

ligen Kugeln aus, die sich oberhalb 200° unter Verfärbung zersetzen und bei 285° noch nicht geschmolzen sind:

0.1618 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₂. Ber. C 60.54, H 4.59.

Gef. » 59.92, » 4.58.

Hrn. cand. Arthur Thieme habe ich für geschickte und unermüdlige Mitarbeit bestens zu danken.

154. Håkan Sandqvist und A. Hagelin: Mono- und Dichlor-phenanthrene.

(Eingegangen am 21. Juni 1918.)

Theoretisches.

Von den fünf möglichen Monochlor-phenanthrenen sind bisher nur zwei bekannt: nämlich das von Sandqvist¹⁾ aus Phenanthren-3-sulfochlorid dargestellte 3-Chlor-phenanthren und das von demselben²⁾ durch Abspaltung der Sulfogruppe der I-10-Chlorphenanthren-3(6)-sulfosäure³⁾ erhaltene 10-Chlor-phenanthren. Wir haben unsere früher⁴⁾ erwähnten Versuche, diesen Körper direkt aus Phenanthren darzustellen, fortgesetzt und sind zu verhältnismäßig guten Ausbeuten an reinem 10-Chlor-phenanthren gelangt, worüber wir hier zu berichten wünschen.

Von den 25 möglichen Dichlor-phenanthrenen sind jetzt drei bekannt.

Schmidt⁵⁾ und Mitarbeiter haben in verschiedener Weise 9.10-Dichlor-phenanthren vom Schmp. 160—161° erhalten, dessen Konstitution aus der Darstellung aus 9.10-Brom-nitro-phenanthren hervorgeht. Als Konstitutionsbeweis führen sie auch an, daß bei der Oxydation mit Chromsäure kein Chlor-phenanthrenchinon entstand. Sie

¹⁾ A. 369, 116 [1909]; Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Stockholm 4, Nr. 33, S. 44 [1912].

²⁾ Ebenda 7, Nr. 2, S. 13 [1917].

³⁾ I- bedeutet, daß die Substanz dieselbe Konstitution hat wie die durch Sulfonierung von 10-Brom-phenanthren (A. 398, 125 [1913]; Arkiv för kemi 5, Nr. 5 [1913]) erhaltene 10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfosäure; II-, daß sie die Konstitution der durch Bromierung von Phenanthren-3-sulfosäure (Arkiv för kemi 6, Nr. 13 [1917]) entstandenen 10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfosäure besitzt.

⁴⁾ Arkiv för kemi 7, Nr. 2, S. 14 [1917].

⁵⁾ B. 37, 4402 [1904]; 39, 3893 [1906].

fanden aber auch kein Phenanthrenchinon. Es ist uns indessen gelungen, auch diesen Teil des Konstitutionsbeweises durchzuführen.

Ein zweites Dichlor-phenanthren vom Schmp. 124°, das als 3,3-Dichlor-phenanthren bezeichnet wurde, erhielt Sandqvist¹⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung von 3-Chlorphenanthren. Dieses Dichlor-phenanthren erwies sich nun als identisch mit dem unten beschriebenen I-10.3(6)-Dichlor-phenanthren, das wir durch Auswechseln der Sulfosäuregruppe der I-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfosäure gegen Chlor erhielten und dessen Konstitution aus dieser Darstellungsweise hervorgeht. Das I-10.3(6)-Dichlor-phenanthren gibt bei der Oxydation ein Monochlor-phenanthrenchinon vom Schmp. 253°, das somit 3-Chlor-phenanthrenchinon²⁾ sein muß.

Ein mit diesem 3-Monochlor-phenanthrenchinon identisches Oxydationsprodukt gab das dritte Dichlor-phenanthren vom Schmp. 113°, das wir aus Phenanthren-3-sulfosäure durch Chlorieren und nachheriges Auswechseln der Sulfogruppe gegen Chlor erhielten. Auch in diesem Dichlor-phenanthren steht somit das eine Chloratom in 3-(oder 6-)Stellung, das andere in der Brücke, und da es mit dem oben erwähnten nicht identisch ist, muß es II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren sein. Das Chlorierungsprodukt der Phenanthren-3-sulfosäure muß ferner natürlich II-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfosäure sein, wie es ja auch zu erwarten ist, da es genau wie die II-10-Bromphenanthren-3(6)-sulfosäure³⁾ dargestellt worden ist. Diese II-Chlorphenanthren-sulfosäure zeigt im Gegensatz zu der II-Bromphenanthren-sulfosäure bezüglich Viscosität und Anisotropie genau dieselben merkwürdigen Eigenschaften wie die I-Brom- und -Chlorphenanthren-sulfosäuren⁴⁾.

Sandqvist erwähnt zwar in einer früheren Mitteilung⁵⁾ noch ein hellgelbes Dichlorphenanthren vom Schmp. 208—209°; wir fanden aber jetzt, daß diese Substanz das isomere 9.10-Dichloranthracen war, was hiermit berichtigt wird.

¹⁾ A. 369, 117 [1909]; Arkiv för kemi 4, Nr. 33, S. 44 [1912].

²⁾ Von Monochlor-phenanthrenchinonen war früher nur das 2-Derivat bekannt (Schmidt, B. 39, 3893 [1906]; 44, 3249 [1911]). Es hat denselben Schmelzpunkt wie das oben beschriebene 3-Derivat. Die Monoxime schmelzen aber bei verschiedenen Temperaturen. Vergl. das ähnliche Verhalten zweier Bromphenanthrenchinone (Sandqvist, B. 48, 1146 [1915]).

³⁾ Arkiv för kemi 6, Nr. 13 [1917].

⁴⁾ Sandqvist, Arkiv för kemi 6, Nr. 9 [1916]; 7, Nr. 2 [1917]; Kolloidzeitschr. 19, 113 [1916].

⁵⁾ Arkiv för kemi 7, Nr. 2, S. 14 [1917].

Ferner haben wir das in der eben zitierten Abhandlung erwähnte 9.10-Phenanthren-dichlorid näher untersucht. Die Konstitution dieser Verbindung geht daraus hervor, daß sie beim Erhitzen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in 10-Chlor-phenanthren übergeht. Wahrscheinlich spielt sie dieselbe Rolle bei der Bildung des 10-Chlor-phenanthrens wie das 9.10-Phenanthren-dibromid für das 10-Brom-phenanthren. Sie scheidet sich aber lange nicht so vollständig wie das Dibromid ab, weshalb man sie nicht in analoger Weise für die Darstellung von reinem 10-Chlor-phenanthren verwenden kann. Ihre Anwesenheit in dem Reaktionsgemisch geht indessen aus der starken Chlorwasserstoff-Entwicklung bei seiner Destillation hervor.

Versuche.

Chlorierung des Phenanthrens in Kohlendisulfid oder Kohlenstofftetrachlorid.

Kahlbaums »Phenanthren« vom Schmp. 97—102° diene als Ausgangsmaterial. Zu einer in Eis gekühlten, filtrierten Lösung von 100 g in etwa 130 ccm Kohlendisulfid wurde so viel einer ebenfalls eiskalten Lösung von Chlor in demselben Lösungsmittel innerhalb von 2—3 Stdn. unter Kühlung und Schütteln zugesetzt, als 55—60 g Chlor entspricht. Bei etwa 0° nehmen 100 ccm Kohlendisulfid 14—20 g trocknes Chlor auf. Eine nicht gesättigte Chlorlösung ist vorzuziehen. Die Temperatur darf nicht viel über 0° steigen. 5—10 g Phenanthren bleiben bei diesem Verfahren unverändert, eine Vermehrung der Chlormenge steigert aber die Bildung von Pech.

Statt Kohlendisulfid kann man Kohlenstofftetrachlorid anwenden. 100 ccm davon nehmen 16—18 g Chlor auf. Bei der Auflösung des Phenanthrens blieb hier ein schwerlöslicher Rest — größtenteils Anthracen — übrig¹⁾. Auch Einleiten von Chlor in die Phenanthren-

¹⁾ Außer durch Schmelzpunkt und Bildung von Anthrachinon identifizierten wir das Anthracen auch durch die Pikrinsäure-Verbindung. Wir erhielten aber nicht die gewöhnliche, aus gleich vielen Molekülen Pikrinsäure und Anthracen (Schmp. 138°), sondern eine Verbindung mit um 175° ziemlich weit schwankendem Schmelzpunkt, die aus 1 Mol. Anthracen und 2 Mol. Pikrinsäure bestand:

7.040 mg Sbst. nach Pregl: 0.806 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{26}H_{16}O_{14}N_6$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.5.

Diese Verbindung erwähnen Limpricht (A. 139, 309 [1866]) und Sisley (Bl. [4] 3, 921 [1908]), jedoch ohne Schmelzpunktangabe. In Kremanns Schmelzdiagramm Anthracen-Pikrinsäure (M. 26, 196 [1905]) kommt sie gar nicht zum Vorschein. Aus Alkohol oder Benzol rote Nadeln. Wird von überschüssigem Alkohol leicht zersetzt, ist aber in Benzol unzersetzt löslich

lösung führte zum Ziele, wenn die Lösung genügend verdünnt war. Bei einer solchen Gelegenheit trat Anthrachinon auf.

Beim ersten Zusatz von Chlor zur gelblichen Phenanthrenlösung wurde diese braunrot, und violette Fluorescenz, vom Anthracen verursacht, trat auf. Chlorwasserstoff ging dann unter Wärmeeentwicklung fort. Am Ende der Chlorierung war die Lösung gelbbraun und noch klar, nach einigen Stunden aber trat ein winziger Niederschlag von kleinen Nadeln auf. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen, wonach der Niederschlag, etwa 0.1 g, abfiltriert wurde. Die Substanz stellte eine gelbliche, filzartige Masse dar; sie war in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, konnte jedoch aus Chloroform umkrystallisiert werden. Sublimiert unzersetzt oberhalb des Schmelzpunktes, der für die unsublimierte Substanz bei 358° (373° korr.), für die sublimierte bei 350° (365° korr.) lag, in schwach hellgelben, glänzenden, sehr leichten Nadeln. Enthielt Chlor, aber keinen Schwefel oder Stickstoff. Die violette Fluorescenz deutete ein Anthracenderivat an. Eine zwar nicht genaue Analyse stimmte am besten auf Trichlor-anthracen. Von solchen ist jedoch keines mit so hohem Schmelzpunkt bekannt.

Nun wurde das Lösungsmittel größtenteils abdestilliert. Der ölige Rückstand scheidet, besonders sofern Kohlendisulfid benutzt wurde, bei starker Kühlung allmählich ein Gemenge von 2 Krystallarten aus, die durch Schlämmen und Umlösen aus Alkohol von einander getrennt werden können. Die eine gehört einer schwerlöslichen, leichten, hellgelben, in langen Nadeln krystallisierenden Substanz vom Schmp. $208-209^{\circ}$ an, die wir durch Analyse und Oxydation mit Chromsäure zu Anthrachinon als 9.10-Dichlor-anthracen erkannten. Ihre Menge war gewöhnlich etwa 3 g, ein Phenanthrenpräparat gab jedoch nichts davon. Die andere Krystallart, farblose, harte, schwere, stab- oder spießförmige Krystalle, gehört dem 9.10-Phenanthrendichlorid an, das unten näher beschrieben wird. Davon wurden etwa 10 g erhalten.

Das von allen Krystallisationsprodukten befreite Öl wurde nun der Destillation unterworfen. Zwischen 100° und 175° und besonders bei etwa 150° trat starke Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Das Öl wurde erst rotbraun, dann immer dunkler, zuletzt braunschwarz und pechartig. Bei $330-340^{\circ}$ destillierte unverändertes Phenanthren, dann ein Gemisch von Phenanthren und 10-Chlor-phenanthren. Die Hauptfraktion, die aus ziemlich reinem 10-Chlor-phenanthren bestand, wurde bei $350-360^{\circ}$ aufgenommen. Der oberhalb 360° destillierende Anteil war stark rot gefärbt und enthielt neben 10-Chlor-phenanthren wahrscheinlich eine geringe Menge Anthracen. In dem Destillierkolben

blieb viel Pech übrig. Günstigstenfalls erreichte die gesamte Destillatmenge 50 g. Ein Versuch, die Destillation im Vakuum vorzunehmen, scheiterte an dem die Chlorwasserstoff-Entwicklung begleitenden lästigen Stoßen, das durch kein Mittel zu mäßigen war. Die verschiedenen Fraktionen wurden dann nochmals destilliert. Vakuumdestillation läßt sich jetzt zwar verwenden, bewirkt aber keine bessere Trennung, weshalb wir gewöhnlich bei Atmosphärendruck destillierten. Diese Destillation muß indessen schnell und ohne Unterbrechung vor sich gehen, denn oberhalb etwa 355° tritt teilweise Zersetzung und erneute Pechbildung ein, die jedoch unter den erwähnten Umständen gering bleibt. — Ein Versuch, nach dem Erhitzen 10-Chlorphenanthren ohne Destillation als Pikrat abzuscheiden und zu reinigen, hatte keinen guten Erfolg:

9.10-Phenanthren-dichlorid.

Diese Verbindung erhielten wir, wie oben erwähnt wurde, aus dem Gemenge mit 9.10-Dichlor-anthracen und aus dem Phenanthrenpräparat, das kein solches ergab, ohne andere Beimischung als anhaftendes Öl, das mit Äther und dann mit warmem Alkohol von der sonst schon reinen Substanz gewegewaschen wurde. Bei Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid trat festes Dichlorid kaum auf.

0.2161 g Sbst.: 0.5348 g CO₂, 0.0791 g H₂O, 0.0612 g Cl.

C₁₄H₁₀Cl₂. Ber. C 67.5, H 4.0, Cl 28.5.

Gef. > 67.5, > 4.1, > 28.3.

Die Substanz zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen merkbar. Auch in alkoholischer Lösung zerfällt sie. Wenn man Silbernitrat zusetzt, entsteht bald ein Niederschlag von Chlorsilber. Langwieriges Kochen beim Umkrystallisieren ist somit zu vermeiden. Die Anwesenheit von 10-Chlorphenanthren auf den festen Krystallen katalysiert ihren Zerfall bedeutend. Eine Mischprobe von Chlorphenanthren und Dichlorid, die in ein Bad von 110° eingeführt wurde, schmolz in wenigen Minuten vollständig unter Gasentwicklung, während eine Probe des reinen Dichlorids nach derselben Zeit unverändert war. Es ist somit eine mißliche Sache, den genauen Schmelzpunkt zu bestimmen. Fein zerteilte Präparate gaben sehr schwankende Werte, größere Krystallindividuen schmelzen dagegen scharf bei 156—157°. Ein mit Äther sorgfältig von Chlorphenanthren befreites Präparat, das in das auf mehr als 150° vorgewärmte Bad eingeführt wurde, schmolz bei schneller Erhitzung bei 158° (161°, korr.) unter gewaltsamer Gasentwicklung.

Das entwickelte Gas rötet Lackmus und fällt aus Silbernitrat Chlorsilber aus, ist somit Chlorwasserstoff, die hinterbleibende Substanz schmilzt bei 53° und erwies sich als 10-Chlor-phenanthren.

Das Phenanthren-dichlorid ist in Äther sehr schwer, in Alkohol, Kohlendisulfid und Benzol etwas leichter löslich.

10-Chlor-phenanthren.

Entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung des Dichlorids in dem Reaktionsgemisch und kann aus dem isolierten Dichlorid rein erhalten werden. Aus dem oben erwähnten Gemisch von Dichlorid und Dichlor-anthracen stellten wir Chlor-phenanthren in der Weise dar, daß wir das Gemisch 1 Stde. auf 150—175° erhitzen und dann das Chlor-phenanthren mit Äther extrahierten. Die Hauptmenge erhielten wir aus der bei 350—360° siedenden Fraktion des Reaktionsgemisches durch Umkrystallisieren aus Eisessig, den wir bei 55° sättigten. Beim Abkühlen der Lösung auf etwa 40° schied sich ein Gemisch von Phenanthren und Chlor-phenanthren als Öl aus. Die Lösung wurde abgegossen und allmählich abgekühlt, wobei 10-Chlor-phenanthren reichlich auskrystallisierte. Man kann auch aus Alkohol oder Alkohol mit Äther umkrystallisieren. Verunreinigungen setzen aber die Krystallisationsfähigkeit hier stärker als bei dem Eisessig herab. Ausbeute 40⁵/₄₅ g aus 100 g Phenanthren.

Um ein völlig reines Produkt zu erhalten, destillierten wir ein mehrmals aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat und fingen die bei 352—353° siedende Hauptfraktion besonders auf. Sie wurde nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte jetzt (wie auch vor der Destillation) den Schmp. 52.5—53° (53—53.5°, korr.). Sie siedet unzersetzt bei 353° (370°, korr.) bei 737 mm. $D_{40}^{50} = 1.2310$; $D_{40}^{75} = 1.2163$.

0.2147 g Subst.: 0.6234 g CO₂, 0.0836 g H₂O, 0.0354 g Cl.

C₁₄H₉Cl. Ber. C 79.1, H 4.3, Cl 16.7.

Gef. » 79.2, » 4.4, » 16.5.

10-Chlor-phenanthren krystallisiert in langen, feinen, farblosen Nadeln. Geschmolzen etwas gelblich. Äußerst leicht löslich in kaltem Äther, Kohlendisulfid, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig und Alkohol.

Gibt bei der Oxydation Phenanthrenchinon in guter Ausbeute.

Eine Pikrinsäure-Verbindung erhielten wir durch Vermischen heißer, gesättigter Alkohollösungen von 2.45 g 10-Chlor-phenanthren und 2.65 g Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisierte das schon fast reine Pikrat in

feuergelben, prismatischen Nadeln, die nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 113° (115°, korr.) schmolzen. Das Pikrat enthält auf 1 Mol. Chlorphenanthren 1 Mol. Pikrinsäure:

0.2178 g Sbst.: 18.1 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{20}H_{12}O_7N_3Cl$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

Ist in Alkohol und Benzol leicht löslich.

9.10-Dichlor-phenanthren.

Bei einem Versuch, auch das in den ersten Fraktionen bei der Destillation (S. 1518) enthaltene Phenanthren für 10-Chlor-phenanthren zu verwerten, leiteten wir in eine Kohlendisulfidlösung dieser Fraktionen trocknes Chlor ein, bekamen aber hauptsächlich eine Substanz, die, aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert, in weißen Nadeln vom Schmp. 160—160.5° auftrat. Dieselbe Substanz entstand auch, wenn wir in der Kälte Chlor in eine Lösung von reinem 10-Chlorphenanthren in Kohlendisulfid oder in Kohlenstofftetrachlorid einleiteten, das Lösungsmittel abdestillierten und den Rest mit Äther wuschen oder auch diesen destillierten, da die Substanz bei etwa 400° unzersetzt siedet. Ausbeute 75 %. Sie war ein Dichlor-phenanthren:

0.2042 g Sbst.: 0.5073 g CO_2 , 0.0619 g H_2O , 0.0579 g Cl.

$C_{14}H_8Cl_2$. Ber. C 68.0, H 3.3, Cl 28.7.

Gef. » 67.8, » 3.4, » 28.4.

Wahrscheinlich lag somit das von Schmidt und Ladner (siehe oben) entdeckte 9.10-Dichlor-phenanthren vor. Es gelang uns, dies durch Oxydation zu Phenanthrenchinon zu bestätigen. Zu diesem Zwecke war es nötig, eine Lösung in Eisessig mit einem großen Überschuß an Chromsäure am Rückflußkühler mehr als zwei Stunden zu kochen. Danach wurde die Hauptmenge des Eisessigs abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Das Wasser enthielt nun Chlor-Ionen. Der entstandene Niederschlag wurde mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung ausgezogen und aus dem Auszug ein gelber Körper mit Salzsäure gefällt, der aus Eisessig als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 201° anschoß. Er war chlorfrei und brachte bei Phenanthrenchinon keine Schmelzpunktniedrigung hervor. Er war somit Phenanthrenchinon.

Trotz der sehr energischen Reaktion war nur ein Teil des Dichlor-phenanthrens oxydiert worden, der Rest konnte rein wiedergewonnen werden und gab bei erneuter Oxydation eine neue Portion Phenanthrenchinon.

9.10-Dichlor-phenanthren gibt in Alkohol keine Pikrinsäure-Verbindung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure übergeführt, die dieselben merkwürdigen Eigenschaften betrifft

Anisotropie und Viscosität aufweist, wie andere halogensubstituierten Sulfosäuren des Phenanthrens. Diese Säure wird von Hagelin näher untersucht.

Sulfonierung des 10-Chlor-phenanthrens.

Wie Sandqvist¹⁾ gefunden hat, entsteht bei der Sulfonierung von 10-Chlor-phenanthren 1-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfosäure, die er auch aus der entsprechenden Bromverbindung erhielt und näher charakterisierte. Bei der Sulfonierung verfahren wir folgendermaßen: 30 g 10-Chlor-phenanthren (Schmp. 50—51°) werden im Kölbchen auf dem Wasserbade geschmolzen und allmählich mit 25 g in derselben Weise vorgewärmter Schwefelsäure von 96—97% versetzt. (93-proz. Säure sulfoniert schon sehr unvollständig.) Darauf erwärmt man unter häufigem Schütteln 2—3 Viertelstunden auf dem Wasserbade, wobei die anfangs aus zwei Schichten bestehende Masse homogen und viscos wird, setzt noch 10 g Säure zu und erwärmt, bis die Masse fest geworden ist. Nach Auflösen in 1—2 l Wasser und Abfiltrieren des unveränderten Chlor-phenanthrens neutralisiert man die heiße Lösung mit Kalilauge und bekommt das Kaliumsalz als kleine farblose Nadeln in einer Ausbeute von 80—90% der theoretischen.

1-10.3(6)-Dichlor-phenanthren.

4 g 1-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfosäurechlorid (Schmp. 196°) wurden in einem Kölbchen geschmolzen und mit 3.5 g gepulvertem Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen versetzt. Bei jedem Zusatz trat lebhaftes Sieden ein, und wenn dieses nachließ, wurde vorsichtig in freier Flamme erwärmt. Bei zu starker Erhöhung bilden sich harzartige Produkte (das reine Sulfochlorid zersetzt sich bei 240—245° unter Gasentwicklung und Schwärzung), bei zu gelinder wird die Umsetzung unvollständig. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, getrocknet, dann aus Eisessig, der die Verunreinigungen ungelöst läßt, unter Zusatz von Tierkohle und endlich aus Alkohol umkrystallisiert. Aus Alkohol scheidet sich diese Substanz in feinen, farblosen Nadeln aus, die bei 123—123.5° (125—125.5°, korr.) schmelzen und ziemlich schwer löslich in Alkohol, in heißem Eisessig aber leicht löslich sind.

0.2135 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.0638 g H₂O, 0.0611 g Cl.

C₁₄H₈Cl₂. Ber. C 68.0, H 3.3, Cl 28.7.

Gef. » 67.8, » 3.3, » 28.6.

¹⁾ Arkiv för kemi 7, Nr. 2 [1917].

Mit dem früher von Sandqvist (siehe oben) dargestellten 3,2-Dichlor-phenanthren vom Schmp. 124° vermischt, zeigte das I-10,3(6)-Dichlor-phenanthren keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine Pikrinsäure-Verbindung konnten wir weder in Alkohol, noch in Benzol erhalten.

3-Chlor-phenanthrenchinon.

Eine Lösung von 0.7 g obigen Dichlor-phenanthrens in 30 ccm kochendem Eisessig wurde mit 1 g fester Chromsäure in kleinen Portionen unter Umrühren versetzt und die Mischung dann noch 7—8 Minuten gekocht. Bei der Abkühlung krystallisierten 0.55 g einer in orangegelben Nadeln anschließenden Substanz. Nach einer Umkrystallisation aus Eisessig war sie rein und schmolz bei 253° (261°, korr.). Sie ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig und Benzol. Bemerkenswert ist die Unlöslichkeit in Natriumbisulfidlösung.

0.2157 g Sbst.: 0.5466 g CO₂, 0.0558 g H₂O, 0.0315 g Cl.

C₁₄H₇O₂Cl. Ber. C 69.3, H 2.9, Cl 14.6.

Gef. » 69.1, » 2.9, » 14.6.

3-Chlor-phenanthrenchinon-9(10)-monoxim.

0.55 g obigen Chlor-phenanthrenchinons kochten wir 2 Stunden mit einer Lösung von 0.3 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler. Das Chinon löste sich niemals vollständig, der Niederschlag wuchs allmählich und nahm eine goldgelbe Farbe an. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt konstant 204° (Zers.). Gelbe Nadeln. Geringe Ausbeute.

3.231 mg Sbst. (nach Pregl): 0.160 ccm N (15°, 758 mm). — 4.630 mg Sbst. (nach Pregl): 0.208 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₄H₈O₂NCl. Ber. N 5.4. Gef. N 5.9, 5.3.

II-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfosäure.

10 g Kalium-Phenanthren-3-sulfonat wurden in 600 ccm heißem Wasser gelöst und nach Abkühlen auf 50° mit 1000—1200 ccm in der Kälte gesättigtem Chlorwasser allmählich im Laufe mehrerer Stunden versetzt. Nach starkem Einengen der rotgefärbten Flüssigkeit krystallisierten etwa 3 g eines noch unreinen Kaliumsalzes aus. Die nunmehr schwarzrote Mutterlauge enthält offenbar ein Oxydationsprodukt, das analog dem bei der Bromierung¹⁾ entstehenden ist. Aus 35 g Phenanthren-3-sulfonat erhielten wir 22 g rohes und nach frak-

¹⁾ Sandqvist, Arkiv för kemi 6, Nr. 3, S. 13 [1914].

tionierter Krystallisation 19 g jedoch noch nicht völlig reines Kaliumsalz. Es krystallisierte in kleinen, schlecht ausgebildeten Nadeln und war in Wasser sehr schwer löslich.

Die freie Säure stellten wir durch Zersetzung ihres Chlorides (siehe unten) dar. 0.5 g fein gepulvertes Sulfochlorides (Schmp. 169—170°) wurden mit 2 ccm Wasser auf 140—150° erhitzt. In einer Viertelstunde war alles zersetzt. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, war sie äußerst viscos und trübe und erwies sich im Polarisationsmikroskop als krystallinisch, von demselben Typus wie die I-10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfosäure¹⁾. Der Klärpunkt dieser Lösung lag bei 35°.

Der Chlorwasserstoff entwich ziemlich leicht auf dem Wasserbade. Säure, die an der Luft gestanden hat, schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 150°. Ihr Wassergehalt schwankt mit der Luftfeuchtigkeit um etwa 1%. Sie verliert über Schwefelsäure 8.4%, bei 115° noch 4.7% und ist dann wasserfrei. 13.1% entsprechen etwa 2½ H₂O. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 207° und scheint dicht vorher ein zähflüssiges und trübes Stadium zu durchlaufen.

Eine verdünnte Lösung der Chlorwasserstoff-freien Säure ist nicht auffallend viscos; das wird sie aber, wenn man sie mit einer starken Säure (z. B. Salpetersäure oder Salzsäure) versetzt. Auch die Chlorwasserstoff-freie Säure bildet in hinreichend konzentrierter Lösung eine krystallinische Flüssigkeit von demselben allgemeinen Aussehen wie die I-Chlor- und -Brom-phenanthren-sulfosäuren. Leider hatten wir nicht Material genug, um einige Messungen des Klärpunktes und der Viscosität anstellen zu können.

Die Säure schmeckt sauer und stark bitter. Ihre Salze scheinen nicht so schwer löslich wie die der I-Chlor- und -Brom-phenanthren-sulfosäuren zu sein.

II-10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfochlorid.

19 g gepulvertes und bei 160—170° getrocknetes Kaliumsalz wurden im Kölbchen noch heiß mit 16 g Phosphorpentachlorid durch Schütteln innig gemischt, wobei Reaktion eintrat und die Masse halbflüssig wurde. Nach Behandeln mit Wasser, Filtrieren und Trocknen auf dem Wasserbade wurde die Masse mit Benzol gekocht, das den größten Teil leicht löste. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol lag das Chlorid als graues Krystallpulver, aus unregelmäßigen, oft rhombenförmigen Blättern bestehend, vor. Schmp. 171°.

¹⁾ O. Lehmann hat neuerdings diese Säure einer eingehenden optischen Untersuchung unterworfen. Ann. d. Phys. [4] 55, 81 [1918].

0.2066 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0483 g H₂O, 0.1545 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₂Cl₂S. Ber. C 54.0, H 2.6, S 10.3.

Gef. » 54.1, » 2.6, » 10.3.

II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren.

Diese Verbindung stellten wir analog der I-Verbindung (S. 1522) dar aus 5.7 g obigen Sulfochlorids und 4 g Phosphorpentachlorid. Die Reaktion verläuft indessen hier weniger glatt, indem einerseits rotgefärbte Oxydationsprodukte entstehen, die man jedoch durch Kochen mit Tierkohle entfernen kann, andererseits ein höheres Chlorphenanthren — wahrscheinlich das noch unbekannte 3.9.10-Trichlorphenanthren — sich bildet. Daß diese Verbindung hier entsteht, ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß I-10.3(6)-Dichlorphenanthren sich als Nebenprodukt bei der Behandlung von Phenanthren-3-sulfochlorid mit Phosphorpentachlorid bildet. Ist der der Konstitution I entsprechende Brückenplatz schon mit Chlor besetzt, wie bei der oben besprochenen Darstellung von I-10.3(6)-Dichlorphenanthren, so geht die Reaktion ziemlich glatt bis zur Bildung von Dichlorphenanthren; ist es dagegen der der II-Konstitution entsprechende Brückenplatz, der schon mit Chlor besetzt ist, so kann noch ein Chloratom leicht in den I-Platz eintreten, was hier der Fall sein dürfte, und somit Trichlorphenanthren anstehen.

Dieses Trichlorphenanthren ist sehr schwer zu entfernen, weil es schwerer löslich als das Hauptprodukt ist und wahrscheinlich mit diesem Mischkrystalle bildet.

Nach Kochen mit Tierkohle in Eisessig und mehrmaligem Umkrystallisieren aus diesem und dann aus Alkohol erhielten wir eine schwerlöslichste Fraktion, die scharf (bei 109—109.5°) schmolz und gemäß der Analyse zwar nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthielt, von den ersten Stoffen aber weniger, von Chlor mehr als sich für Dichlorphenanthren berechnet. Die nachfolgenden Fraktionen gaben dagegen eine bei 113° schmelzende, in feinen, farblosen Nadeln aus Alkohol krystallisierende Substanz, die wenigstens ziemlich reines II-10.3(6)-Dichlorphenanthren ist:

3.662 mg Sbst. (nach Pregl): 9.05 mg CO₂, 0.92 mg H₂O. — 3.117 mg Sbst. (nach Pregl): 7.74 mg CO₂, 1.04 g H₂O.

C₁₄H₈Cl₂. Ber. C 68.0, H 3.3.

Gef. » 67.4, 67.7, » 2.8, 3.7.

Es ist indessen nicht unmöglich, daß die völlig reine Substanz noch etwas höher schmilzt. Eine Mischprobe mit I-10.3(6)-Dichlorphenanthren schmolz bei 90—95°.

Die Oxydation mit Chromsäure führten wir in derselben Weise wie bei der I-Verbindung durch und bekamen in guter Ausbeute eine seidenglänzende, tiefgelbe Masse von feinen Nadeln, die, einmal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 251.5—252.5° schmolz. Das Gemisch mit dem bei der Oxydation der I-Verbindung erhaltenen 3-Chlorphenanthrenchinon schmolz bei 252—253°.

Upsala, Universitätslaboratorium.

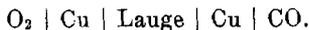
155. K. A. Hofmann: Die Aktivierung von Kohlenoxyd am metallischen Kupfer und die Generatorgaskette, sowie die elektromotorische Betätigung von Alkaliformiat.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1918.)

Nach vorausgehender Mitteilung¹⁾ wird Kohlenoxyd in Gegenwart von Sauerstoff an alkalisch benetztem Kupferkontakt bei Zimmertemperatur rasch zu Kohlensäure oxydiert, und zwar hauptsächlich durch die Wirkung eines Kupferprimäroxyds von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$. Dabei blieb unentschieden, ob neben dem Sauerstoff, der durch Bildung dieses Kupfersuperoxyds aktiviert wird, auch das Kohlenoxyd in Berührung mit dem metallischen Kupfer nicht nur adsorbiert, sondern in einen neuen wirksameren Zustand gelangt.

Diese wichtige Frage ließ sich entscheiden, wenn es gelang, den Vorgang Sauerstoff \rightarrow Kupfer \rightarrow Oxyd \rightarrow Kohlenoxyd-Kohlensäure räumlich zu trennen unter Aufbau einer galvanischen Kette, die Sauerstoff | Kupfer am einen und Kohlenoxyd | Kupfer am andern Pol enthielt, getrennt durch einen alkalischen Elektrolyten nach dem Schema:



In der Tat gibt diese Zusammenstellung Spannungen von 0.92 Volt etwa und unter besonderen Bedingungen solche bis 1.04 Volt bei 20°, was unter Berücksichtigung des Einzelpotentials der Sauerstoff-Kupferoxyd-Elektrode zu:

$$\text{EMK} (\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) = 1.32 \text{ Volt}$$

führt.

Der aus der Dissoziation der Kohlensäure nach Nernst und v. Wartenberg²⁾ berechnete Wert der freien Energie der Kohlen-

¹⁾ B. 51, 1334 [1918].

²⁾ Göttinger Nachrichten 1905, Heft 1.