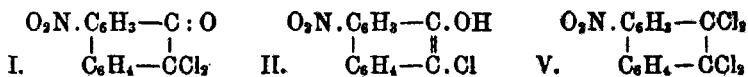


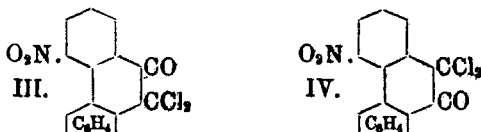
68. Julius Schmidt und Emil Äckerle: Umsetzung von Chlorphenanthronen. (Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXV.¹⁾)

(Eingegangen am 3. Januar 1924.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2-Nitrophenanthrenchinon ergibt zwei Isomere, die unterschieden worden sind als 2-Nitro-9.9- und 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron oder kürzer als α - und β -Verbindung²⁾. Wir haben dieselben nunmehr einem näheren Studium unterzogen. Läßt man Hydroxylamin-Chlorhydrat auf die α -Verbindung (I) einwirken, so entsteht 2-Nitro-9.10-chlor-oxy-phenanthren (II) vom Schmp. 223° und nicht, wie zu erwarten war, ein Oxim. Das Hydroxylamin-Chlorhydrat wirkt also hierbei als gelindes Reduktionsmittel. Dieselbe Reaktion läßt sich auch mit der β -Verbindung durchführen. An Stelle von Hydroxylamin-Chlorhydrat verwendet man zweckmäßiger freies Phenyl-hydrazin. Es geht aus diesen Umsetzungen hervor, daß in den 2-Nitro-chlor-phenanthronen das Chlor, entgegen allen Erwartungen, recht fest am Kern haftet. Noch deutlicher ergibt sich das daraus, daß beim 20-stdg. Kochen der α -Verbindung in benzolischer Lösung mit molekularem Silber keine Herausnahme von Chlor stattfindet, während das 9.9-Dichlor-fluoren hierbei in Bis-diphenylen-äthen übergeht.



In gleicher Weise wie das 2- reagiert auch das 4-Nitro-phenanthrenchinon mit Phosphorpentachlorid. Es entstehen zwei Isomere, die als 4-Nitro-9.9-dichlor-10-phenanthron und 4-Nitro-10.10-dichlor-9-phenanthron oder kürzer als α - und β -4-Nitro-*ms*-dichlor-phenanthron bezeichnet werden (III und IV): Es soll jedoch durch diese Bezeichnungsweise nur die bestehende Isomerie der beiden Verbindungen ausgedrückt werden; ob die Chloratome im einzelnen Falle in Stellung 9 oder 10 haften, ist noch unentschieden. Beide Phenanthrone lieferten mit Hydroxylamin-Chlorhydrat oder mit Phenylhydrazin die entsprechenden Chlor-oxy-phenanthrene.



Über die Ausbeuten, mit welchen die genannten Verbindungen vom Phenanthrenchinon aus zu erhalten sind, gibt die nachfolgende Zusammenstellung (S. 364) Aufschluß.

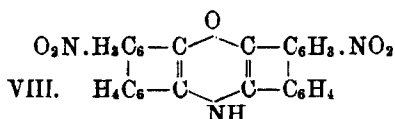
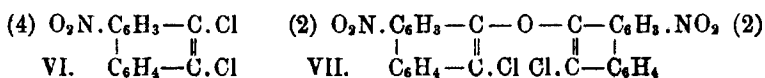
Beim Erhitzen einer trockenen Mischung von 4-Nitrophenanthrenchinon und Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr bei 120—125° entsteht 4-Nitro-9.9.10.10-tetrachlor-dihydrophenanthren (V) vom Schmp. 164°. Die Ausbeute an V ist eine sehr geringe, sie schwankt zwischen 10—15% und hängt zudem noch von Zufälligkeiten ab.

¹⁾ Die XXXIV. Mitteilung findet sich B. 56, 1331 [1923].

²⁾ J. Schmidt und O. Spoun, B. 55, 1194 [1922].

		100 g Phenanthrenchinon		Nitrieren mit konz. HNO ₃ (D. 1.4) →		
2-Nitro-phenanthrenchinon	50 g	} $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$	α -2-Nitro-dichlor-phenanthron	15 g,		
			β -2- »	»	2.0 »	
			α -4- »	»	9 »	
4- »	30 g	} $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$	β -4- »	»	1.5 »	
			α -2-Nitro-chlor-oxy-phenanthren	15 g,		
			β -2- »	»	2.0 »	
			α -4- »	»	9 »	
			β -4- »	»	1.5 »	

Zum Nachweis der Stellung der 4 Chloratome in 9 und 10 versuchten wir V mit Chromsäure zum Chinon zu oxydieren, was jedoch nicht gelang, da wir in allen Fällen das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewannen. Die Chloratome haften also sehr fest. Das wird weiter dadurch bestätigt, daß sich die Verbindung auch mit *o*-Phenylendiamin, mit Hydroxylamin-Chlorhydrat, mit Semicarbazid-Chlorhydrat, sowie mit alkohol. Ammoniak beim Kochen am Rückflußkühler nicht umsetzt. Beim Kochen der alkohol. Lösung mit freiem Phenylhydrazin entsteht 4-Nitro-9.10-dichlor-phenanthren (VI) vom Schmp. 137°. Es bildet sich auch bei 50-stdg. Einwirkung sowohl von sogenanntem Naturkupfer, als auch von molekularem Silber auf die absolut trockene Benzol-Lösung von V. Dieses Verhalten, d. h. die Abspaltung von 2 Chloratomen und der dadurch bewerkstelligte Übergang des partiell hydrierten dritten Benzolkerns in einen echt aromatischen kann nicht Wunder nehmen, da die ausgesprochene Neigung partiell hydrierter Verbindungen, sich in echt aromatische zu verwandeln, hinlänglich bekannt ist. Auffallender ist jedoch die Tatsache, daß die beiden in Stellung 9 und 10 verbleibenden Chloratome jedem Angriff, z. B. dem Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im Einschlußrohr, widerstehen, daß sie also überaus fest mit dem Molekül verkettet sein müssen.



Bei der Darstellung des Acetylderivates vom 2-Nitro-chlor-oxy-phenanthren II durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht neben dem Acetylderivat noch ein braunes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das als Di-[2-nitro-9-chlor-phenanthryl-10]-oxyd (VII) anzusprechen ist. Beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im Einschlußrohr geht letzteres in das 2-Nitro-phenanthroxazin (VIII) über, ein Substitutionsprodukt des zuerst von Bamberger und Grob³⁾ dargestellten Phenanthroxazins. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel weinroter Farbe.

Vom 4-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren ausgehend gelangten wir unter denselben Bedingungen, wie sie eben geschildert wurden, zum 4-Nitro-phenanthroxazin, das seinen Eigenschaften nach vollständig dem 2-Nitro-phenanthroxazin gleicht.

³⁾ Bamberger und Grob, B. 34, 533 [1901].

Beschreibung der Versuche.

2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron und 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron.

20 g reines Phenanthrenchinon werden mit 120 ccm trockenem Benzol und 40 g Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler gekocht, wobei Kühler und Kolben durch Glasschiff miteinander verbunden sind. Zunächst entweichen Phosphorchloride und allmählich, etwa nach $\frac{3}{4}$ Stdn., entsteht aus der Suspension eine klare oder fast klare Lösung. Man filtriert und läßt das Filtrat im Exsiccator am besten einige Tage stehen, damit das sich aus der übersättigten Lösung zuerst abscheidende 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron möglichst vollständig auskrystallisiert. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Benzol und krystallisiert das so erhaltene Produkt aus Eisessig um. Man erhält es auf diese Weise scharf bei 186° schmelzend. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Um die in der benzolischen Mutterlauge enthaltenen Mengen des β -Produktes zu erhalten, engt man dieselbe im Vakuum auf ca. $\frac{1}{3}$ ein, und gießt sie darauf in eine Porzellanschale. Die braune, etwas dicke Flüssigkeit wird sofort mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben. Hierbei gehen Verunreinigungen und Phosphorchloride in Lösung, das Reaktionsprodukt fällt in vollständig weißen Flocken aus und kann sofort nach dem Abfiltrieren und Trocknen, zur Trennung der beiden Isomeren aus Benzol, fraktioniert krystallisiert werden. Bei einiger Übung erhält man hierbei beide Isomeren so rein, daß sie zur Herstellung von Derivaten nicht mehr aus Eisessig umkrystallisiert zu werden brauchen.

2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren (II).

1. 3 g reines 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron werden in 600 ccm Alkohol gelöst und in die heiße Lösung 6 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in festem Zustande gegeben. Das Ganze wird auf dem Sandbade 7 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei die anfangs grünliche Farbe der Lösung allmählich in ein sattes Gelb umschlägt. Die gelbe Lösung wird auf 150—200 ccm eingengt. Bei längerem Stehen der Lösung scheiden sich ca. 2.5 g 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren vom Schmp. 213° ab, bisweilen durchsetzt von Tafeln von Hydroxylamin-Chlorhydrat, das durch Waschen mit etwas Wasser leicht entfernt werden kann. Das so in gelben Nadeln erhaltene 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert und zeigt in reinem Zustande den Schmp. 223°.

0.1874 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.2312 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 744 mm). — 0.2526 Sbst.: 0.1308 g AgCl.

C₁₄H₈O₃NCl. Ber. C 61.43, H 2.92, N 5.11, Cl 12.98.

Gef. » 61.47, » 3.01, » 5.16, » 12.80.

2. 3 g 2-Nitro-9.9-dichlor-phenanthron werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 25 ccm Alkohol zu einem Brei verrieben und hierzu 10 g Phenylhydrazin unter Umrühren gegeben. Es tritt sofort Reaktion unter Aufschäumen und Erwärmen ein, und nicht selten löst sich ein Teil der Substanz mit braunroter Farbe. Nach 2 Stdn. ist die Reaktion vollständig beendigt, das 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren hat sich wieder abgeschieden und kann abfiltriert werden. Es wird mit Alkohol gewaschen und der Reihe nach aus Alkohol, Eisessig und Benzol umkrystallisiert. Es zeigt dann den Schmp. 222—223°, ist aber statt rein gelb immer noch schwach rot gefärbt.

0.2547 g Sbst.: 121 ccm N (20°, 740 mm). — C₁₄H₈O₃NCl. Ber. N 5.11. Gef. N 5.25.

2-Nitro-9-chlor-10-[acetyl-oxy]-phenanthren.

2 g reines 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren werden mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht. Zunächst geht alles in Lösung, nach ungefähr 5 Min. scheidet sich eine braune Substanz in feiner Form ab, die nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen abfiltriert wird und auf die wir später zurückkommen werden. Das Filtrat hiervon wird eine weitere Viertelstunde gekocht und stark eingeengt. Nach eintägigem Stehen dieser Lösung war eine bräunlich gefärbte Substanz in warzenförmigen Aggregaten abgeschieden, die aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, in gelblich weißen Nadeln auskristallisierte und den Schmp. 228° zeigte.

0.2641 g Sbst.: 0.5909 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.2287 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₆H₁₀O₄NCl. Ber. C 60.86, H 3.17, N 4.44. Gef. C 61.02, H 3.02, N 4.51.

Das Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann dargestellt, schmilzt bei 220°.

0.2166 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 736 mm). — C₂₁H₁₂O₄NCl. Ber. N 3.71. Gef. N 3.91.

2-Nitro-10-chlor-9-oxy-phenanthren.

1.0 g reines 2-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron vom Schmp. 164° wird in 150 ccm Alkohol gelöst, 2 g festes Hydroxylamin-Chlorhydrat zugefügt, die Lösung 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann eingedampft. Das abgeschiedene Produkt wird durch Waschen mit Wasser von Hydroxylamin-Chlorhydrat befreit und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so gelb gefärbte Kryställchen, die bei 193° schmelzen.

0.1837 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 738 mm). — C₁₄H₈O₃NCl. Ber. N 5.11. Gef. N 5.28.

Darstellung der beiden isomeren α - und β -4-Nitro-dichlor-phenanthrone.

20 g reines 4-Nitro-phenanthrenchinon werden mit 120 ccm trockenem Benzol und 40 g Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler gekocht. Kühler und Kolben sind durch einen Glasschliff verbunden. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen hat die farblose Lösung eine gelbrote Farbe angenommen und ist klar geworden. Sie wird filtriert und bleibt einen Tag lang im Exsiccator stehen. Hierbei scheiden sich große, dunkelbraune Krystalle ab. Man trennt dieselben von der Lösung durch Abfiltrieren, wäscht mit wenig Benzol und kristallisiert sie aus Eisessig um.

So erhält man die α -Verbindung in hellgelben, bisweilen durch Spuren von Phosphorchlorid auch bräunlich gefärbten Krystallen, die scharf bei 203° schmelzen. Die Ausbeute an dieser α -Verbindung beträgt 3 g. Sie ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol.

0.2771 g Sbst.: 0.5560 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.3928 g Sbst.: 16.7 ccm N (23°, 742 mm). — 0.2761 g Sbst.: 0.2583 g AgCl.

C₁₄H₇O₃NCl₂. Ber. C 54.55, H 2.29, N 4.55, Cl 23.02.

Gef. » 54.73, » 2.29, » 4.65, » 23.13.

Die Mutterlauge von ihr werden im Vakuum so weit eingeengt, bis eine dickflüssige Masse vorliegt. Sie wird mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen und 1.5 g 4-Nitro-10.10-dichlor-phenanthron sich als feinpulvrige Masse abscheiden. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt es bei 137°.

Nicht nur die β -Form an sich, sondern alle Glieder der β -Reihe sind in sämtlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die der α -Reihe.

0.1987 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.2168 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 744 mm). — 0.3190 g Sbst.: 0.2990 g AgCl.

C₁₄H₇O₃NCl₂. Ber. C 54.55, H 2.29, N 4.55, Cl 23.02.

Gef. » 54.26, » 2.42, » 4.68, » 23.17.

4-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren.

1. 4.0 g reines 4-Nitro-9,9-dichlor-phenanthron werden in 160 ccm Alkohol gelöst und dazu 7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in festem Zustande gegeben. Das Ganze wird 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, und auch hier ist der Farbenumschlag von Grün nach Gelb zu beobachten. Die alkohol. Lösung wird auf 250 ccm eingengt, wobei sich aus der noch heißen Lösung ein gelbes Produkt in flockiger Form abscheidet. Es zeigt genau denselben Schmp. 203° wie das Ausgangsprodukt. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

0.3306 g Sbst.: 0.7420 g CO₂, 0.922 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 8.8 ccm N (19° 744 mm). — 0.2444 g Sbst.: 0.1296 g Ag Cl.

C₁₄H₉O₂NCl. Ber. C 61.43, H 2.92, N 5.11, Cl 12.98.
Gef. » 61.21, » 3.11, » 5.22, » 13.11.

Zu derselben Verbindung gelangt man auch mit Hilfe von salzsaurem und freiem Phenylhydrazin.

4-Nitro-9-chlor-10-[acetyl-oxy]-phenanthren

2.0 g α-4-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren werden mit 80 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und diese Lösung 1/2 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei ist nicht das Auftreten eines braunen Produktes zu bemerken, so daß sich also das 4-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren anders verhält als das 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren. Dies wird wohl seinen Grund in der leichten Acetylierbarkeit des 4-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthrens haben, neben der die wasserentziehende Wirkung des Essigsäure-anhydrids garnicht mehr in die Erscheinung tritt. Auch sonst verhält sich das 4-Nitro-9-chlor-10-[acetyl-oxy]-phenanthren etwas anders, indem beim Einengen auf ca. 30 ccm spontan die Hauptmenge desselben als gelbliches Produkt in pulveriger Form ausfällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den Schmp. 223°.

0.3156 g Sbst.: 0.7026 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄NCl. Ber. C 60.86, H 3.17. Gef. C 60.72, H 3.27.

Das Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Kryställchen vom Schmp. 196°.

0.2662 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 745 mm). — C₂₁H₁₂O₄NCl. Ber. N 3.71. Gef. N 4.06.

4-Nitro-10-chlor-9-oxy-phenanthren wird aus dem 4-Nitro-10-dichlor-phenanthron in gleicher Weise mit Hydroxylamin-Chlorhydrat erhalten wie die eben beschriebene Verbindung. Es schmilzt bei 153—154°. Sein Benzoylderivat krystallisiert aus Eisessig in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 188—189°.

0.2816 g Sbst.: 0.6868 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₄NCl. Ber. C 66.75, H 3.18. Gef. C 66.52, H 2.96.

4-Nitro-9.9.10.10-tetrachlor-dihydrophenanthren (V).

10 g 4-Nitro-phenanthrenchinon werden mit 30 g Phosphorpentachlorid innig gemischt und die Mischung im zugeschmolzenen Rohr 9 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter starkem Druck. Der Rohrinhalt, in ein geräumiges Becherglas mit Wasser gegeben, erstarrt allmählich zu einer braungelben, spröden Masse. Sie wird wiederholt mit Wasser in der Reibschale verrieben, auf Filtrierpapier an der Luft, schließlich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man pulverisiert sie fein und kocht auf dem Wasserbade mit 500 ccm Alkohol aus. Die tiefrote alkohol. Lösung wird vom Ungelösten abgesehen und auf die Hälfte eingengt. Beim Erkalten der alkohol. Flüssigkeit scheiden sich zunächst schmierige Produkte ab, die zu Boden sinken, dann erst beginnt ein gelbroter, krystallinischer Körper sich an den Gefäßwänden anzusetzen. Sobald man das bemerkt, wird die alkohol. Lösung durch ein Faltenfilter abgesehen und nun längere Zeit sich selbst überlassen. Im Laufe von 24 Stdn. scheiden sich ca. 2.2 g eines rot gefärbten Produktes vom Schmp. 151—155° ab. Das-

selbe wird zunächst aus Ligroin umkrystallisiert, wodurch es als bräunlich gelbe Substanz vom Schmp. 164—165° und in einer Höchstausbeute von 1,5 g erhalten wird. Schließlich krystallisiert man es nochmals aus Eisessig um und erhält es dann in feinen, braungelben Nadeln, Die Verbindung löst sich gut in sämtlichen Lösungsmitteln.

0.2813, 0.2479 g Sbst.: 0.6044, 0.4223 g CO₂, 0.0505, 0.0525 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 744 mm). — 0.2162 g Sbst.: 0.3458 g Ag Cl.

C₁₄H₇O₂NCl₄. Ber. C 46.28, H 1.93, N 3.87, Cl 39.12.
Gef. » 46.55, 46.46, » 2.01, 2.37, » 3.77, » 39.54.

4-Nitro-9.10-dichlor-phenanthren (VI).

Man erhält es aus V durch Abspaltung von 2 Chloratomen entweder mit Phenylhydrazin oder mit molekularem Silber.

1. Umsetzung mit Phenylhydrazin: 1.0 g Substanz wird durch Kochen am Rückflußkühler in 70 ccm Alkohol gelöst und dazu 2.5 g Phenylhydrazin gegeben. Das Ganze wird 7 Stdn. gekocht, wobei sich die Lösung allmählich rot färbt. Aus der erkalteten Lösung schied sich über Nacht eine gelbrote Substanz in feinen Nadelchen ab, die in der Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial war. Das Filtrat hiervon wurde auf die Hälfte eingeeengt. Aus der Lösung schied sich beim Stehen ein rotgelbes Produkt ab, das als Rohprodukt bei 133—135° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136—137° schmolz. Die Verbindung war von derart gespinnstartigem, seidenfaserigem Gewebe, daß sie sich nicht pulverisieren ließ. Die Ausbeute betrug 0.3 g.

0.2091 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 750 mm). — 0.2402 g Sbst.: 0.2393 g Ag Cl.

C₁₄H₇O₂NCl₂. Ber. N 4.79, Cl 24.32. Gef. N 4.86, Cl 24.63.

2. Umsetzung mit molekularem Silber: Das molekulare Silber erhielten wir durch Reduktion einer wäßrigen Silbernitrat-Lösung mit einer genügenden Menge 40-proz. Formaldehyd bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad.

1.0 g 4-Nitro-9.9.10.10-tetrachlor-dihydrophenanthren wird in 80 ccm absolut trockenem Benzol gelöst und hierzu 4 g molekulares Silber gegeben. Das Ganze wird 50 Stdn. ununterbrochen am Rückflußkühler unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit erhitzt. Die noch heiße Lösung wird filtriert und das zurückbleibende Silber mit heißem Benzol nachgewaschen. Die benzolische Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich in sehr geringer Menge ein Produkt vom Schmp. 175° ab, das nicht näher untersucht wurde. Die Mutterlauge hiervon wurde stark eingeeengt, wobei sich die Hauptmenge, ca. 0.7 g, in feinen Nadelchen abschied. Sie lieferte beim fraktionierten Krystallisieren aus Alkohol als erste Krystallisation unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 160—162°, als zweite 4-Nitro-9.10-dichlor-phenanthren vom Schmp. 137°.

0.1874 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 738 mm). — C₁₄H₇O₂NCl₂. Ber. N 4.79. Gef. N 5.05.

Di-[2-nitro-9-chlor-phenanthryl-10]-oxyd oder 2-Nitro-9-chlor-10-phenanthryläther (VII).

0.8 g reines 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren werden mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht. Zunächst geht alles in Lösung, doch schon nach 5 Min. beginnt sich eine braune Substanz abzuschneiden. Man läßt noch 10 Min. kochen, filtriert dann ab. Der braune Rückstand wird getrocknet; er schmilzt noch nicht bei 370° und ist in den meisten Lösungsmitteln gänzlich unlöslich. Die Rohausbeute betrug 0.6 g. Zur Reinigung wurde er 1½ Stdn. mit Alkohol, dann mit Eisessig ausgekocht.

0.2564 g Sbst.: 0.5860 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 744 mm).

C₂₈H₁₄O₄N₂Cl₂. Ber. C 63.52, H 2.65, N 5.29. Gef. C 63.23, H 2.84, N 5.32.

2-Nitro-phenanthroxazin (VIII).

2 g 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren werden mit 20 ccm alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Die braune Substanz wird abfiltriert, mit heißem Wasser zur Entfernung etwa zugleich abgeschiedenen Chlorammoniums gewaschen und getrocknet. Sie schmilzt noch nicht bei 370° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wird sie längere Zeit mit Alkohol ausgekocht.

0.1781 g Sbst.: 0.4654 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1973 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 736 mm).

C₂₈H₁₄O₅N₂. Ber. C 71.04, H 2.97, N 8.88. Gef. C 71.26, H 3.09, N 9.00.

Das 2-Nitro-phenanthroxazin löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe. Die Lösung wird bei Zusatz von Nitraten oder Chloraten gelb.

Stuttgart, im Januar 1924.

69. F. Reindel und L. Schubert:

Versuche zur Synthese *meta*-ständiger Ringsysteme (II).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Januar 1924.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde versucht; ausgehend von dem 1.3-Xylylenbromid zu *meta*-ständigen Ringsystemen zu gelangen. Die dort angewendete, glatt verlaufende Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Phenole und Thiophenole veranlaßte uns, diese Reaktion auf die Dioxycenzole, sowie auf das bekannte 1.3-Dithioresorcin zu übertragen in der Erwartung, auf diese Weise durch Umsetzung der beiden Hydroxylgruppen zu *meta*-Ringäthern zu gelangen.

Die Umsetzung des 1.3-Xylylenbromids mit Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon unter den l. c. angegebenen, für Phenole üblichen Bedingungen (alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat in der Kälte) liefert Produkte von sehr unerquicklichen Eigenschaften. Je nach den molekularen Mengen erhält man alkali-lösliche oder -unlösliche, meist amorphe Körper, mit denen alle Reinigungsversuche vergeblich sind. Arbeiten bei Luftabschluß, vorherige Isolierung des Mononatriumsalzes des betreffenden Dioxycenzols änderten an diesem Ergebnis nichts.

Es lag nahe, eine Besserung des Versuchsverlaufs durch Festlegung einer der beiden Hydroxylgruppen zu versuchen. In der Tat zeigte es sich, daß die bekannten Monomethyläther des Brenzcatechins und Hydrochinons in glatter Reaktion und relativ guter Ausbeute die erwarteten Verbindungen: den 1.3-Xylylenglykol-di-*o*-anisyläther (I) und den 1.3-Xylylenglykol-di-*p*-anisyläther ergaben, während der Resorcin-monomethyläther unter den gleichen Bedingungen nur ein halogenhaltiges Öl lieferte. Zur Verwirklichung des eingangs erwähnten Zieles waren die erhaltenen Verbindungen jedoch ungeeignet, da es nicht gelingt, ohne tieferen Eingriff in das Molekül die Methylgruppe wieder zu entfernen. Zu diesem Zweck mußten leichter abspaltbare Gruppen in An-

¹⁾ B. 56, 1550 [1923].