

## Benzothienon.

Wie bei dem obigen Versuch wurden äquimolekulare Mengen von Thiophen, Benzoylchlorid und Zinntetrachlorid in Reaktion gebracht. Nach der Zerlegung mit Wasser und entsprechender Aufarbeitung des Produktes wurde Benzothienon in einer Ausbeute von 45%, auf das angewandte, und von 90% auf das in Reaktion getretene Thiophen berechnet, erhalten. Das Benzothienon schmolz bei 55°, wie auch Comey<sup>5)</sup> beobachtet hat.

$C_{11}H_8SO$ . Ber. S 17.03. Gef. S 17.0.

Das unter den von Comey angegebenen Bedingungen bereitete Oxim schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 93°; Comey gibt 91—92° an.

$C_{11}H_9NSO$ . Ber. S 15.2, N 6.8. Gef. S 15.4, N 6.9.

Die weitere Verfolgung der Reaktion ist im Gange.

## 42. J. Salkind und F. Lubinskaja: Über das 9-Jod-phenanthren.

(Eingegangen am 8. Dezember 1927.)

Bis jetzt war kein einziges Jodderivat des Phenanthrens bekannt. Da der eine von uns mit der Untersuchung der Halogenderivate dieses Kohlenwasserstoffs beschäftigt ist, haben wir auch zur Darstellung eines jod-substituierten Phenanthrens einige Versuche angestellt.

Eine direkte Jodierung von Phenanthren in Gegenwart von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure nach Phyldeo Sahay Varma und Rama Panickar<sup>1)</sup>, bzw. in Gegenwart von konz. Salpetersäure nach Phyldeo Sahay Varma und Dattatreya Anant Kulkarni<sup>2)</sup>, die unter diesen Bedingungen Jod direkt in den Benzolkern einführen konnten, ist uns nicht geglückt. Auch Versuche, zum Phenanthren-dijodid durch Addition von Jod an Phenanthren oder durch Behandeln des Phenanthren-dibromids mit Kaliumjodid zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. In letzterem Falle haben wir nur Phenanthren erhalten; das Dijodid hat wohl sofort Jod abgespalten, wie es Finkelstein<sup>3)</sup> auch bei anderen Dijodiden beobachtet hat.

Wir konnten aber das 9-Jod-phenanthren darstellen durch Einwirkung von Jod auf Phenanthryl-magnesiumbromid:  $C_{14}H_9.MgBr + J_2 \rightarrow C_{14}H_9.J + MgBrJ$ . Das 9-Jod-phenanthren bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 87°, die in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind und sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren lassen. Mit Pikrinsäure bildet es ein Pikrat,  $C_{14}H_9J, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , das bei 137° schmilzt. Die Stellung des Jods wurde durch Oxydation mit Chromsäure ermittelt, wobei Phenanthrenchinon erhalten wurde. Das Jod scheint im Jod-phenanthren viel beweglicher als im Jod-benzol zu sein. So wurden nach 8-stdg. Erwärmen mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung etwa 30% des Jods eliminiert, was durch Titration der erhaltenen Lösung bestimmt wurde. Das 9-Brom-phenanthren spaltet unter diesen Bedingungen nur 1.72% seines Halogens ab.

<sup>5)</sup> B. 17, 790 [1884].

<sup>1)</sup> C. 1927, I 1432.

<sup>2)</sup> C. 1927, I 1432.

<sup>3)</sup> B. 43, 1528 [1910].

**Beschreibung der Versuche.**

30 g 9-Brom-phenanthren, in 150 ccm trockenem Äther gelöst, wurden allmählich unter Rühren zu 2.9 g Magnesium-Pulver zugegeben. Die durch einige Kryställchen Jod eingeleitete Reaktion verlief zuerst ziemlich energisch, wurde aber nachher so langsam, daß noch etwa 20 Stdn. erwärmt werden mußte, bis fast alles Magnesium in Lösung gegangen war. Die Magnesiumverbindung scheidet sich als ein in Äther wenig lösliches, krystallinisches Pulver aus. Nun wurde unter weiterem Erwärmen bis zum Sieden des Äthers Jod in konz. ätherischer Lösung tropfenweise zugegeben; die Reaktion setzte sofort ein, und die Jodfärbung verschwand die erste Zeit ziemlich rasch nach jeder neuen Portion der Jod-Lösung. Als aber etwa 60% der theoretisch berechneten Jod-Menge zugegeben waren, kam die Reaktion zum Stillstand, und die Färbung blieb bestehen, so daß von weiterer Jod-Zufuhr abgesehen werden mußte.

R. Pschorr<sup>4)</sup> empfiehlt die Darstellung des Magnesium-bromphenanthrens in Anisol-Lösung durchzuführen; wir haben aber mit Anisol keine guten Resultate erhalten. Hier blieb die Reaktion schon nach Zugabe von etwa 33% der theoretisch berechneten Jod-Menge aus, und nach Verarbeiten des Reaktionsgemisches konnten wir in diesem Falle nur sehr wenig Jod-phenanthren herausbekommen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde vorsichtig Wasser, mit Schwefelsäure angesäuert, zugegossen, das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, der Auszug durch Schütteln mit Natrium-thiosulfat-Lösung vom überschüssigen Jod befreit, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieben 28 g einer bräunlichen, krystallinischen Masse, die neben dem Jod-phenanthren unverändertes Brom-phenanthren, Phenanthren und harzige Produkte enthielt. Diese Masse wurde mehrmals mit kaltem Alkohol behandelt, wobei der größte Teil des Jod-phenanthrens ungelöst blieb. Dieser Rückstand wurde wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an ganz reinem 9-Jod-phenanthren 3.5 g.

0.1250 g Sbst.: 0.2571 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1164 g Sbst.: 0.2345 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 0.1208 g AgJ. — 0.0176 g Sbst. in 0.2392 g Campher: Δ = 10°.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>J. Ber. C 55.26, H 2.98, J 41.75, M.-G. 304.  
Gef. „ 54.92, 54.95, „ 3.21, 3.25, „ 39.61, „ 294.

Beim Zusammengießen der gesättigten alkohol. Lösungen von Jod-phenanthren und Pikrinsäure scheiden sich rotgelbe Nadeln des Pikrats aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° schmelzen.

0.1022 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1312 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>J, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 7.88. Gef. N 8.55, 8.40.

Mit Ammoniak-Lösung zersetzt, bildet das Pikrat Jod-phenanthren (Schmp. 87°) zurück.

1 g Jod-phenanthren wurde in 5 g Eisessig gelöst, allmählich mit 2.2 g Chromsäure in 12 ccm Eisessig versetzt und etwa 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der größte Teil des Eisessigs abdestilliert

<sup>4)</sup> B. 39, 3128 [1906].

und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die ausgeschiedenen gelben Flocken wurden abfiltriert, in Natriumbisulfit gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 204–205<sup>0</sup>, auch bei der Mischprobe mit reinem Phenanthrenchinon.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts.

### 43. Erich Krause und Herbert Polack: Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, III.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-cyclohexyl- und Tri-*p*-tolyl-bor.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1927.)

Die eigentümlichen Valenz-Verhältnisse des Bors im Triphenylbor<sup>1)</sup>, das Ammoniak und Stickstoffbasen zu auffallend beständigen, nicht luftempfindlichen Nebenvalenz-Verbindungen addiert<sup>2)</sup> und sich mit Alkalimetallen zu intensiv gefärbten, äußerst luftempfindlichen, den Triarylmethylalkalimetallen merkwürdig analogen Körpern von der Formel  $(C_6H_5)_3B.Me$  vereinigt<sup>3)</sup>, veranlaßten uns, das bisher unbekannte Tri-*p*-tolyl- und Tri-cyclohexylbor darzustellen und auf ihr Verhalten etwas näher zu prüfen.

Das Tri-*p*-tolylbor ähnelt in seinen Eigenschaften dem Triphenylbor. Es ist selbst luftempfindlich, bildet jedoch mit Stickstoffbasen gegen Sauerstoff indifferentere Additionsverbindungen, von denen das Ammoniakat, Pyridinat und Piperidinat als prächtig krystallisierte Körper isoliert wurden. Die Vereinigung von Base und Tri-*p*-tolylbor ergibt eine beträchtliche Wärme-Entwicklung. Auch mit Alkalimetallen reagiert die Tolylverbindung in gleicher Weise wie Triphenylbor; die Reaktionsprodukte scheinen indessen nur schwierig zu krystallisieren, weshalb wir auf ihre Reindarstellung verzichteten.

Ganz anders als die typischen aromatischen Verbindungen verhält sich das Tri-cyclohexylbor. Zunächst ist es weit empfindlicher gegen Luft-Sauerstoff. Auf Filtrierpapier gebracht, zerfließen die Krystalle unter Rauch-Entwicklung, und bei genügender Menge tritt Entflammung ein. Mit Ammoniak, Pyridin und Piperidin vereinigt sich Tri-cyclohexylbor ebenfalls unter deutlicher Wärme-Entwicklung; von den entstandenen Additionsprodukten sind jedoch die mit Ammoniak und Pyridin empfindlich gegen Luft-Sauerstoff und zersetzen sich unter starker Selbsterhitzung, wobei die Basen abgespalten werden. Das Anlagerungsprodukt an das stärker basische Piperidin ist in festem Zustande an der Luft beständiger, jedoch werden die Lösungen, in denen es offenbar weitgehend dissoziiert ist, vom Luft-Sauerstoff rasch zersetzt. Mit Alkalimetallen reagiert das

<sup>1)</sup> Erich Krause und Rudolf Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

<sup>2)</sup> Erich Krause, B. 57, 813 [1924].

<sup>3)</sup> Erich Krause, B. 57, 216 [1924]; Erich Krause und Herbert Polack, B. 59, 777 [1926].