

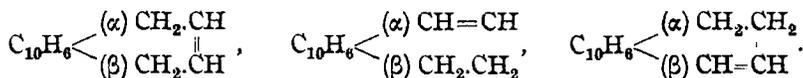
391. G. Schroeter: Über Hydrierung des Phenanthrens.

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. September 1924.)

Über hydrierte Phenanthrene finden sich, wie über hydrierte Anthracene, im Schrifttum eine Reihe von Angaben; aber auch hier gilt wie dort, daß bisher für keines der hergestellten Produkte ein ganz einwandfreier Strukturbeweis erbracht worden ist, und daß die Reinheit der Mehrzahl der beschriebenen Substanzen in Zweifel zu ziehen ist.

1. Dihydro-phenanthren, $C_{14}H_{12}$: Es sind theoretisch nicht weniger als 24 Formen möglich — von Additionen in *meta*-Stellungen und unwahrscheinlichen Brückenbindungen abgesehen. Dennoch entsteht bei verschiedenen Verfahren und Temperaturen¹⁾ anscheinend stets nur ein Dihydro-phenanthren, Schmp. 94°, welches im Gegensatz zum Meso-dihydro-anthracen ein beständiges Pikrat bildet. Dieser letztere Umstand scheint dafür zu sprechen, daß in diesem Dihydro-phenanthren ein regulärer Naphthalin-Ring enthalten ist, entsprechend den Formeln:



Dieser Auffassung, welche auch die Bildung des gleich näher zu besprechenden Oktanthrens und Tetanthrens bei der weiteren Hydrierung des Phenanthrens oder Dihydro-phenanthrens zwanglos erklären würde, steht aber die Beobachtung entgegen, daß Dihydro-phenanthren in ätherischer Lösung bei 0° kein Brom addiert (l. c.); im Schrifttum wird daher die Formel $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \end{matrix}$

bevorzugt, die auch den Vorteil der größten Symmetrie hat, aber die Bildung des Pikrates auffallend erscheinen läßt und für die Bildung des Oktanthrens (und auch des Tetanthrens s. w. u.) bei weiterer Hydrierung eine ähnliche Wanderung von H-Atomen erfordert, wie sie für die Bildung des Tetracens und Okthracens aus Meso-dihydro-anthracen (s. die voranstehende Abhandlung) angenommen werden muß. Diese Annahme wird aber erst zulässig sein, wenn die Struktur des Dihydro-phenanthrens sicherer als durch den negativen Befund eines Versuches der Bromaddition bewiesen sein wird. Wir sind mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigt.

2. α -Tetrahydro-phenanthren, $C_{14}H_{14}$, Sdp. 307°, D^{20} 1.080, Pikrat, Schmp. 105—107°, aus Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol²⁾ oder katalytische Reduktion nach Ipatiew³⁾.

3. β -Tetrahydro-phenanthren, $C_{14}H_{14}$, Sdp. 302—303°, D^{20} 1.085, kein Pikrat bildend, aus Phenanthren mit HJ und Phosphor⁴⁾.

4. Hexahydro-phenanthren, $C_{14}H_{18}$, Sdp. 289—290°, D^{20} 1.045, aus Phenanthren mit HJ und Phosphor⁵⁾. Als Hexahydro-phenanthren wird ferner ein nach der Sabatierschen Methode gewonnenes Produkt, Sdp. 305—307°, beschrieben, das aber wegen seines Pikrat-Schmelzpunktes 106° (s. o.) α -Tetrahydro-phenanthren enthalten haben dürfte⁶⁾.

1) B. 40, 4247 [1907], 41, 999 [1908].

2) B. 40, 4249 [1907]. 3) B. 41, 999 [1908]. 4) B. 40, 4251 [1907].

5) l. c., S. 4252. 6) C. r. 140, 942 [1905].

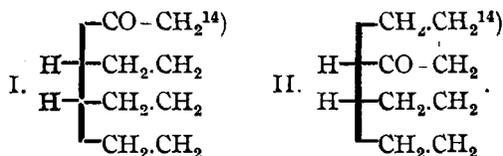
5. Oktahydro-phenanthren, $C_{14}H_{18}$, Sdp. 282° , D^{20} 1.012 bzw. $280-285^{\circ}$ und D^{16} 0.993, ist aus Phenanthren mit HJ und Phosphor⁷⁾ bzw. durch katalytische Reduktion nach Sabatier⁸⁾ oder nach Ipatiew⁹⁾ gewonnen worden.

6. Dekahydro-phenanthren, $C_{14}H_{20}$, Sdp. $274-275^{\circ}$, D^{20} 0.993, aus Phenanthren mit HJ und Phosphor¹⁰⁾, ebenso 7. Dodekahydro-phenanthren, $C_{14}H_{22}$, Sdp. $268-268^{\circ}$, D^{20} 0.964.

8. Perhydro-phenanthren, $C_{14}H_{24}$, Sdp. $266-276^{\circ}$, katalytisch nach Ipatiew¹¹⁾. Die Einheitlichkeit dieser höher hydrierten Phenanthrene kann, wie gesagt, bezweifelt werden, wie im Folgenden durch Reindarstellung einiger Produkte, des Tetanthrens und des Oktanthrens, gezeigt wird.

Die für Gewinnung größerer Mengen von Hydrierungsprodukten des Phenanthrens in erster Linie in Frage kommende katalytische Reduktionsmethode scheint bei den oben zitierten Versuchen zur Gewinnung der höheren Hydrophenanthrene nur bei gewaltsamer Anwendung von Erfolg gewesen zu sein, vermutlich wegen mangelnder Reinheit des verwendeten Phenanthrens. Wir haben zur Reinigung des technischen Phenanthrens ähnliche Mittel wie zur Reinigung des Naphthalins verwendet, nämlich Fraktionierung und Verrühren des geschmolzenen Phenanthrens mit kleinen Mengen fein verteilter oder leicht schmelzbarer Metalle, insbesondere Natrium. Das so gereinigte Phenanthren konnte in analoger Weise, wie Naphthalin und Anthracen, in geschmolzenem oder in Tetralin gelöstem Zustande in Druckautoklaven mit nickel-haltigen Katalysatoren bei mäßig hohen Temperaturen bequem reduziert werden. Nach Aufnahme von 8 H-Atomen¹²⁾ verlangsamte sich die Wasserstoff-Aufnahme erheblich, und es wurde als überwiegendes Hauptprodukt ein Oktahydro-phenanthren erhalten, Schmp. 16.7° , Sdp. 285° , D^{20} 1.026 nach Reinigung über die Sulfonsäure (s. u.).

Dieses Oktahydro-phenanthren erweist sich mit einem der Produkte, welche bei der Umwandlung von Tetralin und von Okthracen mit $AlCl_3$ (s. vorletzte Abhandlung) erhalten werden, identisch, und dieses auf verschiedenen Wegen gewonnene „Oktanthren“ wird durch Chromsäure zu α -Ketonen, hauptsächlich 1-Oktanthrenon (I) neben wenig 4-Oktanthrenon (II) oxydiert¹³⁾.



Das so gewonnene 1-Oktanthrenon ist mit dem cyclischen Keton identisch, welches aus 1-Tetralyl-buttersäure (Synthese s. exp. Teil) synthetisch gewonnen wird, und 4-Oktanthrenon ist identisch mit dem aus 2-Tetralyl-buttersäure neben 1-Okthracenon (s. voranstehende Abhandlung) erhaltenen cyclischen Keton. Damit ist die symmetrische Struktur des Oktanthrens als 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren exakt bewiesen.

7) l. c. 8) l. c. 9) l. c. 10) l. c. 11) l. c.

12) Bei vorsichtiger Einwirkung gelingt es, die Reduktion so zu leiten, daß Tetranthen, $C_{14}H_{14}$, als Hauptprodukt entsteht (s. w. u.).

13) D. R. P. 352719. 14) Der senkrechte fette Strich bedeutet den Benzolkern.

Dieser Strukturbeweis wird noch weiter dadurch gestützt, daß durch totale Oxydation das Oktanthren glatt zu Mellophansäure (Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure) abgebaut wird. Damit wird, wie die Pyromellitsäure (s. voranstehende Abhandlung), so auch diese bisher sehr schwer zugängliche Tetracarbonsäure ein leicht in beliebiger Menge zu erlangendes Präparat; denn obigen Darlegungen zufolge kann Oktanthren ebenso einfach wie aus Phenanthren auch aus Anthracen oder Naphthalin dargestellt werden.

1-Oktanthrenon gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol den sekundären Alkohol 1-Oktanthrenol; dieser verhält sich gegen verd. Harnstoff-Lösungen wie 5-Tetralol und 1-Okthracenol (s. voranstehende Abhandlung): es entsteht 1-Oktanthrenyl-harnstoff, $C_{14}H_{18}(1)(H)(OH) \rightarrow C_{14}H_{18}(1)(H)(NH.CO.NH_2)$. Dieses Verhalten legt, wie für das 5-Tetralol und 1-Okthracenol, die Annahme von Desmotropie mit Wanderung von H-Atomen und Aroma-Bindungen nahe. Daß auch bei der Bildung des Oktanthrens selber aus Dihydro-phenanthren, falls dieses Zwischenprodukt der katalytischen Reduktion des Phenanthrens sich endgültig als 9.10-Derivat erweist, eine Wasserstoff-Wanderung stattfinden muß, wurde schon eingangs erwähnt.

In diesem Zusammenhange ist es wichtig, auch das reine 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren, nach unserer Nomenklatur „Tetanthren“ genannt, kennen zu lernen. Wir haben diesen Körper vorerst durch partielle Dehydrierung von Oktanthren (aus Tetralin mit $AlCl_3$ gewonnen) hergestellt und dann die gleiche Substanz auch aus Phenanthren nach meiner Methode durch vorsichtige katalytische Reduktion erhalten können. Dieses Tetanthren ist eine feste, wohlkrystallisierende Substanz; da sie ein Pikrat, Schmp. 106 bis 108°, bildet, und das eingangs erwähnte „ α -Tetrahydro-phenanthren“ dem Schrifttum zufolge ein Pikrat gleichen Schmelzpunktes gibt, so ist anzunehmen, daß das ölige „ α -Tetrahydro-phenanthren“ unreines Tetanthren, $C_{10}H_8 < \begin{matrix} (\alpha) CH_2-CH_2 \\ (\beta) CH_2-\dot{C}H_2 \end{matrix}$ ist. Das gleiche dürfte von dem öligen Oktahydro-phenanthren des Schrifttums (s. o.) gelten, nämlich, daß es unreines Oktanthren darstellt.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. van Hulle¹⁵⁾ und H. Müller.)

1. Oktanthren aus Phenanthren.

Technisch reines Phenanthren wurde fraktioniert, mit etwas Natrium (ca. 3–4%) bei 200–220° mehrere Stunden verrührt und nochmals destilliert. So gereinigtes Phenanthren ist katalytisch mit oder ohne Zusatz von Tetralin glatt reduzierbar. Wir beschreiben hier einen Versuch in Tetralin-Lösung im kleinen Rührautoklaven: Zu einem Tetralin-Katalysator-Gemisch, welches aus 40 g Naphthalin und 3 g Grünpulver bereitet war, wurden 36 g gereinigtes Phenanthren gegeben, die Wasserstoff-Aufnahme begann bei 200° unter einem H_2 -Druck von 18–12 Atm.; nach Aufnahme von 4 Mol. H_2 , welche innerhalb etwa 1 Stde. vor sich ging, wurde die Absorptiongeschwindigkeit bedeutend langsamer. Der Autoklaveninhalt wurde fraktioniert, und nach einigen Gramm Vorlauf ging als Hauptfraktion das Oktanthren bei 168–172° unter 14 mm über. Das Roh-Oktanthren wurde auch in diesem Falle durch Überführung in die Sulfonsäure und Rückspaltung der letzteren zu reinem Oktanthren, Schmp. 16.7°, sowie durch Oxydation zu 1-Oktanthre-

¹⁵⁾ Inaug.-Dissertat., Aachen 1920.

non, Schmp. 81–82°, identifiziert mit den Produkten aus Tetralin oder Okthracen mit AlCl_3 (s. voranstehende Abhandlungen).

2. Aufbau des 4- und 1-Oktanthrenons aus den Tetralacylchloriden.

Die Synthese des 4-Oktanthrenons aus 2-Tetralyl-buttersäure neben dem 1-Okthracenon ist schon in der voranstehenden Abhandlung (unter 5 a–e) beschrieben worden.

Ergänzend ist über das 4-Oktanthrenon hier noch Folgendes nachzutragen: Semicarbazon $\text{C}_{14}\text{H}_{16}[4]:\text{N.NH.CO.NH}_2$, Schmp. 229–231°, ist in siedendem Alkohol 1:200 und auch in den meisten anderen Lösungsmitteln schwer, in Eisessig leicht löslich. 0.2204 g Sbst.: 32.8 ccm N (24.5°, 758 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.49.

3 g 4-Oktanthrenon-semicarbazon wurden 10 Min. mit 30 ccm 17-proz. Salzsäure gekocht, das Keton ausgeäthert und destilliert, Sdp.₁₂ 194–196°. Das 4-Oktanthrenon erstarrt im Kältegemisch krystallinisch, verflüssigt sich aber wieder, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; das Oxim $\text{C}_{14}\text{H}_{16}[4]:\text{NOH}$ schmilzt bei 164–165° nach Krystallisieren aus Methylalkohol. — Ausführlicher folgt hier die Beschreibung des Aufbaues des 1-Oktanthrenons.

a) 1-Tetralacyl-malonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1]\text{CO.CH}_2.\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Zu 100 ccm Benzol wurden aus der Schroeterschen Normal-Natriumpresse 5.7 g Na und 40 g Malonester und nach Bildung des gelatinösen Na-Malonesters 52 g 1-Tetralacylchlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1].\text{CO.CH}_2.\text{Cl}$ (s. voranstehende Abhandlung, 5 a) zugegeben, und das Gemisch 1 Stde. zum Sieden erwärmt; das gebildete NaCl bleibt kolloidal gelöst. Nach vorsichtigem Abtreiben des Benzols wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit 200 ccm 30-proz. Kalilauge verseift, von etwas ungelöstem Neutralprodukt befreit und die Lösung mit Salzsäure gefällt; Ausbeute 50 g. Wie bei der 2-Tetralacyl-malonsäure, so fällt auch hier ein übersaures Salz der 1-Tetralacyl-malonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1].\text{CO.CH}_2.\text{CH}(\text{COOH})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1].\text{CO.CH}_2.\text{CH}(\text{COOH})(\text{COOK}) + \text{H}_2\text{O}$, welches sich aus feuchtem Essigester umkrystallisieren läßt. 0.2090 g Sbst. verbrauchten 10.25 ccm n_{10} -NaOH. — $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{K}$. Ber. M. 610. Gef. M. 611.

b) β -1-Tetroyl-propionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1].\text{CO.CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$.

Das übersaure Salz der 1-Tetralacyl-malonsäure spaltet bei 130–140° quantitativ CO_2 ab, es entsteht ein saures Salz der β -1-Tetroyl-propionsäure, welches, in wenig warmem Wasser gelöst, beim Stehen die freie β -1-Tetroyl-propionsäure, feine Nadelchen, Schmp. 93–94°, ausscheidet, während die andere Hälfte als neutrales Salz in Lösung bleibt und beim Ansäuern gleichfalls die β -1-Tetroyl-propionsäure gibt; die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in Petroläther; Krystallisationsmittel: Benzol-Petroläther 1:1.

0.2184 g Sbst. verbrauchten 9.45 ccm n_{10} -NaOH. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M. 232. Gef. M. 231.

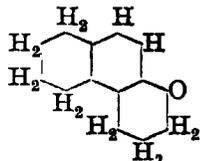
c) γ -1-Tetralyl-buttersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}[1].\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$.

25 g β -1-Tetroyl-propionsäure und 250 g rohe Salzsäure wurden mit 75 g amalgamiertem Zink 7–8 Stdn. am Rückflußkühler unter mehrmaligem Zuleiten von HCl gekocht; die auf der ZnCl_2 -Lösung schwimmende Säure erstarrt beim Erkalten, wird abgesogen, gewaschen, in Soda gelöst, von 2 g Neutralprodukt durch Ausäthern der alkalischen Lösung getrennt. Beim

Ansäuern fällt die γ -I-Tetra-yl-buttersäure als bald erstarrendes Öl aus, Schmp. 94—95°, Nadelchen nach Krystallisieren aus Ligroin, Sdp.₁₂ 219 bis 222°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Essigester und Ligroin.

0.2196 g Sbst. verbrauchten 10.1 ccm n_{10} -NaOH. — $C_{14}H_{18}O_2$. Ber. M. 218. Gef. M. 217.

d) Umwandlung der γ -I-Tetra-yl-buttersäure in 1-Oktan-threnon;



6.4 g γ -I-Tetra-yl-buttersäure, mit 6.4 g PCl_5 gemischt, verflüssigten sich unter Wärmeentwicklung; nach kurzem Erwärmen hatten sich 1.3 g HCl abgespalten, also mehr als sich nach der Gleichung der einfachen Chlorid-Bildung ergeben würde; demnach war auch hier, wie bei der 2-Tetra-yl-buttersäure, schon beim Chlorieren z. T. cyclische Keton-Bildung eingetreten. Nach Abtreiben des $POCl_3$ im Vakuum wurde der ölige Rückstand weiter erwärmt; bei 130° trat lebhaftere HCl-Entwicklung ein, und es destillierten bei 200—210° unter 12 mm 5.2 g als erstarrendes Öl. Das so gewonnene Oktan-threnon bildet nach Krystallisieren aus Ligroin dünne, flache Prismen, Schmp. 81—82°, Sdp.₁₂ 206—208°, leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin:

0.2202 g Sbst.: 0.6805 g CO_2 , 0.1544 g H_2O .

$C_{14}H_{18}O$. Ber. C 84.0, H 8.0. Gef. C 84.29, H 7.78.

Semicarbazon $C_{14}H_{16}[1]:N.NH.CO.NH_2$, Schmp. 254—256°, schwer löslich in Alkohol, usw.; Oxim $C_{14}H_{16}[1]:NOH$, Schmp. 185—186°, Nadelchen nach Krystallisieren aus Alkohol.

3. Oxydation des Oktan-threns zu 1- (und 4-) Oktan-threnon.

10 g reines Oktan-thren in 100 ccm Eisessig wurden mit 9 g CrO_3 (86-proz.), in 18 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst, im Laufe einer Stunde unter Kühlen und Rühren versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Essigsäure abgetrieben, der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, der Extrakt fraktioniert: nach 3 g unverändertem Oktan-thren gingen unter 13 mm Druck bei 205—215° 5 g Keton als erstarrendes Öl über. Aus Petrol-äther krystallisierte 1-Oktan-threnon als überwiegendes Hauptprodukt in flachen Prismen, Schmp. 81—82°, aus, Semicarbazon, Schmp. 254—256°, Oxim, Schmp. 185°, also identisch mit dem aus 1-Tetra-yl-buttersäure gewonnenen, strukturreindeutigen cyclischen Keton (s. o.). Aus der Petrol-äther-Mutterlauge wurde durch Eindampfen 0.5 g nur teilweise krystallisierender Rückstand erhalten; dieser bestand noch aus einem Gemisch von 1- und 4-Oktan-threnon; denn das aus ihm erhaltene Semicarbazon, Schmp. 223—230°, gab durch Extraktion mit siedendem Alkohol ein Semicarbazon, Schmp. 225°, welches mit dem Semicarbazon des 4-Oktan-threnons, Schmp. 229—231° (s. o.) nur eine minimale Schmelzpunkt-Depression gab, während der in Alkohol nicht gelöste Rückstand bei 250° schmolz und sich durch Misch-Schmelzpunkt als ein nur noch wenig verunreinigtes 1-Oktan-threnon-semicarbazon (Schmp. 254—256°) erwies. Die Oxydation des Oktan-threns mit Chromsäure liefert also 90—95% 1-Oktan-threnon und nur 5—10% 4-Oktan-threnon.

4. 1-Oktanthrenol und 1-Oktanthrenyl-harnstoff.

3 g 1-Oktanthrenon, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit 2.5 g Natrium bis zur Auflösung des Metalls unter Rühren im Sieden gehalten, dann die Lösung mit Wasser versetzt. Der als schnell erstarrendes Öl sich absetzende sekundäre Alkohol abgesogen, getrocknet und aus Ligroin krystallisiert. Das reine 1-Oktanthrenol, $C_{14}H_{18}[1](H)(OH)$, bildet Nadeln, Schmp. 94°:

0.2004 g Sbst.: 0.6009 g CO_2 , 0.1611 g H_2O .

$C_{14}H_{18}O$. Ber. C 83.16, H 8.92. Gef. C 82.60, H 8.94.

Mit Phenylecyanat vereinigt sich das 1-Oktanthrenol in Toluol-Lösung beim Erwärmen glatt zu 1-Oktanthrenyl-phenylurethan, $C_{14}H_{17}[1].O.CO.NH.C_6H_5$, Schmp. 194°, nach Krystallisieren aus Aceton oder Alkohol.

0.1832 g Sbst.: 7.0 ccm N (15°, 771 mm). — $C_{21}H_{23}O_2N$. Ber. N 4.36. Gef. N 4.52.

1-Oktanthrenyl-harnstoff, $C_{14}H_{16}[1](H)(NH.CO.NH_2)$: 1 g 1-Oktanthrenol wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, darauf mit 0.5 g Harnstoff und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure und gelinde erwärmt; allmählich scheiden sich Krystalle ab, die sich bei längerem Stehen immer noch vermehren, Schmp. 234° nach Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol.

0.084 g Sbst.: 8.2 ccm N (15.5°, 767 mm). — $C_{15}H_{20}ON_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.47.

5. 9-Oktanthren-sulfonsäure, $C_6H_8.CH$
 $C_6H_8.C.SO_3H$

28 g der aus Tetralin gewonnenen, von Okthracen möglichst befreiten Oktanthren-Fraktion (s. die vorletzte Abhandlung), wurden mit 50 g konz. Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln 15 Min. auf 70° erwärmt; unter Dunkelfärbung und geringer SO_2 -Entwicklung geht der größte Teil des Öls in Lösung. Nach Zusatz von 1—1.5 Tln. Eis scheidet sich die Sulfonsäure ab, wird von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, und nach Auflösung in Wasser mit Kochsalz das Na-Salz der Sulfonsäure gefällt. Nach Krystallisieren aus Wasser bildet das Na-Salz weiße Nadelchen mit 3 H_2O (Ausbeute an reinem Salz 35 g):

0.3868 g Sbst.: 0.0594 g H_2O . — $C_{14}H_{17}.SO_3Na + 3 H_2O$. Ber. H_2O 15.78. Gef. H_2O 15.38.

K- und NH_4 -Salz der Oktanthren-sulfonsäure sind in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisieren in Nadeln, schwerer löslich ist das Mg- und sehr schwer löslich das Ca-, Ba- und Pb-Salz.

Oktanthren-sulfochlorid, $C_{14}H_{17}.SO_2Cl$, Schmp. 130—131° nach Krystallisieren aus Ligroin, entsteht aus dem Na-Salz mit PCl_5 .

0.1384 g Sbst. verbrauchten 9.6 ccm $n/_{10}$ -NaOH. — $C_{14}H_{17}.SO_2Cl$. Ber. M. 284.5. Gef. M. 288.

Das Chlorid reagiert mit Anilin erst beim Erwärmen unter Bildung von Oktanthren-sulfanilid, $C_{14}H_{17}.SO_2.NH.C_6H_5$, Schmp. 188—189°, mit starkem Ammoniak erst bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade unter Bildung von Oktanthren-sulfamid, $C_{14}H_{17}.SO_2.NH_2$, Schmp. 158—160°.

Durch rauchende Salzsäure wird die Oktanthren-sulfonsäure oder deren Na-Salz etwas langsamer hydrolysiert als die Okthracen-sulfonsäure: auf je 1 g Salz sind 10 ccm Salzsäure und etwa 20-stdg. Kochen notwendig, wobei das gebildete Oktanthren mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann.

1.1011 g lufttrockenes Na-Salz gaben 0.69 g SO_4Ba , der Theorie entsprechend. In der ersten Zeit des Kochens bleibt die aus dem Na-Salz durch die Salzsäure abgeschiedene Sulfonsäure am Boden des Gefäßes, im Maße der fortschreitenden Hydrolyse steigt das Öl dann empor, wird schließlich abgehoben, gewaschen, getrocknet, rektifiziert: aus 47 g Na-Salz (mit 3 H_2O)

wurden 20 g reinstes Oktanthren erhalten, Sdp.₁₃ 167.5°, Sdp.₁₅ 169°, Sdp.₇₆₀ 295°. Beim Eintauchen in Eis erstarrt der Kohlenwasserstoff sofort und zeigt darin Ähnlichkeit mit dem Eisessig, Schmp. 16.7° (Normalthermometer, Eintauchmethode), D²⁰ 1.026; den Brechungsindex und die Dispersion hat v. Auwers bestimmt und schon mitgeteilt¹⁶⁾. Aus sämtlichen Proben von Roh-Oktanthren (s. o. und die vorletzte Abhandlung) wurde auf diese Weise das reine Oktanthren dargestellt.

6. 9-Oktanthrenacylchlorid, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_8\text{.C.CO.CH}_2\text{.Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{.CH} \end{matrix}$

37.2 g Oktanthren (0.2 Mol.) wurden mit 11.3 g Chlor-acetylchlorid (0.1 Mol.) und 0.5 g P₂O₅ gemischt und 5 Stdn. auf 175° erhitzt, bis annähernd die berechnete Menge HCl (3.3 g) abgespalten war; die nach Verdünnen mit Benzol von festen Bestandteilen abfiltrierte Flüssigkeit wurde rektifiziert, wobei 19 g Oktanthren zurückgewonnen wurden, und unter 0.33 mm Druck ging bei 186° das Kondensationsprodukt, 9-Oktanthrenacylchlorid, C₁₄H₁₇[9].CO.CH₂.Cl, als schnell erstarrender Körper über, Schmp. 81° nach Krystallisieren aus Petroläther (1:1) oder Methylalkohol (1:7).

0.2234 g Sbst.: 0.1225 g AgCl. — C₁₆H₁₉OCl. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.56.

7. Oktanthren-9-carbonsäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_8\text{.CH} \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{.C.COOH} \end{matrix}$

1. 2.62 g 9-Oktanthrenacylchlorid werden mit 120 ccm 1.7-proz. alkalischer NaOCl-Lösung verkocht, die filtrierte alkalische Lösung mit Salzsäure heiß gefällt, die ausgeschiedene, nach der Gleichung C₁₄H₁₇.CO.CH₂.Cl + 2NaOCl = C₁₄H₁₇.COONa + 2NaCl + H₂O + CCl₃H gebildete Carbonsäure aus Eisessig krystallisiert schmilzt bei 239—240°, schwer löslich in Wasser, Methylalkohol, Benzol, Äther, Petroläther.

0.2013 g Sbst. (aus Isopropylalkohol) verbrauchten 8.78 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₈O₂. Ber. M. 230. Gef. M. 229.

Das aus neutraler Lösung der Säure ausfällbare weiße Silbersalz enthielt 32.16% Ag. — Ber. f. C₁₅H₁₇O₂Ag 32.50% Ag.

2. 9.3 g Oktanthren und 12.7 g Oxalylchlorid, in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz innerhalb 1 Stde. mit 13.4 g AlCl₃ versetzt und nach mehrstündigem Stehen, wobei sich HCl und CO entwickelte, mit Eissalzsäure zersetzt, die abgetrennte CS₂-Lösung verdampft, der Rückstand nach Behandlung mit Wasserdampf mit Soda extrahiert. Die mit Tierkohle behandelte Sodalösung wurde mit Salzsäure gefällt; die ausfallende Oktanthren-9-carbonsäure erwies sich nach Krystallisieren aus Eisessig durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch mit der nach 1 gewonnenen Carbonsäure; Ausbeute 6.4 g.

8. Oxydation des Oktanthrens zu Mellophansäure (Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure). •

9.3 g Oktanthren werden in 450 ccm Wasser verrührt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 113.5 g gepulvertem Kaliumpermanganat innerhalb einiger Stunden versetzt, nach Entfärbung der Braunstein abgesogen. Wurde Oktanthren aus Tetralin verwendet, so blieb etwas Kohlenwasserstoff unangegriffen, der bei 93° schmolz und sich als identisch mit

¹⁶⁾ A. 430, 259 [1922].

dem in der vorletzten Abhandlung beschriebenen „Perhydro-anthracen“ erwies, das also noch als Beimengung im Oktanthren verblieben war. Die farblose Oxydationsflüssigkeit wird mit Schwefelsäure übersäuert, mit wenigen Gramm Permanganat-Lösung nachoxydiert, die Schwefelsäure mittels BaCl_2 durch HCl verdrängt, die filtrierte Lösung zur Trockne gedampft, der Trockenrückstand mit Aceton extrahiert. Es wurden so 11.2 g organische Säuren erhalten, die nach Krystallisieren aus Salzsäure 8.7 g reine Mellophansäure, $\text{C}_6\text{H}_2(1.2.3.4)(\text{COOH})_4$ ergaben. Der Schmelzpunkt dieser Säure im offenen Röhrchen ist $238-242^\circ$ (unt. Zers.), im beiderseits geschlossenen Röhrchen dagegen $264-267^\circ$ (unt. Zers.).

0.3374 g Sbst. verbrauchten 53.17 ccm $n/10$ -NaOH. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$. Ber. M. 254. Gef. M. 254.

Durch Sublimation im Vakuum verliert die Säure 2 Mol. H_2O , und das entstehende Anhydrid schmilzt bei $186-193^\circ$, jedoch wechseln die Schmelzpunkte je nach Arbeitsweise; ebenso erhält man beim Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid bei schnellem Aufarbeiten ein Produkt, Schmp. $227-229^\circ$, bei Aufarbeitung nach längerem Stehen dagegen, Schmp. $190-195^\circ$, beide Anhydridformen gaben bei der Titration das gleiche Mol.-Gew. 219 (für $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$ ber. M. 218). Das Ba-Salz der Säure, durch Fällen mit Bariumacetat gewonnen, krystallisiert mit $6\text{H}_2\text{O}$, von denen 4 leicht, die 2 letzten schwer entweichen.

9. Tetanthren aus Oktanthren und Phenanthren.

Der Abbau des Oktanthrens zu Phenanthren (s. die vorletzte Abhandlung) durch Erhitzen mit Schwefel kann auf einer Zwischenstufe festgehalten werden: 9.3 g Oktanthren werden mit 3.2 g Schwefel auf 220° erhitzt, nach Abspaltung von 2.7 g H_2S wurde fraktioniert, wobei 7.9 g unter 11 mm Druck bei $174-184^\circ$ g als farbloses Öl übergehen, aus dem sich 0.3 g S-haltige Krystalle, Schmp. $204-207^\circ$ (aus Alkohol) abschieden, die noch nicht näher untersucht wurden. Die Hauptmenge des Öls konnte in konz. alkohol. Lösung in ein rotes Pikrat, Schmp. $107-108^\circ$ nach Krystallisieren aus Alkohol, umgewandelt werden.

0.0647 g Sbst. verbrauchten eine 0.1595 g Fe entsprechende Menge TiCl_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. M. 411. Gef. M. 408.

Durch Zerlegung mit verd. Ammoniak wurde ein krystallinischer Kohlenwasserstoff, Schmp. $33-34^\circ$, weiße Blätter nach Krystallisieren aus Methylalkohol (1:9) erhalten.

0.1590 g Sbst.: 0.5358 g CO_2 , 0.1104 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 91.93, H 7.77.

Der gleiche Kohlenwasserstoff, Tetanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Schmp. $33-34^\circ$, wird auch als Hauptprodukt partieller katalytischer Reduktion des Phenanthrens (s. o. bei Nr. 1) neben Oktanthren, von dem das Tetanthren mittels seines Pikrats, Schmp. $106-108^\circ$, abgetrennt wird, erhalten.