

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Presidency College,
Kalkutta

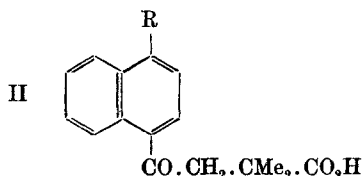
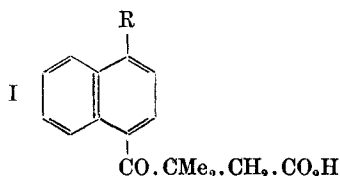
Studien über Dehydrogenierung, II

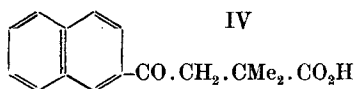
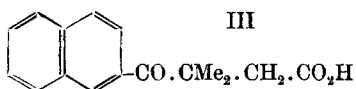
Von Suresh Chandra Sengupta

(Eingegangen am 19. Dezember 1938)

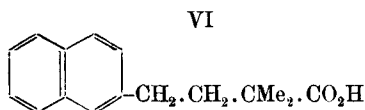
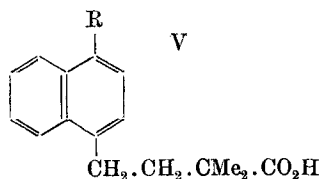
In dieser Veröffentlichung ist die Darstellung einiger gem. Dimethyltetrahydrophenanthrene beschrieben und deren Dehydrogenierung studiert.

Sowohl 2,2-Dimethyl-, wie auch 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren wurden aus α -Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid und Naphthalin aufgebaut. Die Kondensierung des Anhydrids mit Naphthalin in Nitrobenzollösung lieferte ein Gemisch von isomerischen Ketosäuren, deren Trennung, wenn auch schwierig, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus konz. Essigsäure bewirkt werden konnte. Die schwerer lösliche Säure (Schmp. 190–191°) ergibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung α -Naphthoesäure, sie ist daher die α -Naphthoylsäure, während die niedriger schmelzende Säure (Schmp. 170°) bei der gleichen Oxydation eine β -Naphthoesäure liefert, wodurch die β -Naphthoylstruktur für die tiefer schmelzende Säure erwiesen ist. Die Ketosäure der α -Reihe hat daher entweder die Formel (I, R=H) oder (II, R=H), und die entsprechende Säure der β -Reihe dementsprechend die Formel III oder IV.

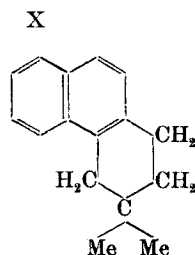
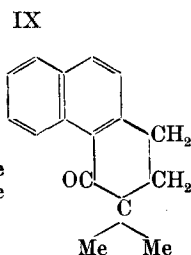
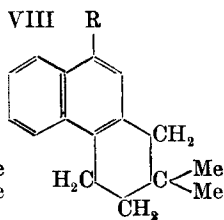
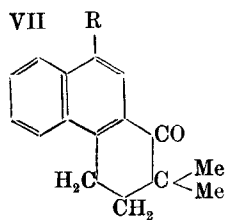




Die Reduktion der zwei Ketosäuren nach Clemmensen ergibt zwei Naphthylbuttersäuren, deren Äthylester sich nicht mit Oxalsäureäthylester verbinden. Hierdurch ist die Gegenwart der gem. Dimethylgruppen in α,α -Stellung zur Carbonylgruppe bewiesen. Es sind daher die Naphthylbuttersäuren (V, R=H und VI). Folglich entsprechen die Ketosäuren den Formeln (II, R=H und IV). Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Haworth¹⁾ überein, daß das α -Methylbernsteinsäureanhydrid bei der Kondensation mit Naphthalin Naphthoylpropionsäuren bildet, in denen das Methyl weiter von der Ketogruppe entfernt ist.



α,α -Dimethyl- γ -1-naphthylbuttersäure (V, R=H) und α,α -Dimethyl- γ -2-naphthylbuttersäure (VI) wurden durch 85%ige Schwefelsäure ringgeschlossen und ergaben 1-Keto-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=H) und 4-Keto-3,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IX). Die Ausbeuten betragen 80 und 82% der theoretischen. Diese zwei Keto-phenanthrene wurden nach Clemmensen leicht zu 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrenen (VIII, R=H) und 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X) reduziert.



¹⁾ J. chem. Soc. London 1932, 1125.

In gleicher Weise wurde das 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren synthetisch aus α -Methylnaphthalin und *as*-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid dargestellt. Die Friedel-Kraft-Reaktion ergab nur eine Ketosäure. Da diese Säure bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung 4-Methyl-1-naphthoesäure lieferte, kann die Ketosäure entweder I (R=Me) oder II (R=Me) sein. In Übereinstimmung mit der Struktur der aus Naphthalin und *as*-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid dargestellten Ketosäuren wurde die Konstitution der Säure entsprechend II (R=Me) bestimmt.

Infolge des sehr hohen Schmelzpunktes (202—203°) widersteht die Ketosäure der Reduktion nach Clemmensen, aber diese Schwierigkeit wurde durch Verwendung ihres bei niedriger Temperatur schmelzenden Methylesters überwunden, wobei α , α -Dimethyl- γ -4-methyl-1-naphthyl-buttersäure (V, R=Me) in guter Ausbeute gewonnen wurde¹⁾. Die bei der Reduktion der Ketosäure II (R=Me) auftretende Schwierigkeit ist der Gegenwart einer Methylgruppe in der Para-Stellung zuzuschreiben.

Bei Ringschluß mit 85%iger Schwefelsäure ergab die Naphthyl-buttersäure V (R=Me) beinahe die theoretische Ausbeute an 2,2,9-Trimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=Me), das nach Clemmensen zu 2,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=Me) reduziert wurde.

Diese gem. Dialkyl-tetrahydrophenanthrene spalteten in auffallendem Gegensatz zu den in einer früheren Arbeit²⁾ beschriebenen gem. Dialkyl-tetralinen bei gelinder Dehydrogenierung mit Selen unter den gewöhnlichen Bedingungen eine der quaternären Alkylgruppen ab. Es lieferten daher 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=H) und 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=Me) die entsprechenden 2-Methyl- und 2,9-Dimethylphenanthrene. Das 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X) hingegen lieferte eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, aus der 3-Methylphenanthren nicht in reinem Zustand ausgeschieden werden konnte. Die Unmöglichkeit, 3-Methylphenanthren zu isolieren, zusammen mit der starken blauen Fluoreszenz des Produkts

¹⁾ Vgl. Haworth u. Mavin, J. chem. Soc. London 1932, 2720.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 151, 82 (1938).

der Dehydrogenierung, weist auf die Gegenwart eines Anthracenderivates hin, das scheinbar während des Ringschlusses der α, α -Dimethyl- γ -2-naphthylbuttersäure (VI) gebildet wurde. Aber die geringe Menge des vorhandenen Materials erlaubte die Isolierung der beiden Kohlenwasserstoffe nicht.

Die Leichtigkeit der Dehydrogenierung der gem. Dimethyltetrahydrophenanthrene im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten des Tetralins muß ihrem hohen Siedepunkt und ihrer Nichtflüchtigkeit zugeschrieben werden.

Die Bildung von 2-Methylphenanthren und 2,9-Dimethylphenanthren bei der Dehydrogenierung der Kohlenwasserstoffe (VIII, R=H und VIII, R=Me) beweist endgültig die Konstitution der Ketosäuren (II, R=H und II, R=Me), aus denen sie synthetisch dargestellt wurden. Die andere an sich mögliche Konstitution dieser zwei Ketosäuren hätte nach der letzten Dehydrogenierung 3-Methylphenanthren und 3,9-Dimethylphenanthren geliefert.

Versuchsteil

α, α -Dimethyl- β -1-naphthoyl- und α, α -Dimethyl- β -2-naphthoyl-propionsäuren (II, R=H) und (IV)

Eine Mischung von 40 g Naphthalin und 25 g *as*-Dimethylbernsteinsäureanhydrid wurde langsam einer eiskalten Lösung von 52 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Nitrobenzol zugefügt. Die Mischung wurde 6 Stunden lang im Eisbad und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; hierauf wurde sie mittels Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Nitrobenzol und der Überschuß von Naphthalin wurden durch Wasserdampf abgetrieben, wobei das Produkt als hellbräunliche, krystalline Substanz hinterblieb. Diese wurde durch Extraktion mit Sodaauslösung gereinigt. Das rohe Säuregemisch wurde aus konz. Essigsäure krystallisiert, wodurch 30 g einer farblosen, krystallinen Masse (Schmp. 170—175°) gewonnen wurde. Die Trennung der zwei isomeren, in dieser Mischung enthaltenen Säuren war nur durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus konz. Essigsäure möglich. Das erste Krystallisationsprodukt wurde immer von der noch heißen Mutterlauge getrennt und erneut umkrystallisiert. Nach 8-maliger Umkrystallisation erhielt man

starke Prismen (13 g) vom Schmp. 190—191°, der bei weiterem Krystallisieren nicht mehr anstieg. Zum Schluß wurde das Produkt aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in schönen, farblosen Prismen gewonnen.

0,1254 g Subst.: 0,3444 g CO₂, 0,0712 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃ Ber. C 75,0 H 6,3 Gef. C 74,9 H 6,3

Die heiße essigsäure Mutterlauge gab beim Verdünnen mit heißem Wasser einen Niederschlag von Säurekrystallen, die wiederholt aus Alkohol unter Abtrennung des jeweils ersten Anteils krystallisiert wurden. Diese bildeten ein untrennbares Gemisch von isomeren Säuren, die spätere Fraktion wurde so lange weiter krystallisiert, bis die glatt schmelzende, reine, zweite isomere Säure erhalten wurde. Schmp. 170°. Ausbeute 9 g.

0,1014 g Subst.: 0,2782 g CO₂, 0,0576 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃ Ber. C 75,0 H 6,3 Gef. C 74,8 H 6,3

Oxydation der Ketosäure (Schmp. 190—191°) mit einer Lösung von Natronhypobromit:

0,5 g der in Ätznatronlösung gelösten Ketosäure wurden mit Natronhypobromitlösung (gewonnen aus 6 g Brom und 200 ccm 10%iger NaOH-Lösung) zuerst kalt und dann im warmen Wasserbad behandelt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther extrahiert und die wäßrige Lösung mit schwefliger Säure und Schwefelsäure angesäuert, worauf sich das Oxydationsprodukt abschied. Es krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen. Schmp. 159°. Der Schmelzpunkt einer Mischung mit authentischer α -Naphthoesäure war 159°.

Die Oxydation der Ketonsäure (Schmp. 170°) wurde ebenso durchgeführt. Aus verd. Alkohol krystallisierte das Oxydationsprodukt in Nadeln. Der Schmelzpunkt von 180° blieb auch bei Mischung mit authentischer β -Naphthoesäure unverändert.

α, α -Dimethyl- γ -1-naphthylbuttersäure (V, R=H)

12 g α, α -Dimethyl- β -1-naphthoylpropionsäure wurden mit 60 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure 18 Stdn. lang gekocht. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther aus-gezogen und der Rückstand nach Entfernung des Lösungsmittels durch Extraktion mit Sodalauge gereinigt. Man erhielt eine klebrige Masse. Das gereinigte Produkt ging bei der

Destillation unter 5 mm Druck bei 200° als ein dickes Öl über, das rasch beim Verrühren mit ein wenig Petroläther (Sdp. 50—60°) erstarrte; hieraus krystallisiert, hatte es den Schmelzpunkt von 99—101°. Ausbeute 5,5 g.

0,0996 g Subst.: 0,2890 g CO₂, 0,0672 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂ Ber. C 79,3 H 7,4 Gef. C 79,1 H 7,5

Der Äthylester wurde aus der Säure durch alkoholische Salzsäure bereitet; er bildet ein farbloses Öl vom Sdp.₆ 116 bis 118°.

0,0876 g Subst.: 0,2564 g CO₂, 0,0646 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₂ Ber. C 80,0 H 8,1 Gef. C 79,8 H 8,2

Der Äthylester ließ sich nicht mit Äthyloxalat durch Kaliumäthylat kondensieren.

1-Keto-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=H)

8,5 g α,α -Dimethyl- γ -1-naphthylbuttersäure wurde mit Schwefelsäure (konz. Säure 25,5 ccm und 8,5 ccm Wasser) im Wasserbad 1½ Stunden lang erhitzt. Das ringgeschlossene Produkt krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 40—60°) in farblosen Würfeln, Schmp. 69°. Ausbeute 6,4 g, d. s. 82% d. Th.

0,0918 g Subst.: 0,2982 g CO₂, 0,0464 g H₂O.

C₁₆H₁₆O Ber. C 88,9 H 5,5 Gef. C 88,6 H 5,6

2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=H)

5 g des vorstehenden Keto-phenanthrenderivates wurde mit 25 g amalgamiertem Zink und 25 ccm Salzsäure 24 Stunden hindurch erhitzt. Das Produkt wurde über Natron destilliert. Das Ergebnis war eine farblose Flüssigkeit. Sdp.₆ 161—163°. Ausbeute 3,3 g.

0,1088 g Subst.: 0,3640 g CO₂, 0,0852 g H₂O.

C₁₆H₁₈ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,2 H 8,7

Selendehydrogenierung des 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens:

2,5 g des Tetrahydrophenanthrenderivates wurden im Metallbad mit 4 g Selen 6 Stunden lang auf 250—300° und dann

24 Stunden auf 300—340° erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über Natrium destilliert. Das farblose Destillat (1,3 g) wurde mit konz. alkoholischer Lösung von 1,5 g Pikrinsäure erwärmt, worauf sich das Pikrat in glänzenden, gelben Nadeln ausschied. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt 117—118°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des authentischen 2-Methylphenanthrens war unverändert.

0,1214 g Subst.: 0,2658 g CO₂, 0,0404 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₇N₃ Ber. C 59,9 H 3,6 Gef. C 59,7 H 3,7

Das Pikrat wurde mittels Äther und verd. Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisiert; Schmp. 55—56°. Der Schmelzpunkt einer Mischung mit authentischem 2-Methylphenanthren war ebenfalls 55—56°.

α, α-Dimethyl-*γ*-2-naphthylbuttersäure (VI)

15 g *α, α*-Dimethyl-*β*-2-naphthoylpropionsäure wurden mit 75 g amalgamiertem Zink und 75 ccm konz. Salzsäure reduziert. Das Produkt wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Gewonnen wurde eine dickliche, farblose Flüssigkeit, Sdp.₅ 200—205°, die beim Verrühren mit Petroläther (Sdp. 50—60°) rasch erstarrte. Ausbeute 8 g. Die Säure krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in Büscheln von Nadeln; Schmp. 133—135°.

0,0994 g Subst.: 0,2388 g CO₂, 0,0659 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂ Ber. 79,3 H 7,4 Gef. C 79,2 H 7,4

4-Keto-3,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IX)

α, α-Dimethyl-*γ*-2-naphthylbuttersäure (7,2 g) wurde mit einem Gemisch von 21,6 ccm konz. Schwefelsäure und 7,2 ccm Wasser im Dampfbad 1½ Stunden hindurch erhitzt. Das Produkt wurde in Eis gegossen, mit Äther ausgezogen und mit verd. Ammoniak gewaschen. Nach der Abtreibung des Äthers wurde der Rückstand destilliert, wobei eine dicke Flüssigkeit bei 185—187°/8 mm überging. Ausbeute 4,5 g, d. s. 80% d. Th.

0,0852 g Subst.: 0,2772 g CO₂, 0,0429 g H₂O.

C₁₈H₁₆O Ber. C 88,9 H 5,5 Gef. C 88,7 H 5,6

3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X)

4 g der vorbeschriebenen Ketoverbindung wurden durch 24-stündiges Erhitzen mit 20 g amalgamierten Zink und 20 ccm konz. Salzsäure reduziert. Das Produkt wurde mit Äther ausgezogen, gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Es ist ein farbloses Öl, Sdp.₇ 155—157°. Ausbeute 2,8 g.

0,0874 g Subst.: 0,2922 g CO₂, 0,0684 g H₂O.

C₁₆H₁₈ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,2 H 8,7

Dehydrogenierung des 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens mit Selen:

Der Kohlenwasserstoff (2,5 g) wurde 6 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 320—340° mit Selen erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der feste Rückstand (0,8 g) mit konz. alkoholischer Lösung von Pikrinsäure (1 g) behandelt. Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln, die nicht glatt schmolzen. Die Substanz wurde bei 100° weich und schmolz vollständig bei 118°. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff krystallisierte aus Alkohol in farblosen, blau fluoreszierenden Blättchen. Durch Erhitzen erweichte er bei 61° und schmolz bei 85°.

0,0841 g Subst.: 0,2880 g CO₂, 0,0454 g H₂O.

C₁₆H₁₂ Ber. C 93,8 H 6,2 Gef. C 93,4 H 6,0

α, α -Dimethyl- β -(4-methyl)-1-naphthoylpropionsäure
(II, R=Me)

Eine Mischung von 30 g α -Methylnaphthalin und 25 g Dimethylbernsteinsäureanhydrid wurde langsam einer eiskalten Lösung von 52 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Nitrobenzol hinzugefügt. Die Mischung stand 6 Stunden im Eisbad und 12 Stunden bei Zimmertemperatur; sie wurde mittels Eis und Salzsäure zersetzt und der Überschuß von Methylnaphthalin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Produkt, ein leicht gefärbtes, krystallines Pulver wurde durch Extraktion mit Sodalösung gereinigt und krystallisierte aus konz. Essigsäure. Ausbeute 38 g, Schmp. 200—203°. Die Umkrystallisation aus Alkohol (Tierkohle), in dem es schwer löslich war, lieferte feine, lange Nadeln, Schmp. 202—203°. Die essigsäure Mutterlauge

ergab beim Verdünnen mit Wasser eine geringe Säuremenge (6 g), die nach Umkrystallisation mit Alkohol bei 197—199° schmolz und den oben genannten Schmp. 202—203° der höher schmelzenden Hauptmenge nicht herabdrückte.

0,1208 g Subst.: 0,3344 g CO₂, 0,0728 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃ Ber. C 75,5 H 6,7 Gef. C 75,5 H 6,7

Der Methylester wurde aus der Säure durch methylalkoholische Salzsäure bereitet; er krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 50—60°) in farblosen Platten, Schmp. 77°.

0,1086 g Subst.: 0,3028 g CO₂, 0,0684 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₃ Ber. C 76,1 H 7,1 Gef. C 76,0 H 7,0

Oxydation der α, α -Dimethyl- β -(4-methyl)-1-naphthoylpropionsäure mit Natronhypochloritlösung

Aus 2,1 g Kaliumpermanganat und 15 ccm konz. Salzsäure freigemachtes Chlor wurde in 100 ccm einer 10⁰/₀-igen Natronlauge absorbiert, 1,1 g Ketosäure zugefügt und 1¹/₂ Stunden lang vorsichtig gekocht. Die alkalische Lösung wurde vom öligen Rückstand abgetrennt und mit schwefliger und Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Säure krystallisierte aus verd. Essigsäure in Nadeln, Schmp. 175—176°. Der Mischschmelzpunkt mit einer nach Meyer und Sieglitz¹⁾ hergestellten 1-Methyl-4-naphthoesäure war der gleiche.

α, α -Dimethyl- γ -(4-methyl)-1-naphthylbuttersäure (V, R=Me)

Die vorher beschriebene Ketosäure konnte nach der Clemmensen-Methode nicht reduziert werden; deshalb wurde ihr Methylester zur Reduktion verwendet. 12 g Methylester wurde mit 60 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther ausgezogen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit alkoholischem Kali hydrolysiert. Die reduzierte Säure bildete eine halb feste Masse und wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, wobei sie als dicke Flüssigkeit übergang (Sdp._g 200—215°), die beim Verrühren mit Petroläther (Sdp. 50°

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 1839 (1922).

bis 60°) rasch erstarrte und aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in Nadelbüscheln krystallisierte; Schmp. 105—106°. Ausbeute 5 g.

0,0982 g Subst.: 0,2864 g CO₂, 0,0698 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂ Ber. C 79,7 H 7,8 Gef. C 79,5 H 7,9

1-Keto-2,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=Me)

8,5 g der vorher beschriebenen Buttersäure wurden durch 1½-stündiges Erhitzen im Dampfbad mittels 85%iger Schwefelsäure (25 ccm H₂SO₄, 8,5 ccm H₂O) ringgeschlossen. Das Produkt wurde mit Eis abgeschieden, in festem Zustand mit Äther extrahiert und mit verd. Ammoniak gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein krystallines Produkt gewonnen; Ausbeute 7 g, d. i. beinahe die theoretische. Bei Krystallisation aus Benzin (Sdp. 70—80°) entstanden Nadeln, Schmp. 123°.

0,1138 g Subst.: 0,3572 g CO₂, 0,0778 g H₂O.

C₁₇H₁₈O Ber. C 85,7 H 7,6 Gef. C 85,6 H 7,6

2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=Me)

5 g der Ketoverbindung VII (R=Me) wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden gekocht. Das feste Produkt wurde mit Äther extrahiert, gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Der ölige Rückstand wurde rasch fest und krystallisierte aus Benzin (Sdp. 50 bis 60°) in Nadeln, Schmp. 90—91°. Ausbeute 3,4 g.

0,1066 g Subst.: 0,3554 g CO₂, 0,0854 g H₂O.

C₁₇H₂₀ Ber. C 91,1 H 8,9 Gef. C 90,9 H 8,9

Selendehydrogenierung des 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens:

Der Kohlenwasserstoff (3 g) wurde mit 6 g Selen 6 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 320—340° erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen und das Lösungsmittel verdampft. Die Destillation des Rückstandes über Natrium ergab eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₅ 190 bis 195°. Das Destillat (1,7 g) erstarrte beim Abkühlen lang-

sam zu einer farblosen körnigen Masse. Diese wurde mit in Alkohol gelöster Pikrinsäure (2 g) erwärmt, worauf sich das Pikrat ausschied. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisierte es in leuchtend orangegelben Nadeln, Schmelzpunkt 136—137°.

0,1016 g Subst.: 0,2262 g CO₂, 0,0356 g H₂O.

C₁₂H₁₇O₇N₃ Ber. C 60,7 H 3,9 Gef. C 60,7 H 3,9

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft, worauf der Rückstand unter Kühlung und Umrühren langsam fest wurde. Aus Alkohol krystallisierte er in Blättchen, Schmelzpunkt 55—56°.

0,0830 g Subst.: 0,2838 g CO₂, 0,0508 g H₂O.

C₁₆H₁₄ Ber. C 93,2 H 6,8 Gef. C 93,2 H 6,8

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Haworth¹⁾ hergestellten 2,9-Dimethylphenanthren war 55—56°. Der Schmelzpunkt der Mischung des Pikrates mit einer gleichen Menge des Pikrates von 2,9-Dimethylphenanthren war unverändert.

Es ist dem Verfasser ein Bedürfnis, Herrn Dr. J. C. Bardhan für sein starkes Interesse an dieser Untersuchung, und dem Vorstand, den Herren B. M. Sen und Dr. M. Q. Khuda für die gewährte Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ J. chem. Soc. London 1934, 459.