz an. Die Substanz schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 288° (unter Zersetzung).

0.1172 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 739 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>ClON<sub>3</sub>. Ber. N 14.92. Gef. N 15.08.

#### Überführung des 2-Chlor-phenanthrenchinons in *p*-Chlor-diphensäure.

1 g Chlor-phenanthrenchinon wird in einer Reibeschale mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und durch allmählichen Zusatz von 50 ccm Wasser unter Umrühren als feine Paste wieder ausgefällt. Sie wird in einen geräumigen Kolben gespült, mit einer wäßrigen Lösung von 5 g Kaliumdichromat versetzt, und diese Mischung 2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Dabei verwandelt sich das Chlor-phenanthrenchinon schließlich vollständig in eine körnige, weißliche Masse, die abgesaugt und ausgewaschen wird. Mit 20 ccm *n*-Sodalösung behandelt, geht sie leicht in Lösung, wobei meistens ein geringer Rückstand von unverändertem Ausgangsmaterial bleibt. Nach Filtrieren wird die Chlor-diphensäure aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure als weißer, flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Sie ist dann rein weiß. Sie schmilzt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol 1:5 bei 240°. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Wasser und besitzt außerordentlich bitteren Geschmack.

Mit Alkalien und Ammoniak bildet sie leicht lösliche Salze. Die neutrale, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit Silbernitrat und mit Bleiacetat ein schwer lösliches Silber- und Bleisalz.

#### Silbersalz der *p*-Chlor-diphensäure.

0.5 g der Substanz wurden in wenig Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Ammoniumsalz wurde in Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat in geringem Überschuß versetzt; der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde

mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Er schmilzt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 270° unter Zersetzung.

0.2285 g Sbst.: 0.0892 g Ag.

$C_{14}H_7O_8ClAg_2$ . Ber. Ag 39.01. Gef. Ag 39.05.



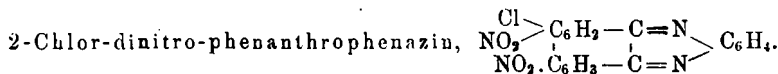
Man kocht 1 g reines 2-Chlor-phenanthrenchinon mit 30 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler, der zweckmäßig durch Schliff mit dem Kolben verbunden ist, und gießt alsdann die Lösung in ca.  $\frac{1}{4}$  l Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt als dicker, gelblichweißer Niederschlag ausscheidet. Er wird abgesaugt und ausgewaschen, der Schmelzpunkt ist unscharf bei 240°. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe, glänzende Kryställchen vom Schmp. 274°.

0.1987 g Sbst.: 0.3702 g  $\text{CO}_2$ , 0.0348 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2052 g Sbst.: 15.7 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2111 g Sbst.: 0.0950 g AgCl.

$C_{14}H_5O_6N_2Cl$ . Ber. C 50.53, H 1.52, N 8.43, Cl 10.66.

Gef. » 50.80, » 1.95, » 8.78, » 11.13.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, dagegen leicht in Benzol.

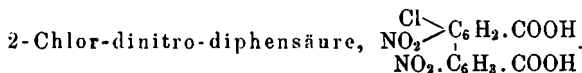


0.5 g 2-Chlor-dinitro-phenanthrenchinon wurden in 150 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst und 0.3 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung zugesetzt. Augenblicklich entstand ein dicker, weißer Niederschlag, der nach Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert wurde.

Nach Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt die Substanz, welche jetzt ein weißliches Krystallpulver darstellt, den Schmp. 357°. Sie ist schwer löslich in Eisessig, beinahe unlöslich in Alkohol und Ligroin.

0.1984 g Sbst.: 23.8 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{20}H_9O_4ClN_4$ . Ber. N 13.84. Gef. N 13.92.



Die Verbindung wurde in gleicher Weise wie die 2-Chlor-diphensäure dargestellt. Sie zeigt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 269° und ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln, ebenso in Alkalien, leicht löslich, in Wasser kaum löslich.

0.2500 g Sbst.: 0.4210 g  $\text{CO}_2$ , 0.0520 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2376 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{14}H_7O_8ClN_2$ . Ber. C 45.83, H 1.93, N 7.65.

Gef. » 45.93, » 2.23, » 7.86.

Darstellung des Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfids  
(Formel XII, S. 3246) aus 9.10-Chlor-oxy-phenanthren und  
9.9-Dichlor-phenanthron.

Wir haben die Einwirkung von alkoholischer Schwefelkaliumlösung sowohl auf 9.10-Chlor-oxy-phenanthren, als auch auf 9.9-Dichlor-10-phenanthron näher untersucht. Dabei ergab sich, daß man in beiden Fällen die gleiche Schwefelverbindung von der oben angegebenen Zusammensetzung erhält.

*A. Einwirkung von alkoholischer Schwefelkaliumlösung auf  
9.10-Chlor-oxy-phenanthren.*

5 g 9.10-Chlor-oxy-phenanthren wurden mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm alkoholischer Schwefelkaliumlösung versetzt. Diese war bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Kalilauge bis zur Sättigung. Die Mischung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und dann abfiltriert. Als Rückstand blieb hauptsächlich Schwefel und Chlorkalium. Das Filtrat trübte sich etwas von ausgeschiedenem Schwefel. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert und schließlich die letzten Reste durch Erwärmen der Reaktionsmasse auf dem Wasserbad in der Porzellanschale entfernt. Als Rückstand blieb eine grünlichschwarze Masse, die wohl unter anderem chinhydrinatige Verbindungen enthielt. Sie wurde zur Zerstörung der letzteren mit 10-prozentigem Wasserstoffsperoxyd mehrmals zur Trockne eingedampft, wobei sie heller wurde und allmählich zu braunem Pulver zerfiel. Es wurde in Wasser aufgenommen, der Rückstand abfiltriert und bis zur vollständigen Entfernung der anorganischen Salze ausgewaschen. Zur Reinigung wurde er zweimal mit je 150 ccm Alkohol längere Zeit ausgekocht, wobei Phenanthrenchinon in Lösung ging, während eine bräunlichweiße Substanz zurückblieb, von welcher heiß abfiltriert wurde. Diese löste sich in ca. 300 ccm Benzol bei längerem Kochen und schied sich beim Erkalten als hellbraunes Krystallmehl ab, das auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Menge 0.8 g. Die Verbindung schmolz bei 223—224° zu einer braunroten Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt blieb auch nach wiederholtem Umkrystallisieren derselbe.

Aus der Mutterlauge konnte beim Einengen noch eine weitere Menge der Substanz erhalten werden, sie war jedoch weniger rein.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich, am meisten löst sie sich noch in Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit schmutziggelber Farbe gelöst.

0.2350 g Sbst.: 0.6915 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.2230 g Sbst.: 0.1202 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 80.34, H 4.35, S 7.65.  
Gef. » 80.25, » 4.44, » 7.44.

*B. Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium auf 9.9-Dichlorphenanthron.*

Die Behandlung und der Verlauf der Reaktion war im ganzen wie bei Versuch A.

5 g 9.9-Dichlor-10-phenanthron wurden mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm alkoholischer Schwefelkaliumlösung 2 Stunden lang gekocht, die Lösung wurde abfiltriert und der Alkohol vollständig entfernt; der mit Wasserstoffsperoxyd behandelte, mit Wasser ausgewaschene Rückstand wurde zweimal mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 218—219°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 223—224°. Menge 0.5 g.

Der Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß hier die gleiche Verbindung vorlag wie die aus 9.10-Chlor-oxy-phenanthren erhaltene.

0.1723 g Sbst.: 0.5082 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 80.34, H 4.35.  
Gef. » 80.44, » 4.66.

Konstitutionsbeweis für die Schwefelverbindung.

Aus der Analyse ergab sich die empirische Formel C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Im einfachsten Fall mußten zwei Phenanthren-Kerne im Molekül enthalten sein, wahrscheinlich verbunden durch ein Schwefel- oder Sauerstoff-Atom. Zunächst mußte Aufklärung darüber geschaffen werden, in welcher Bindung die beiden Sauerstoffatome vorlagen; nach der Entstehungsweise aus Dichlorphenanthron und Chlor-oxy-phenanthren kamen Keto- und Hydroxyl-Gruppen in Betracht. Zur Prüfung auf Keto-Gruppen wurden Hydroxylamin-, *o*-Phenylendiamin- und Semicarbazid-Chlorhydrat auf die Verbindung zur Einwirkung gebracht, jedoch durchweg mit negativem Erfolg.

Behandlung der Schwefelverbindung mit Natronlauge.

a) *Bei gewöhnlicher Temperatur.* Eine kleine Menge der Substanz wurde mit *n*-Natronlauge durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Es ging nichts in Lösung.

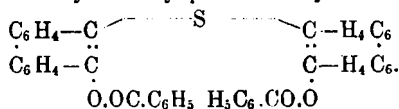
b) *In der Hitze.* 0.5 g der Substanz wurden mit 50 ccm *n*-Natronlauge einige Zeit unter häufigem Umschütteln gekocht. Ein Teil ging anscheinend in Lösung, der Rest bildete eine schwarze Schmiere. Die Lösung wurde abfiltriert und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wobei ein weißer Niederschlag

entstand; er wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt unscharf von 200° an, nach Auskochen mit Alkohol 220°. Es lag das unveränderte Ausgangsmaterial vor.

Beim Zusatz der Schwefelsäure trat schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf, auch konnte man mit Kaliumjodatstärke-Papier schweflige Säure nachweisen; offenbar war bei der Behandlung der Substanz mit Natronlauge und bei der teilweisen Zersetzung in geringer Menge Schwefeldioxyd entstanden, das nun in Freiheit gesetzt wurde

Die Löslichkeit der Substanz in Alkali weist schon auf das Vorhandensein von Hydroxyl-Gruppen hin, mit aller Sicherheit konnten diese durch die Darstellung eines Dibenzoyl-Derivats nachgewiesen werden.

Dibenzoyl-dioxy-phenanthryl-sulfid,



Die Benzoylierung wurde nach der Methode von Schotten-Baumann in ätherischer Suspension durchgeführt. 1 g der Substanz wurde mit 3 g Benzoylchlorid, 100 ccm *n*-Natronlauge und 50 ccm Äther 5 Stunden lang auf der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Darauf wurde das Reaktionsprodukt, das sich in Aussehen vom Ausgangsmaterial kaum unterschied, durch Filtrieren von Natronlauge und Äther getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte, nachdem es längere Zeit mit Alkohol ausgekocht war, den Schmp. 262–263°. In Alkohol, Eisessig und Ligroin ist es kaum löslich, dagegen leicht in Benzol. Zur Befreiung von Spuren des Ausgangsmaterials kann man es in wenig Benzol lösen, von welchem die ursprüngliche Substanz nur sehr schwer aufgenommen wird; aus der filtrierten und stark eingeeengten Lösung scheidet es sich wieder aus und ist in diesem Zustand analysenrein. Schmp. 262–263°.

0.2244 g Sbst.: 0.7200 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O. — 0.2337 g Sbst.: 0.0910 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 80.51, H 4.18, S 5.11.

Gef. » 80.34, » 5.02, » 5.34.

Durch die Darstellung eines Dibenzoylderivats kann die oben angeführte Formel für die Schwefelverbindung als bewiesen angesehen werden. Die beiden Sauerstoffatome sind in Hydroxyl-Gruppen gebunden, es bleibt also nur noch das Schwefelatom, welches die beiden Phenanthroreste mit einander verknüpft. Die Tatsache, daß die Verbindung sowohl aus dem 9.10-Chloroxy-phenanthren als auch aus dem 9.9-Dichlor-phenanthron entsteht, erklärt sich ungezwungen durch die reduzierende Wirkung des angewandten Schwefelkaliums. Dieses führt zunächst das 9.9-Dichlor-phenanthron teilweise in 9.10-Chloroxy-phenanthren über, so daß letzteres tatsächlich in beiden Fällen das Ausgangsmaterial bildet.

Stuttgart, Labor. f. reine u. pharmazeut. Chemie an der Techn. Hochschule.