

sind im Gegensatz zu den mit dem nach *Landsteiner* und *van der Scheer*¹⁾ hergestellten Produkt nur ausnahmsweise auf 4-Succinanilsäure-azo-protein sensibilisiert.

Aus diesen Versuchen muss der Schluss gezogen werden, dass das nach *Landsteiner* und *van der Scheer*¹⁾ hergestellte Bis-p-succinanilsäure-azo-resorcin in vivo in 4-Succinanilsäure-azo-protein umkuppelt. Daraus ergibt sich, dass die von *Landsteiner* und *van der Scheer* festgestellte schockauslösende Wirkung des Bis-p-succinanilsäure-azo-resorcins nicht direkt auf diese chemisch bekannte Substanz, sondern auf das in vivo auf dem Wege zum Schockorgan entstehende Umkupplungsprodukt 4-Succinanilsäure-azo-protein (Meerschweinchen) zurückzuführen sein dürfte.

Solche Umkupplungen im Organismus erscheinen uns von grossem biologischem Interesse (vgl. *H. E. Fierz-David, W. Jadassohn* und *W. Stoll*)²⁾.

Der Eidgen. Volkswirtschaftstiftung, sowie Frau Prof. Dr. *Bruno Bloch* möchten wir auch an dieser Stelle für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen den besten Dank aussprechen.

Organisch-technisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule und Dermatologische Klinik der Universität Zürich.

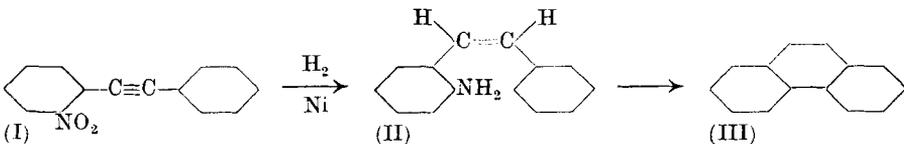
3. Stereoisomere o-Nitro- und o-Amino-stilbene, o-Amino-dibenzyl und Ringschluss zu Phenanthren bzw. Dihydro-phenanthren II

(4. Mitteilung über cis-trans-isomere Stilbene³⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Staub.

(17. XII. 36.)

Vor kurzem haben wir gezeigt³⁾, dass durch partielle katalytische Hydrierung von o-Nitro-tolan (I) ein öliges Amin entsteht, in welchem die cis-Form des o-Amino-stilbens (II) vorliegt. Diese lässt sich — im Gegensatz zur trans-Form — durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferpaste in Phenanthren (III) überführen.



¹⁾ *Landsteiner* und *van der Scheer*, *J. Exp. Med.* **56**, 399 (1932); **57**, S. 633 (1933).

²⁾ *H. E. Fierz, W. Jadassohn* und *W. G. Stoll*, *J. Exp. Med.* im Druck.

³⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **19**, 1288 (1936).

Dass die Reinausbeute an diesem Kohlenwasserstoff bisher nur 34% betrug, rührt daher, dass das auf dem angegebenen Wege erhaltene Präparat von cis-o-Amino-stilben, wie bereits erwähnt, nicht rein ist. Auch bei Anwendung der berechneten Menge Wasserstoff geht die Hydrierung des Nitro-tolans teilweise über das Ziel hinaus, so dass erhebliche Mengen o-Amino-dibenzyl (XI) mit entstehen, das wegen der Ähnlichkeit seiner Eigenschaften, auch des Siedepunkts im Vakuum, von jenem nicht befriedigend zu trennen ist. (Nur die Benzoylderivate lassen sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther einigermaßen trennen.) Das beigemengte Amino-dibenzyl stört zwar nicht die Isolierung des gut krystallisierenden Phenanthrens, doch war uns im Interesse einer einwandfreien Synthese mit hoher Ausbeute an Phenanthren an der guten Darstellung eines einheitlichen cis-o-Amino-stilbens gelegen.

Unser Ausgangsmaterial, das trans-o-Nitro-stilben (VI), wurde bisher aus o,p-Dinitro-stilben (IV) durch Partialreduktion und Eliminierung der p-ständigen Gruppe dargestellt. Durch Decarboxylierung der α -Phenyl-o-nitro-zimtsäure (V), deren Konfiguration im Sinne dieser Formel ja bewiesen ist, haben wir direkt die sehr erwünschte cis-Form des o-Nitro-stilbens (VII) und daraus durch chemische Reduktion das reine cis-o-Amino-stilben (IX) erhalten. Erst nach Abschluss unserer Versuche kam eine neuere Arbeit von *T. W. J. Taylor* und *P. M. Hobson*¹⁾ zu unserer Kenntnis, in welcher diese Autoren die genannten beiden cis-Formen auf demselben Wege dargestellt und das cis-Amin ebenfalls in Phenanthren übergeführt haben. Indem wir die Ergebnisse dieser Autoren bestätigen, beschränken wir uns auf einige Ergänzungen zu diesem Kapitel; wir haben aber die Arbeit in anderer Hinsicht wesentlich weiter geführt.

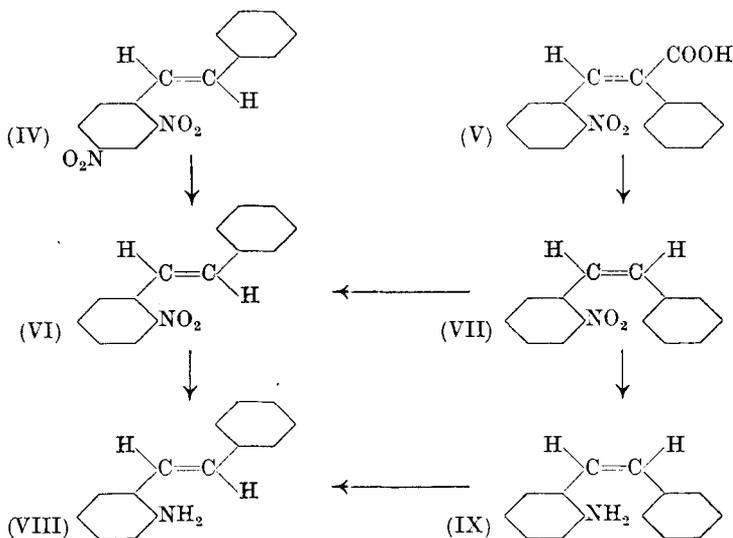
Betreffs der Synthese des cis-o-Nitro-stilbens (VII) sei hervorgehoben, dass bei der Decarboxylierung der entsprechenden Carbonsäure (V \rightarrow VII) sich wider Erwarten eine brutale Reaktion bei 230° als günstig erwies, weil man unter diesen Bedingungen einen Umsatz von 15 g in 10 Minuten erzielen kann. Dies stimmt mit den Erfahrungen von *Lohaus*²⁾ über die Isolierung von „labilen“ Isomeren auf anderen Gebieten überein. Das cis-o-Nitro-stilben ist durch diese Reaktion leichter zugänglich als die entsprechende trans-Form. Es kommt mit seinem Smp. 65° dem der trans-Form (73°) ziemlich nahe, gibt aber mit diesem eine starke Depression. Das früher in der Literatur beschriebene „cis-o-Nitro-stilben“ von *Störmer* und *Prigge*³⁾, welches durch zehntägige Uviol-Bestrahlung der trans-

¹⁾ Soc. 1936, 181. Unsere ersten Versuche über die Decarboxylierung wurden bereits Helv. 18, 1233 (1935) veröffentlicht. ²⁾ A. 514, 137 (1934).

³⁾ A. 409, 34, 35 (1915); bei der Reduktion mit Stannochlorid hatten die Autoren trans-o-Amino-stilben erhalten.

Form erhalten war und den Smp. 42° zeigte, hat sich als Gemisch von cis- und trans-Form erwiesen.

Die Überführung des cis-o-Amino-stilbens in Phenanthren haben wir auf drei verschiedene Arten ausgeführt: 1) in wässriger Lösung mit salpetriger Säure und nachfolgender Behandlung mit Kupferpaste, 2) in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit, und 3) durch Behandeln der Diazoverbindung mit Natriumhypophosphit. Es ist bemerkenswert, dass gerade das ausgesprochene Reduktionsmittel Hypophosphit die besten Ausbeuten an Rein-Phenanthren ergibt, nämlich 80%, wodurch die Synthese aus carboxylfreiem Material nun vollständig ausgearbeitet ist.



Umlagerungen. Das cis-o-Nitro-stilben (VII) ist sehr stabil und lässt sich ohne Veränderung im Vakuum destillieren. Bei Versuchen mit Lösungsmitteln erwies sich als das günstigste Verfahren, die Substanz mit Nitrobenzol unter Zusatz von etwas Jod auf 200 bis 210° zu erhitzen. Dann ist die cis-Form bereits in 10 Minuten vollständig in die bekannte trans-Form (VI) umgelagert, während heisses Nitrobenzol allein kaum einwirkt und Jod allein oder in andern Lösungsmitteln viel weniger wirksam ist. Nach dieser Umlagerungsmethode ist nun auch das trans-o-Nitro-stilben leichter zugänglich als nach dem bisherigen „direkten“ Verfahren.

Beim o-Amino-stilben erfolgt die cis-trans-Umwandlung teilweise schon bei der Destillation im Vakuum, am besten aber durch mehrstündiges Kochen in Chinolin¹⁾. Sie verläuft aber in keinem

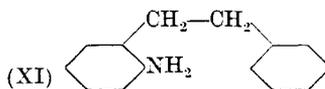
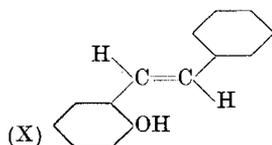
¹⁾ Taylor und Hobson haben sie durch vierstündiges Kochen mit konz. Salzsäure erreicht.

Fall so rasch und vollständig wie die Umwandlung der Nitroverbindung. Das trans-Amin ist daher besser durch Reduktion der trans-Nitroverbindung mit Zinn(II)chlorid darzustellen.

Die beiden Amine, cis und trans, wurden durch Darstellung ihrer Chlorhydrate, Sulfate, Pikrate, Acetyl- und Benzoylderivate näher charakterisiert.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeit haben wir die *Pschorr*-Reaktion auch mit trans-o-Amino-stilben (VIII) nach drei verschiedenen Verfahren wieder aufgenommen, um uns zu überzeugen, dass tatsächlich kein Phenanthren entsteht. In wässriger Lösung wurde die Reaktion schon von *Sachs* und *Hilpert*¹⁾ versucht, welche kurz angeben, dass die Versuche zur Phenanthren-Synthese erfolglos blieben und ziemlich viel Benzaldehyd als Spaltungsprodukt ergaben.

Wir konnten den Benzaldehyd als Phenylhydrazon isolieren, doch ist seine Menge gering. Neben ziemlich viel Harz liess sich mit 17% Ausbeute trans-o-Oxy-stilben (X), also ein normalerweise zu erwartendes Reaktionsprodukt nachweisen; daneben isolierten wir eine Spur Stilben. Im ganzen verläuft die Reaktion unter diesen Bedingungen sehr träge. Führt man die Diazotierung in Alkohol mit Amylnitrit aus und erwärmt mit Kupferpaste, so verläuft die Reaktion lebhaft und gibt 62% Stilben, wie man es unter diesen Bedingungen erwarten konnte. Beim Diazotieren in wässriger Lösung und Umsatz mit Hypophosphit entstehen 40—50% Stilben neben amorphen Körpern.



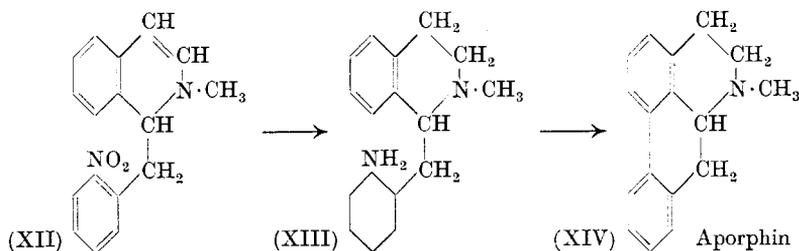
In der vorigen Mitteilung wurde bereits darauf hingewiesen, dass die *Pschorr*-Reaktion mit o-Amino-dibenzyl Interesse verdient, da die Drehbarkeit eine gelegentliche Nachbarstellung der Phenylkerne entsprechend Formel XI ermöglichen sollte. Beim einfachen Dibenzyl hat man aus röntgenographischen Befunden den Schluss gezogen, dass die Phenylkerne nicht in einer Geraden mit den CH₂-Gruppen stehen, sondern einen Winkel bilden und in trans-Stellung in parallelen Ebenen liegen²⁾. Dies bezieht sich natürlich nur auf das Krystallgitter der festen Substanz. Nimmt man die Winkelstellung auch beim o-Amino-dibenzyl an, so können bei freier Drehbarkeit in Lösung die Kerne auch in cis-Stellung

¹⁾ B. 39, 899 (1906).

²⁾ *Hengstenberg* und *Mark*, C. 1930, I. 3669; *J. Dhar*, C. 1935, I. 1522; *J. M. Robertson*, C. 1935, I. 1853, II. 1525.

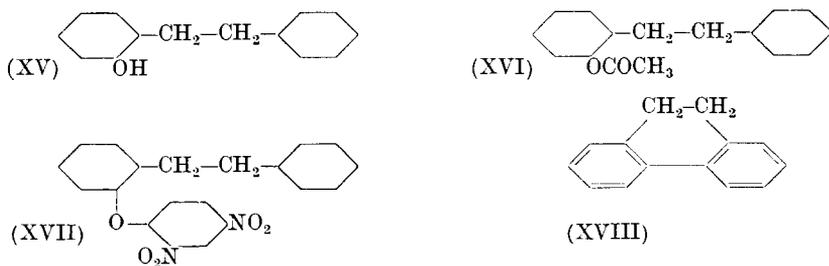
gelangen und müssen dann einen Ringschluss zu Dihydro-phenanthren ermöglichen.

Eine Anzahl von Synthesen in der Reihe der Isochinolin-Alkaloide¹⁾ beruht auf einer *Pschorr*-Reaktion von *o*-Amino-dibenzyl-Derivaten, bei denen das eine μ -Kohlenstoffatom mittels eines Stickstoff-Substituenten mit der *o*-Stellung des benachbarten Benzolkerns verankert ist. Formuliert sei hier die von *Gadamer*, *Oberlin* und *Schoeler*²⁾ ausgeführte Aporphin-Synthese (XII bis XIV).



Derivate des *o*-Amino-dibenzyls entstehen als Zwischenprodukte auch bei der Synthese von *Windaus* und *Eickel*³⁾.

Unsere neueren Versuche mit *o*-Amino-dibenzyl (XI) ergaben in wässriger Lösung *o*-Oxy-dibenzyl (XV), das durch sein Acetyl-derivat (XVI) und seinen Dinitrophenyl-äther (XVII) weiter charakterisiert wurde. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit verlief die Reaktion spontan sogar ohne Kupferpulver recht lebhaft und gab neben 23% *o*-Oxy-dibenzyl das gesuchte 9,10-Dihydro-phenanthren (XVIII), das durch seinen Smp. 34,5—35^o sowie durch Dehydrierung zu Phenanthren und Oxydation zu Phenanthren-chinon nachgewiesen wurde. Von dem ungefähr gleich schmelzenden 1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren unterscheidet es sich durch die Unfähigkeit, ein Pikrat zu bilden. Die Ausbeute an direkt krystallisierendem Dihydro-phenanthren betrug 26,5%, doch ist die wirkliche Ausbeute auf etwa 50% zu schätzen, da aus den nicht mehr krystallisierenden Anteilen durch Dehydrierung noch erhebliche Mengen Phenanthren gewonnen wurden.



¹⁾ Zitiert Helv. **19**, 1290, 1291 (1936).

²⁾ Arch. Pharm. **263**, 81 (1925).

³⁾ B. **57**, 1871 (1924).

Die Angaben über 9,10-Dihydro-phenanthren gingen in der Literatur lange auseinander. Das wahre 9,10-Dihydro-phenanthren wurde zuerst von *Kenner* und *Turner*¹⁾ aus ω,ω' -Dibrom-o-ditolyl erhalten und von *Schroeter*²⁾ als solches erkannt, nachdem er es auch durch katalytische Hydrierung von Phenanthren neben höheren Hydrierungsstufen erhalten hatte. Die beste Darstellung der 9,10-Dihydro-Verbindung scheint heute die Hydrierung mit Kupfer-Chrom-Bariumoxyd-Katalysator nach *Burger* und *Mosettig*³⁾ zu sein. Unsere Synthese ist neben der Arbeit von *Kenner* und *Turner* der sicherste Strukturbeleg.

Zusammenfassend lässt sich über die Neigung zur Phenanthrenbildung sagen: Im sterisch günstigsten Falle des cis-o-Amino-stilbens entsteht aus der Diazoverbindung unter allen Umständen Phenanthren; der Ersatz durch Wasserstoff (Eliminierung der Diazogruppe ohne Ringschluss) ist auch mit ausgesprochenen Reduktionsmitteln wie Natrium-hypophosphit und Kupferpulver nicht möglich, im Gegenteil ist die Ausbeute an Phenanthren dann die beste (80%). Beim weniger begünstigten o-Aminodibenzyl führt die Zersetzung der Diazoverbindung mit Hypophosphit zum Ersatz durch Wasserstoff; man erhält das offene Dibenzyl, während das schwache Reduktionsmittel Alkohol noch den Ringschluss zum Dihydro-phenanthren gewährleistet. Im sterisch ungünstigsten Falle, beim trans-o-Amino-stilben, ergibt schon Alkohol den Ersatz durch Wasserstoff (Stilben); in wässriger Lösung tritt der Ersatz durch Hydroxyl ein unter Bildung von o-Oxy-stilben.

In guter Übereinstimmung mit der positiven *Pschorr*-Reaktion des o-Aminodibenzyls stehen auch die Ergebnisse von *Ruzicka* und *Hösl*⁴⁾, welche bei Aluminiumchlorid-Reaktionen (in Schwefelkohlenstoff) aus Dibenzyl (ohne Aminogruppe) und Dibenzylartigen Kohlenwasserstoffen Phenanthren-Kondensationen unter gleichzeitiger Dehydrierung erhielten. Ähnlich wurde von *Scholl* und *Schwarzer*⁵⁾ aus Benzil Phenanthren-chinon erhalten. Auch diese Reaktionen beruhen auf der freien Drehbarkeit. Dass aus Stilben kein Phenanthren entstand⁶⁾, beruht — wie bei unseren Versuchen mit trans-o-Amino-stilben — auf der trans-Stellung der Kerne. Wir haben daher die Aluminiumchlorid-Reaktion noch mit Iso-stilben (XIX) unter milden und groben Bedingungen versucht, wobei eine geringe Menge Dibenzyl⁷⁾ neben viel Harz erhalten wurde. Hingegen gelingt der Ringschluss nach *Biltz*⁸⁾ mit Tetraphenyläthylen (XX), das als doppeltes cis-Stilben aufgefasst werden kann

¹⁾ Soc. 99, 2109 (1911).

³⁾ Am. Soc. 57, 2731 (1935).

²⁾ B. 62, 645 (1929).

⁴⁾ Helv. 17, 470 (1934).

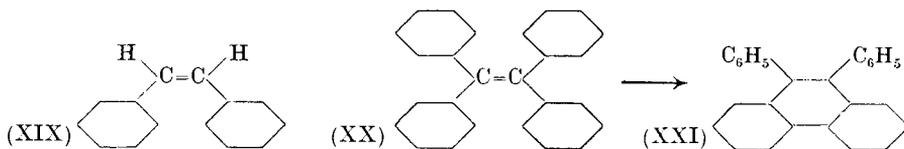
⁵⁾ B. 55, 324 (1922).

⁶⁾ B. 45, 1212 (1912); 55, 324 (1922); Helv. 17, 470 (1934).

⁷⁾ Nach *Alexander* und *Fuson* entsteht Dibenzyl oft bei solchen Aluminiumchlorid-Reaktionen. Am. Soc. 58, 1745 (1936).

⁸⁾ B. 38, 205 (1905).

und wegen seiner Stabilität nicht verharzt, sondern in 9,10-Diphenylphenanthren (XXI) übergeht.



Zur Darstellung von Iso-stilben sei noch bemerkt, dass jetzt die bequemste Methode die Decarboxylierung der aus Benzaldehyd und Phenylelessigsäure leicht zugänglichen α -Phenyl-zimtsäure nach *T. W. J. Taylor* und *Crawford*¹⁾ ist. Die Ausbeute lässt sich auf 85% steigern, wenn man die Säure in die auf 230° erhitzte Mischung von Chinolin und Katalysator einträgt. Die von zahlreichen Autoren untersuchte Teilhydrierung des Tolans haben wir noch durch Anwendung des Nickelkatalysators nach *H. Rupe* ergänzt und in sehr rascher Reaktion 66% Iso-stilben und 15% Stilben erhalten.

Experimenteller Teil.

cis-o-Nitro-stilben (VII)²⁾.

Eine grosse Reihe von Decarboxylierungen ergab als beste Bedingungen die folgenden: 60 cm³ Chinolin³⁾ werden im Ölbad auf 230° erhitzt und mit 1 bis 1,5 g Kupferchromit-Katalysator⁴⁾ versetzt. Unter Rühren mit dem Thermometer trägt man in 3 bis 4 Minuten 15 g α -Phenyl-*o*-nitro-zimtsäure⁵⁾ ein, worauf nach weiteren 4 Minuten die heftige Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Fünf solche Portionen werden nach teilweisem Erkalten in 1,5 Liter 10-proz. Salzsäure eingerührt, wobei das Nitro-stilben als dunkle krümelige Masse ausfällt.

Die ganze Masse wird im Rühr-Extraktionsapparat 24 Stunden mit Äther extrahiert und dieser nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Soda getrocknet und völlig abdestilliert. Das verbleibende dunkelbraune Öl erstarrt beim Erkalten und wird durch Waschen mit 40—50 cm³ Methanol von anhaftender Schmiere befreit. Ausbeute 43 g = 70% der Theorie an bereits praktisch reinem, bei 64° schmelzendem hellgelbem *cis-o*-Nitro-stilben. (Aus dem Wasch-Methanol erhält man beim Verdunsten weitere 4 bis 5 g (8%) eines weniger schönen Produktes, das nach Abpressen auf Ton und nochmaligem Waschen den niedrigen Smp. 45—50° zeigt und ein *cis-trans*-Gemisch ist⁶⁾); es wird zweckmässig, wie unten be-

¹⁾ Soc. 1934, 1130.

²⁾ Vgl. *Taylor* und *Hobson*, Soc. 1936, 183.

³⁾ Technisches Chinolin aus Teeröl, durch Destillation im Vakuum gereinigt.

⁴⁾ *Adkins* und *Connor*, Am. Soc. 53, I. 1091 (1931).

⁵⁾ *M. Bakumin* und *T. Vitale*, Rend. Accad. Scienze fisiche mat., Napoli, [3a] 33, 270 (1927); C. 1929, I. 1455. Die Säure wird einmal aus Eisessig umkrystallisiert.

⁶⁾ Es ist leichter löslich als die reinen Isomeren. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol oder teilweises Ausziehen mit Petroläther kann daraus eine kleine Menge reiner *cis*-Form gewonnen werden, doch bleibt die Hauptmenge ein niedrig schmelzendes Gemisch.

schrieben, zu reiner trans-Form umgelagert.) Das cis-o-Nitro-stilben gibt aus Alkohol gelbe Nadeln vom konstanten Smp. 65—66°; Sdp._{11mm} 187°. Die Mischprobe mit trans-o-Nitro-stilben (Smp. 73°) zeigt eine starke Depression.

5,043 mg Subst. gaben 13,805 mg CO₂ und 2,210 mg H₂O
 2,811 mg Subst. gaben 0,159 cm³ N₂ (24°, 759 mm)
 C₁₄H₁₁O₂N Ber. C 74,67 H 4,89 N 6,22%
 Gef. „ 74,66 „ 4,90 „ 6,49%

Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, mässig in kaltem Eisessig. Leichtlöslich in kaltem Äther oder Essigester sowie heissem Alkohol.

Umlagerung von cis- in trans-o-Nitro-stilben.

Stabilität. Das cis-o-Nitro-stilben ist sehr stabil. Bei der Destillation im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf von 210° findet keine Umlagerung statt, im Gegensatz zum (nitrofreien) Iso-stilben, das schon bei 170—180° in Stilben übergeht. Auch zweistündiges Kochen mit alkoholisch-wässriger Salzsäure ist ohne Einfluss.

Vier Wochen langes Belichten von 1 g cis-Nitro-stilben in Benzollösung unter Zusatz einer Spur Jod im Freien bei allerdings meist schlechtem Wetter ergab nur ganz geringe Umlagerung (Gegensatz zum cis-p-Nitro-stilben¹⁾); der Smp. war von 65° auf 45—50° gesunken; beim Ausziehen mit Petroläther hinterblieben 0,05 g trans-Form.

Umlagerung. Bei halbstündigem Erhitzen auf 230° tritt nur geringe Umlagerung ein. Ein Zusatz von Jod wirkt beschleunigend, indem nach einstündigem Erhitzen auf 210° etwa 50% umgelagert sind. Halbstündiges Erhitzen mit Chinolin auf 230° oder einstündiges Kochen in Cymol (185°) mit etwas Jod ergab keine merkliche Umlagerung.

Hervorragend wirksam ist Nitrobenzol mit Jodzusatz, das bei 210° schon in 10 Minuten vollständig umlagert, bei 180° auch schon stark wirkt (in einer halben Stunde etwa 50%). Nitrobenzol allein wirkt bei 210° in einer halben Stunde nur wenig ein. Wie der Vergleich mit den obengenannten Lösungsmitteln und Temperaturen zeigt, wirkt Nitrobenzol-Jod hier als spezifisches Umlagerungsmittel.

Umlagerungsvorschrift. 20 g cis-o-Nitro-stilben werden mit 100 cm³ Nitrobenzol und einigen Körnchen Jod 10 Minuten auf 200 bis 210° erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 19 g trans-Form vom Smp. 70—72°, rein 73°, durch die Mischprobe identifiziert mit einem reinen, nach *Sachs* und *Hilpert*²⁾ dargestellten

¹⁾ *Störmer* und *Oehlert*, B. 55, 1232 (1922).

²⁾ B. 39, 899 (1906).

trans-o-Nitro-stilben. Diese Umlagerung ist auch zur Verwertung der bei der Darstellung (siehe oben) als Nebenprodukt erhaltenen cis-trans-Gemische geeignet.

Umlagerungsversuche mit Jod in Phenyllessigsäure oder β -Naphtol, die den Vorzug hätten, dass man nachher die Fremdschubstanz einfach mit Alkali weglösen kann, ergaben bei 210° auch eine teilweise Umlagerung, aber daneben starke Verharzung.

Reines trans-o-Nitro-stilben ist in Alkohol etwas schwerer löslich als die reine cis-Form und lässt sich gleichfalls im Vakuum unzersetzt destillieren; Sdp._{11 mm} 209°.

cis-o-Amino-stilben (IX)¹⁾.

a) Chemische Reduktion von cis-o-Nitro-stilben. Die Reduktionsmethode mit Zinn(II)chlorid — welche in der trans-Reihe gute Dienste leistet — bewährte sich hier nicht, wohl aber gelang die Reaktion mit guter Ausbeute bei Anwendung von Ferrosulfat und Ammoniak.

330 g kryst. Ferrosulfat werden in 500 cm³ Wasser und 200 cm³ Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren und Rückfluss tropft man innerhalb einer Stunde eine Lösung von 30 g cis-o-Nitro-stilben in 300 cm³ warmem Alkohol und gleichzeitig 600 cm³ konz. wässriges Ammoniak hinzu. Man hält eine weitere Stunde unter Rühren bei Kochtemperatur und destilliert schliesslich die 500 cm³ Alkohol zugleich mit dem Ammoniak-Überschuss wieder ab. Nach Erkalten wird dreimal mit je 200 cm³ Äther ausgezogen und nach Abdestillieren bis auf 200 cm³ mit etwa 30 cm³ konz. Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat des Amins gefällt. Nach Absaugen wird durch Schütteln mit Äther und 10-proz. Natronlauge die Base wieder ausgezogen; der getrocknete Äther hinterlässt 23,5 g gelbes Öl oder 90% der Theorie.

Das Rohprodukt ist, abgesehen von seiner etwas dunkler gelben Färbung, völlig rein, da sich auch kleine Beimengungen von trans-Form erfahrungsgemäss krystallisiert abscheiden würden. Es wurde jedoch zur Sicherheit im Vakuum destilliert, wobei je nach Dauer der Destillation eine gewisse Umlagerung in die trans-Form eintritt, die aber infolge ihres höheren Siedepunkts leicht abgetrennt werden kann bzw. im Kolben zurückbleibt. Zur Konservierung der cis-Form wäre es zweckmässig, kleine Mengen (10 g) möglichst rasch zu destillieren. Die genannten 23,5 g gaben bei $\frac{3}{4}$ Stunden dauernder Destillation z. B. 19 g reines cis-Destillat; der Rest erstarrte als trans-Amin. Bei Wiederholung der Destillation mit diesen 19 g konnten — unter Verwerfung einiger Tropfen Vorlauf — bei längerer, d. h. 1 $\frac{1}{2}$ -stündiger Dauer 14 g reines cis-Amin destilliert werden; der Rest erstarrte im Kolben als trans-Form. Daraus geht hervor, dass ursprünglich kein

¹⁾ Taylor und Hobson, loc. cit.

trans-Amin vorhanden war, dass es vielmehr durch die Destillation infolge Umlagerung gebildet wird. Der Siedepunkt war bei beiden Destillationen derselbe, nämlich Sdp._{11 mm} 180—181° (Badtemperatur 200—205°).

Erhöht man nach Abdestillieren der cis-Form die Badtemperatur auf 230°, so destilliert anschliessend eine cis-trans-Mischfraktion (ölig, beim Stehen teilweise krystallisierend), schliesslich trans-Amin vom Sdp._{11 mm} 204°, welches sofort krystallisiert.

4,846 mg Subst. gaben 15,285 mg CO₂ und 2,890 mg H₂O

3,087 mg Subst. gaben 0,198 cm³ N₂ (25°, 753 mm)

C₁₄H₁₃N Ber. C 86,15 H 6,67 N 7,18%

Gef. „ 86,02 „ 6,67 „ 7,28%

Das cis-Amin ist ein hellgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, das auch bei starker Kühlung nicht krystallisiert¹⁾, auch nicht in Gegenwart von Lösungsmitteln.

b) Katalytische Reduktion von cis-o-Nitro-stilben. Beim Schütteln mit Nickelkatalysator wurde die Hydrierung nach der für eine Nitrogruppe berechneten Aufnahme von drei Mol Wasserstoff unterbrochen²⁾. Trotzdem erwies sich das ölige Produkt als Gemisch von cis-o-Amino-stilben und o-Amino-dibenzyl, das wegen der Ähnlichkeit der Siedepunkte (im Vakuum) nicht befriedigend getrennt werden konnte. Es kann bei der *Pschorr*-Reaktion 30% Phenanthren (aus cis-o-Amino-stilben) liefern, enthält aber bis zu 50% Amino-dibenzyl, wie aus der Benzoylierung hervorgeht. Auch die Analyse des Amins lässt dies erkennen.

Amino-stilben C₁₄H₁₃N Ber. C 86,15 H 6,67 N 7,18%

Amino-dibenzyl C₁₄H₁₅N Ber. „ 85,28 „ 7,61 „ 7,11%

Gef. „ 85,95 „ 7,24 „ 7,23%

Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der katalytischen Reduktion von trans-o-Nitro-stilben³⁾, doch konnten wir dort neuerdings eine Trennung durch die verschiedenen Siedepunkte erzielen; o-Amino-dibenzyl Sdp._{11 mm} 178°, trans-o-Amino-stilben Sdp._{11 mm} 204°. Auch krystallisieren beide Substanzen und lassen sich daher reinigen.

Stellt man aus solchen Gemischen von cis-o-Amino-stilben und o-Amino-dibenzyl Derivate dar, so kann man je nach Löslichkeitsverhältnissen ein Derivat der einen oder andern Komponente herauspräparieren. Bei der Acetylierung lässt sich neben Mischfraktionen das Acetylderivat des cis-o-Amino-stilbens mit 50% Ausbeute isolieren, bei der Benzoylierung hingegen vorwiegend das Benzyl-o-amino-dibenzyl vom Smp. 166°. Die Pikrate gestatten keine Trennung.

Später wurde auch versucht, durch Hydrierung mit wenig Katalysator (3 g Rohkatalysator auf 10 g Substanz) einen einheitlichen Verlauf zu erzielen, indem die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge dann statt 2 Stunden 24 Stunden dauerte. Das erhaltene cis-o-Amino-stilben enthielt dann schätzungsweise nur noch 10% Amino-dibenzyl, doch ist die oben beschriebene chemische Reduktion auf alle Fälle vorteilhafter.

Umlagerung von cis- in trans-o-Amino-stilben.

Die Umlagerung gelang in keinem Falle so rasch und vollständig wie bei der cis-trans-Umlagerung von o-Nitro-stilben. Wie oben

¹⁾ Ebensovienig wie Isostilben oder cis-p-Amino-stilben; *Störmer und Oehlert*, B. 55, 1232 (1922).

²⁾ Andernfalls geht die Hydrierung langsam weiter.

³⁾ *P. Ruggli und O. Schmid*, Helv. 18, 1233 (1935).

gezeigt, tritt sie bei langsamer Destillation des cis-Amins ein und kann daher natürlich auch durch blosses längeres Erhitzen bewerkstelligt werden. Nach elfstündigem Erhitzen auf 200—245° lassen sich durch Zusatz von wenig Alkohol und Eiskühlung 20 % trans-Amin in reiner krystallisierter Form erhalten. Weitaus am besten gelingt aber die Umlagerung durch Erhitzen mit Chinolin.

2 g reinstes cis-Amin wurden in 5 cm³ Chinolin bei einer Badtemperatur von 250° 2½ Stunden erhitzt und das Chinolin abdestilliert. Der Rückstand erstarrte und gab, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, 0,9 g trans-Amin. Die Mutterlauge wurde nach Wegdestillieren des Alkohols wieder 2 Stunden mit Chinolin erhitzt und gab weitere 0,5 g trans-Amin, also insgesamt 70 %.

In diesem Fall hat die Umlagerung — im Gegensatz zur Umlagerung der Nitroverbindung (vgl. oben) — keine präparative Bedeutung, da man das trans-Amin einfacher durch chemische Reduktion des trans-o-Nitro-stilbens mit Stannochlorid erhält¹⁾.

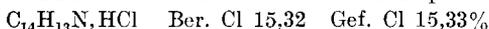
Erhitzen mit Jodzusat bewirkt beim Amin völlige Verharzung im Gegensatz zur Nitroverbindung, wo er günstig wirkt. Nitrobenzol begünstigt die Umlagerung nicht; bei zweistündigem Kochen mit alkoholisch-wässriger Salzsäure oder alkoholischer Pikrinsäure konnte keine Umlagerung beobachtet werden.

Die Belichtung in jodhaltiger Benzollösung gab nur wenig trans-o-Amino-stilben, daneben weitgehende Verharzung, während in der p-Reihe sofort Umlagerung eintritt²⁾.

Derivate des cis-o-Amino-stilbens.

Die Derivate wurden mit einem einwandfreien Amin-Präparat dargestellt, das durch Reduktion der cis-Nitroverbindung mit Ferrosulfat und Ammoniak dargestellt war.

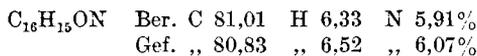
Chlorhydrat. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit konz. Salzsäure; aus Alkohol umkrystallisiert schöne weisse Nadeln vom Smp. 203°.



Schwerlöslich in kaltem Wasser, mässig in heissem; gut löslich in heissem Alkohol.

Sulfat. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit 20-proz. Schwefelsäure. Aus Alkohol verfilzte Nadeln vom Smp. 159—160°. Schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in heissem Alkohol, in kaltem nur auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure.

Acetylderivat (vgl. auch *Taylor* und *Hobson*). Durch Erwärmen mit einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäure-anhydrid. Weisse Nadeln vom Smp. 114° aus Alkohol.



Die Substanz ist schwerer in Alkohol löslich als das (bei 117° schmelzende) Acetylderivat des o-Amino-dibenzyls. Die Mischprobe mit den Acetylderivaten des trans-o-Amino-stilbens, o-Amino-tolans (Smp. 116°) und o-Amino-dibenzyls (Smp. 117°) gab Depressionen von 15 bis 40°.

Das Benzoylderivat wird in Pyridin mit Benzoylchlorid durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad erhalten. Es wird nach Zerlegen mit Wasser und Anreiben mit Alkohol krystallin (2,7 g aus 2 g). Nach Aufnehmen in Äther³⁾, Verdunsten und Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Smp. bei 98°.

¹⁾ *Sachs* und *Hilpert*, B. **39**, 899 (1906).

²⁾ *Störmer* und *Oehlert*, B. **55**, 1232 (1922).

³⁾ Ein geringer Rückstand (5%) bleibt ungelöst. Er schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 152—153° und ist mit keinem der in Betracht kommenden Körper identisch.

Mono-pikrat. 1 g cis-Amin in 10 cm³ Benzol werden in eine lauwarne Lösung von 2 g Pikrinsäure in 40 cm³ Benzol eingegossen. Es fallen 2,3 g gelbes Pulver vom Smp. 145° aus, sehr leicht löslich in Alkohol, aus dem es in körnigen Krystallen erhalten werden kann.

C₁₄H₁₃N, C₆H₃O₇N₃ Ber. N 13,21 Gef. N 12,97%

Beim Schütteln mit Äther und Natronlauge erhält man das cis-Amin zurück. Es erleidet auch bei zweistündigem Kochen mit Pikrinsäure keine Umlagerung.

Derivate des trans-o-Amino-stilbens.

Da bisher nur das Acetylderivat (Smp. 143°) bekannt war¹⁾, wurden zu Vergleichszwecken noch folgende Körper dargestellt:

Chlorhydrat, aus alkoholischer Lösung mit konz. Salzsäure, Smp. 195—196°.
Sulfat, analog dargestellt, Smp. 204°.

Benzoyl-derivat, mit Benzoylchlorid in Pyridin, aus Alkohol und Toluol mikroskopische Nadelchen vom Smp. 168°.

Pikrat, in benzolischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. 156°. Gibt beim Schütteln mit Äther und Natronlauge das trans-Amin zurück.

Phenanthren aus reinem cis-o-Amino-stilben²⁾.

Die Phenanthrensynthese wurde auf drei verschiedene Arten ausgeführt.

a) In wässriger Lösung analog der ursprünglichen Vorschrift von R. Pschorr. 5 g cis-Amin werden mit 100 cm³ 10-proz. Schwefelsäure versetzt, wobei das Sulfat als Krystallbrei ausfällt. Dann wird unter Eiskühlung in 15 Minuten mit einer Lösung von 2,2 g Natriumnitrit (ber. 1,8 g) in 30 cm³ Wasser diazotiert, wobei Lösung eintritt. Nach Abfiltrieren einiger Flocken wird unter Rühren und Schütteln langsam Gattermann'sche Kupferpaste (etwa 10 g) eingetragen, bis nach 30 Minuten die Stickstoffentwicklung aufhört und die Lösung blau und klar wird. Der Endpunkt kann auch am Aufhören der Kupplung mit R-Salz erkannt werden.

Nach Absaugen wird das Phenanthren aus der Kupferpaste mit Äther ausgezogen, der Äther mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Einengen und Verdunsten erhält man direkt 2 g Phenanthren vom nahezu richtigen Smp. 99°, aus den Mutterlaugen noch 0,8 g vom Smp. 96—98°. Ausbeute 61,3% der Theorie. Das Präparat wurde durch die Mischprobe mit einem Sammlungspräparat (Smp. 100°) sowie durch die Pikratbildung und Oxydation zu Phenanthren-chinon identifiziert.

b) In alkoholischer Lösung. 5 g cis-o-Amino-stilben werden in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit 3 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, wobei das vorübergehend ausgeschiedene Sulfat wieder in Lösung geht. Bei 20° werden 6 cm³ Amylnitrit zugegeben; hierbei steigt die Temperatur auf 45° und es tritt bereits lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 30 Minuten wird zur Beendigung der Reaktion auf 60° erwärmt

¹⁾ Sachs und Hilpert, B. 39, 899 (1906), geben 140° an.

²⁾ Vgl. Taylor und Hobson, loc. cit.

und zur Sicherheit etwas Naturkupfer C eingestreut. Nach Absaugen des Kupfers findet sich das Phenanthren in der alkoholischen Lösung und wird durch Einengen krystallisiert gewonnen; es wurde noch durch Destillation im Vakuum gereinigt. Ausbeute 2,9 g = 64% der Theorie, also noch etwas besser als in wässriger Lösung.

c) Mit Hypophosphit. Die Reaktion bezweckte ursprünglich den Abbau zu Iso-stilben, gab aber ebenfalls Phenanthren, und zwar in noch besserer Ausbeute. Die Diazotierung von 5 g cis-Amin wurde in alkoholischer Lösung wie unter b) ausgeführt und die filtrierte gelbe Diazolösung innerhalb 30 Minuten unter Rühren in die heisse Lösung von 25 g Natriumhypophosphit in 25 cm³ Wasser, in der eine Spatelspitze Kupferpulver suspendiert war, eingetropft. Das ausgeschiedene Phenanthren wurde mit Äther ausgezogen und in einer Rohausbeute von 90%, rein 80%, isoliert.

Pschorr-Reaktion mit trans-o-Amino-stilben.

Auch diese Reaktion wurde nach den drei bei der cis-Form angegebenen Methoden versucht.

a) In wässriger Lösung wurden bei unseren Versuchen 5 g trans-o-Amino-stilben wie oben in verdünnter Schwefelsäure diazotiert und mit *Gattermann'scher* Kupferpaste geschüttelt, wobei sich der von *Sachs* und *Hilpert* erwähnte starke Benzaldehyd-Geruch geltend machte. Auch nach zweistündigem Schütteln bei Zimmertemperatur zeigt die Lösung keine nennenswerte Veränderung; eine Probe kuppelt immer noch mit R-Salz. Erst nach Stehen über Nacht ist die Reaktion beendet.

Die Reaktionsprodukte werden mit der Kupferpaste abgesaugt und im *Soxhlet*-Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit Sodalösung gewaschen, wobei ziemlich viel Harz ausfällt, das entfernt wird. Dann wird mit Bisulfitlösung geschüttelt, aus der sich durch Ansäuern, Ausäthern und Zusatz von Phenylhydrazin 0,05 g Benzal-phenylhydrazon gewinnen liessen (Nachweis von Benzaldehyd).

Der so gereinigte Äther hinterlässt beim Verdunsten eine von Krystallen durchsetzte Schmiere, aus der durch Anreiben mit Benzol 0,7 g farblose Krystalle gewonnen werden, die nach Umkrystallisieren aus Benzol und wässrigem Alkohol bei 146—147° schmelzen. Es liegt das trans-o-Oxy-stilben vor¹⁾. Der phenolische Charakter wird durch die Löslichkeit in Natronlauge bestätigt; auch das Acetylderivat vom Smp. 55—56° stimmt mit der Literaturangabe (54—55°) überein.

¹⁾ Von *Kostanecki* und *Tambor* durch Verseifen von o-Methoxy-stilben erhalten; Lit.-Smp. 147°. Vgl. B. 42, 826 (1909).

Aus der Mutterlauge lässt sich nach Verdunsten und Sublimation im Vakuum schliesslich neben weiterem Oxy-stilben (Gesamtausbeute 17%) eine Spur Stilben isolieren.

b) In alkoholischer Lösung mit Amylnitrit. Der Unterschied gegenüber der cis-Form besteht darin, dass das Diazoniumsalz in Alkohol ausfällt. Es wird durch Erwärmen auf 50° gelöst und mit Kupferpulver versetzt, wobei die Temperatur unter starkem Aufschäumen auf 65° steigt. Nach Absaugen des Kupfers krystallisieren beim Erkalten 2,28 g Stilben aus einem Ansatz von 5 g Amino-stilben; durch Destillation des Rückstandes erhält man weitere 0,57 g, also insgesamt 2,85 g oder 62% der Theorie. Es zeigt nach Umkrystallisieren den richtigen Smp. 124° und gibt bei der Mischprobe keine Depression.

o-Amino-dibenzyl (XI). (Mit O. Schmid.)

Die Darstellung erfolgt durch katalytische Hydrierung von cis- oder trans-*o*-Nitro-stilben oder *o*-Amino-stilben in der oben bei der Reduktion des cis-*o*-Nitro-stilbens beschriebenen Weise bis zur völligen Sättigung, die nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge eintritt. Die Reaktion verläuft zum Schluss langsam und erfordert etwa 20 Stunden. Nach Abtrennung des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert.

Aus 20 g *o*-Nitro-stilben erhält man 15,5 g oder 89% der Theorie eines schwach gelben, stark blau fluoreszierenden Öles vom Sdp._{11 mm} 173—183°. Die Substanz erstarrt beim Kühlen mit Eis und zeigt den Smp. 33°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

4,660 mg Subst. gaben 14,545 mg CO₂ und 3,200 mg H₂O
 3,821 mg Subst. gaben 0,242 cm³ N₂ (23,5°, 755 mm)
 C₁₄H₁₅N Ber. C 85,28 H 7,61 N 7,11%
 Gef. „ 85,16 „ 7,69 „ 7,24%

Chlorhydrat, aus der alkoholischen Lösung mit konz. Salzsäure gefällt, feine weisse Nadelchen vom Smp. 198°. Sulfat, analog dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. 202°.

Acetylderivat, durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Umkrystallisieren aus Alkohol; Smp. 117°.

Benzoylderivat, durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin und Umlösen aus Alkohol, Smp. 166°.

Pikrat, in Benzol dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Smp. 167—168°.

Pschorr-Reaktion mit o-Amino-dibenzyl. (Mit O. Schmid.)

a) In wässriger Lösung. 6 g Amino-dibenzyl wurden heiss in 60 cm³ 10-proz. Schwefelsäure gelöst und nach Kühlung auf 0° der Sulfatbrei mit 3 g Natriumnitrit (ber. 2,1 g) in 10 cm³ Wasser diazotiert. Nach 30 Minuten weiteren Rührens wurde die Diazolösung von einigen Flocken abfiltriert, mit 6 g *Gattermann'scher* Kupferpaste versetzt und unter mechanischem Rühren auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 40° wurde

die Gasentwicklung lebhaft, und es bildete sich eine milchige Trübung. Die Temperatur wurde langsam auf 90° gesteigert; nach dem Erkalten wurde ausgeäthert. Die getrockneten Ätherlösungen hinterliessen beim Abdestillieren 3 g rotbraunes Öl, das beim Kühlen und Reiben zum Teil erstarrte. Die gereinigten Krystalle zeigten den Smp. 83—84° und waren identisch mit dem unten näher beschriebenen o-Oxy-dibenzyl. Daneben wurde etwas Dibenzyl und ein Öl erhalten, das erst in späteren Versuchen als 9,10-Dihydro-phenanthren erkannt wurde.

b) In Alkohol mit Amylnitrit. 10 g o-Amino-dibenzyl werden in 50 cm³ Alkohol mit 8 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Bei 25° gibt man 10 cm³ Amylnitrit und eine Spatelspitze Naturkupfer C hinzu. Bald setzt die Reaktion spontan unter Selbsterwärmung und heftiger Stickstoffentwicklung ein und ist in wenigen Minuten beendet.

Nach Abdestillieren von 30 cm³ Alkohol nimmt man in 100 cm³ Äther auf und entfernt die Schwefelsäure durch Waschen mit Sodalösung und Wasser. Das vorhandene (unten beschriebene) o-Oxy-dibenzyl lässt sich trotz Löslichkeit in Natronlauge nicht mit dieser ausschütteln, hingegen entfernt man etwas unverändertes Amin mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Trocknen werden Äther und Amylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 155 und 175° (11 mm) gehen 6,73 g und bei höherer Temperatur noch 0,9 g über, total 7,63 oder 76%.

Das Destillat enthält im wesentlichen o-Oxy-dibenzyl und 9,10-Dihydro-phenanthren, die aber durch Destillation nicht genügend getrennt werden können. Die Trennung gelingt am besten durch abwechselndes Ausfrieren in Petroläther, in dem Oxy-diphenyl schwer, Dihydro-phenanthren dagegen leicht löslich ist, und in Methylalkohol, in welchem Dihydro-phenanthren schwer und Oxy-diphenyl leicht löslich ist. Dann kann man wieder eine Destillation einschalten. Auf diese Weise konnten 30% des Destillats als o-Oxy-dibenzyl und 35% als Dihydro-phenanthren krystallisiert erhalten werden. Der Rest blieb ölig, enthält aber noch mehr hydriertes Phenanthren, da durch 5-stündiges Erhitzen mit etwas Schwefel noch ein Fünftel davon als Phenanthren absublimiert werden konnte.

In anderen Versuchsreihen liess sich das Oxy-dibenzyl durch Destillation über Natrium sehr zweckmässig abtrennen, doch scheint eine weitere Hydrierung des Dihydro-phenanthrens durch den naszierenden Wasserstoff eingetreten zu sein, da trotz leichterer Isolierung weniger Krystalle erhalten wurden.

o-Oxy-dibenzyl. Die feste Substanz ist nach dem Waschen mit Petroläther fast rein und wird durch Umfällen aus 10-proz. Natronlauge (grüne Lösung) mit verdünnter Salzsäure und zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Smp. 85°. *Störmer*¹⁾ gibt 83,5°, *Kostanecki*²⁾ gibt 81° an. Der Sdp._{11mm} liegt bei 171—172°.

5,075 mg Subst. gaben 15,770 mg CO₂ und 3,180 mg H₂O

C₁₄H₁₄O Ber. C 84,80 H 7,12%

Gef. „ 84,75 „ 7,01%

¹⁾ B. 36, 3982, 4007 (1903).

²⁾ B. 38, 943 (1905).

Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, mässig in warmem Benzin, schwerlöslich in Petroläther. Mit Natrium unter absolutem Äther reagiert es unter Wasserstoffentwicklung; mit Wasser tritt teilweise Hydrolyse des Phenolats ein, die durch Salzsäure natürlich vollständig wird.

Das Acetylderivat (XVI) wird durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten; es ist ein farbloses Öl vom Sdp._{11 mm} 179°, das in Natronlauge nicht mehr löslich ist.

4,908 mg Subst. gaben 14,350 mg CO₂ und 2,940 mg H₂O

C₁₆H₁₆O₂ Ber. C 80,00 H 6,67%

Gef. „ 79,74 „ 6,70%

Dinitrophenyl-äther (XVII). 0,4 g o-Oxy-dibenzyl in 3 cm³ Alkohol wurden mit 1 cm³ 2-n. Natronlauge und 0,4 g o,p-Dinitro-chlorbenzol in 3 cm³ Alkohol 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten und Reiben krystallisiert der Äther aus; seine Abscheidung wird durch Verdünnen mit Wasser vervollständigt. Weisse Nadeln aus Alkohol, Smp. 69°.

5,134 mg Subst. gaben 12,405 mg CO₂ und 2,030 mg H₂O

3,148 mg Subst. gaben 0,216 cm³ N₂ (25°, 748 mm)

C₂₀H₁₆O₆N₂ Ber. C 65,93 H 4,40 N 7,69%

Gef. „ 65,90 „ 4,42 „ 7,74%

9,10-Dihydro-phenanthren (XVIII). Aus Methylalkohol weisse Nadeln vom Smp. 34,5 bis 35°, Sdp._{11 mm} 158°.

5,350 mg Subst. gaben 18,280 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O

C₁₄H₁₂ Ber. C 93,33 H 6,67%

Gef. „ 93,21 „ 6,59%

Sehr leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, mässig in Alkohol und Methanol. Gibt in Lösung (Benzol oder Alkohol) kein Pikrat, mit fester Pikrinsäure dagegen Mischkrystalle vom Smp. 60—100°, übereinstimmend mit den Angaben von *Schröter*.

Bei der Dehydrierung durch achtstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Schwefel auf 210° entstehen 70% Phenanthren. Die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig gab Phenanthrenchinon, Smp. und Mischprobe 206°.

c) *Pschorr*-Reaktion des o-Amino-dibenzyls mit Hypophosphit. 5 g o-Amino-dibenzyl werden wie unter a) in wässriger Suspension diazotiert, filtriert und in die heisse Lösung von 20 g Natriumhypophosphit in 10 cm³ Wasser unter Zusatz von etwas Kupferpulver eingetropf. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird ausgeäthert und der mit Soda gewaschene und getrocknete Äther abdestilliert. Es hinterbleiben 2,15 g oder 47% krystallisiertes Dibenzyl, Smp. aus Alkohol 53°. Es wurde durch die Mischprobe mit einem aus Benzylchlorid und Natrium dargestellten Produkt identifiziert.