Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren;

von *Håkan Sandqvist*.

(Eingelaufen am 13. August 1917.)

Theoretischer Teil.

Mit der vorigen Mitteilung habe ich eine Untersuchung darüber begonnen, unter welchen Konstitutionsbedingungen die bei den wäßrigen Lösungen der I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure wahrgenommenen Eigentümlichkeiten auftreten und zu dem Zweck ein Isomeres der genannten Säure dargestellt. Dann habe ich ihr Bromatom gegen eine Sulfosäuregruppe ausgetauscht und bin so zu der *I. Phenanthren-10,3- oder -6-disulfosäure* gelangt¹⁾, deren Lösungen keine größere Viscosität und keine Anisotropie aufwiesen. Auch beim Austausch des Broms gegen eine Gruppe $C_{14}H_7BrSO_3CH_3$ gingen die genannten Eigenschaften verloren²⁾. Beim Austausch des Broms gegen ein Chloratom wurden sie aber verstärkt. In dieser Mitteilung will ich über die so gewonnene Säure berichten.

Sie entsteht beim Schmelzen des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorids mit Phosphorpentachlorid. Da man bei dieser Reaktion keine Umlagerung annehmen kann, ist die neue Säure als *I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure* zu bezeichnen.

Es erscheint nun möglich, daß alle Halogenderivate analoger Konstitution dieselben Eigenschaften aufweisen, jedoch je nach dem Atomgewicht des Halogens in quantitativ verschiedenem Grade.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 774 (1917).

²⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 7, No. 4, S. 7 (1918).

Die hier beschriebene Säure und ihre Derivate zeigen, wie zu erwarten ist, im allgemeinen große Ähnlichkeit mit den früher¹⁾ besprochenen entsprechenden Bromverbindungen. Mehrere Derivate zeigen beinahe denselben Schmelzpunkt. Eine Mischprobe der Amide zeigte sogar keine deutliche Depression. In den Fällen, wo es eine bedeutendere Verschiedenheit der Schmelzpunkte gibt, schmilzt das Chlorderivat um etwa 10° höher als das Bromderivat. So schmilzt das Bromsulfosäurechlorid bei 186°, das Chlorsulfochlorid bei 197°. Die Anilide schmelzen bei denselben Temperaturen wie die entsprechenden Chloride, die Amide dagegen 80 und 90° höher. Auch der Wassergehalt der Säuren und ihrer Salze zeigt in den meisten Fällen vollkommene Ähnlichkeit, sowohl was die Anzahl der Moleküle anbelangt, wie auch ihr Verhalten gegenüber Schwefelsäure und bei höherer Temperatur. Nur die Natrium- (und Barium-) salze zeigen kleinere Abweichungen. Die chlorhaltigen Salze zeigen durchgehend eine etwas größere Löslichkeit als die bromhaltigen, sind aber immer als schwerlöslich zu bezeichnen. Mit der unsubstituierten Phenanthren-3-sulfosäure zeigen die untersuchten halogensubstituierten weit geringere Ähnlichkeit.

Alle unten erwähnten Sulfosäurederivate stammen aus dem Sulfochlorid, das durch Schmelzen von I. Bromphenanthrensulfochlorid mit Phosphorpentachlorid erhalten worden ist. Man kann aber die I. Chlorsulfosäure auch, und zwar wahrscheinlich mit Vorteil, durch Sulfonierung des 10-Chlorphenanthrens bereiten, dessen Darstellung mir unlängst gelungen ist.

Die Einwirkung von Chlor auf Phenanthren ist früher von Zetter²⁾ und von Schmidt³⁾ untersucht worden, und zwar mit entmutigendem Ergebnis für die

¹⁾ Diese Annalen 398, 125 (1913); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 5 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 165 (1878).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4402 (1904) und 39, 3891 (1906).

Darstellung von niedrigeren Substitutionsderivaten des Phenanthrens.

Zetter erhielt bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Phenanthren keine faßbaren Produkte. Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Phenanthren bekam er ein Dichlorphenanthrentetrachlorid (Schmelzpunkt 145°), das ein Tetrachlorphenanthren (Schmelzp. 169 bis 170°) gab. Produkte von der Zusammensetzung des Mono- und Dichlorphenanthrens wurden zwar auch erhalten, diese waren aber ölige oder schmierige Substanzen, augenscheinlich Mischungen von mehreren Isomeren. Durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Phenanthren erzielte er höhere chloresubstituierte Phenanthrene, die dagegen scharfe Schmelzpunkte hatten.

Schmidt erhielt bei der Chlorierung von Phenanthren in Chloroform bei Gegenwart von rotem Phosphor eine sehr geringe Ausbeute an 9,10-Dichlorphenanthren und bei direkter Chlorierung bei Gegenwart von Jod eine kleine Menge 2,9,10-Trichlorphenanthren; beide Produkte sind auch auf anderem Wege gewonnen worden. Von niedrigen Chloresubstitutionsprodukten sind außer diesen zwei nur die von mir¹⁾ auf indirektem Wege dargestellten Verbindungen, 3-Chlorphenanthren und 3,9-Dichlorphenanthren (Schmelzp. 124°) bekannt.

Da es indessen für eine nähere Untersuchung der Eigenschaften der I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure von Bedeutung war, eine bequemere Methode für ihre Darstellung zu besitzen, habe ich einen Versuch gemacht, 10-Chlorphenanthren darzustellen, und zwar möglichst in Anlehnung an die Darstellung von 10-Bromphenanthren. Da man das gasförmige Chlor nicht gut dosieren kann, wurde eine Lösung von bekanntem Gehalt in Kohlendisulfid bereitet und in kleinem Überschuß dem in derselben Flüssigkeit gelösten Phenanthren zugesetzt.

¹⁾ Diese Annalen 369, 117 (1909); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 4, No. 33, S. 44 (1912).

Die erwartete Fällung von Phenanthrendichlorid blieb zwar aus. Nach Abdestillieren des Kohlendisulfids konnten indessen aus dem öligen Reaktionsprodukt kleine Mengen, teils von gelbem 9,10-Dichloranthracen (Schmelzpunkt 208—209°), teils eines weißen Phenanthrendichlorids isoliert werden, das bei andauerndem Erhitzen über den Schmelzpunkt 10-Chlorphenanthren gab und somit das dem früher bekannten Dibromid entsprechende 9,10-Phenanthrendichlorid ist. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts besteht aus dem gesuchten 10-Chlorphenanthren, das indessen, wie die entsprechende Bromverbindung, sehr schwer völlig rein zu erhalten ist. Diese Konstitution wird bewiesen durch die reichliche Bildung von Phenanthrenchinon bei der Oxydation mit Chromsäure. Ferner dadurch, daß dieses Chlorierungsprodukt bei der Sulfonierung eine Sulfosäure gibt, deren Chlorid mit dem durch Schmelzen des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorides mit Phosphorpentachlorid erhaltenen identisch ist. Endlich geben die Derivate der I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure nach Abspaltung der Sulfosäuregruppe 10-Chlorphenanthren, dessen Pikrinsäureverbindung identisch ist mit der aus dem direkt dargestellten Monochlorphenanthren erhaltenen.

Experimenteller Teil.

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Die *Darstellung* erfolgte durch Erhitzen von 6,2 g fein gepulvertem Sulfochlorid mit 40 ccm Wasser auf etwa 145° während 4 Stunden. Der Rohrinhalt war nach Abkühlung eine äußerst zähe, trübe Masse, die sich im Polarisationsmikroskop als anisotrop erwies. Nach Einengen und Stehen über feuchtem Natron im Vakuumexsiccator war die Säure frei von Chlорwasserstoff.

Eigenschaften. Sie bildet nun ein weißes, mikrokristallinisches Pulver von saurem und adstringierendem, dann auch süßem Geschmack.

Die wäßrigen Lösungen dieser Säure weisen Anisotropie desselben Typus wie das entsprechende Bromderivat auf.¹⁾ Jedoch scheint das Chlorderivat eine größere Neigung zu haben, besonders bei höheren Konzentrationen, eine feinkörnigere Struktur anzunehmen und kleine, unregelmäßig geordnete Haufen von innerhalb jedes Haufens parallelen Streifen zu bilden. Daneben habe ich bei dieser Säure sowohl im Mikroskop wie makroskopisch eine Scheidung in eine anisotrope und eine isotrope flüssige Phase, ein „Klärungstrajekt“ wahrgenommen. Diese Scheidung findet jedoch im Reagensrohr sehr langsam statt und verhindert nicht eine scharfe Bestimmung der Klärungs- und Trübungspunkte, die genau zusammenfallen, nach der früher²⁾ angegebenen Methode.

Schon eine oberflächliche Besichtigung zeigt, daß mit Salzsäure versetzte Lösungen dieser Säure weit zäher werden, als die der Bromverbindung, und auch, daß Anisotropie leichter eintritt. Um dies indessen zahlenmäßig festzustellen, habe ich einige vorläufige Messungen ausgeführt.

Eine 0,04-normale Lösung der Säure zeigt bei 18° eine Viscosität (Wasser von 18° = 1) von 1,03, übereinstimmend mit der Bromverbindung. Wird zu 6 ccm einer solchen Lösung 1 ccm 3-normale Salzsäure zugesetzt, so steigt die Viscosität α bei der Bromverbindung auf etwa 6, bei der Chlorverbindung hingegen auf etwa 140! Wie die Bromverbindung wird auch die Chlorverbindung vom Lichte beeinflußt. Als die genannte Mischung 6 Stunden am Fenster gestanden hatte, war die Viscosität auf etwa 120 gesunken. Auch die Alkalisalze geben, in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, nach Abkühlung sirupöse Lösungen, was bei der Bromverbindung nicht wahrgenommen worden ist, wo nur

¹⁾ Vgl. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 6, No. 9, S. 5 (1916).

²⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 6, No. 9, S. 11 (1916).

eine verhältnismäßig geringe Steigerung der Viscosität unter gleichartigen Umständen auftrat.

Die sehr große Viscosität der mit Salzsäure versetzten Lösungen der Chlorverbindung bringt Licht in eine früher gemachte, aber unerklärte Beobachtung. Bei den Versuchen mit Bromsulfosäure verschiedenen Ursprungs¹⁾ hatte die aus Chlorid unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Säure stets z etwa = 6 außer bei einer Gelegenheit²⁾, wo $z = 12,3$ war. Dies beruhte offenbar darauf, daß bei der Darstellung des Chlorids durch einen Überschuß an Phosphorpentachlorid und zu starker Erwärmung teilweise Bildung von Chlorsulfosäure bewirkt war, die den hohen z -Wert hervorrief.

Über den Klärpunkt der Lösungen wurden einige Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen gemacht, wobei eine Lösung von 0,88 Molekülprozenten (somit auf 100 Moleküle Lösung 0,88 Moleküle wasserfreie Säure) als Grundlösung diente. Da sie durch allmählichen Zusatz von Wasser zu einer abgewogenen Säuremenge dargestellt wurde, ist ihr Gehalt nicht genau bekannt. Der in folgender Tabelle angegebene Wert 0,883 ist nur im Verhältnis zu den übrigen Zahlen derselben Kolumne richtig. 8,00 g dieser Lösung wurden mit abgemessenen Mengen Wasser versetzt, wobei die Lösung die Zusammensetzung C in Molekularprozenten erhält. Unter $t_{\text{gef.}}^{\circ}$ ist der gefundene Klärpunkt angeführt.

Zugesetztes H ₂ O ccm	C	$-\log C$	$t_{\text{gef.}}^{\circ}$	$t_{\text{ber.}}^{\circ}$	Diff.
0	0,883	0,054	30,9	31,0	— 0,1
0,20	0,858	0,067	30,3	30,3	± 0,0
1,20	0,754	0,123	26,8	26,9	— 0,1
3,20	0,607	0,217	21,3	21,2	+ 0,1
5,20	0,508	0,294	16,7	16,6	+ 0,1
7,20	0,436	0,361	12,8	12,6	+ 0,2
10,20	0,361	0,442	7,6	7,7	— 0,1
13,20	0,307	0,513	3,4	3,4	± 0,0

¹⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 17, S. 48 (1914).

²⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 17, S. 37, 49 (1914).

Die Abhängigkeit des Klärpunkts von der Konzentration konnte bei der Bromsulfosäure durch einen Ausdruck der Form

$$t^{\circ} = a + b \log C$$

wiedergegeben werden, dasselbe trifft bei der Chlorverbindung zu. Für die Bromverbindung hatten die Konstanten a und b die Werte 23,21 und 63,45. Mit den Werten 34,3 und 60,2 gibt die Formel, wie man aus den drei letzten Kolonnen der Tabelle sieht, die Versuchsergebnisse für die Chlorsulfosäure ganz genau wieder. Eine Lösung aus 99 Molekülen Wasser und 1 Molekül Säure hat für das Bromderivat den Klärpunkt $23,2^{\circ}$, für das Chlorderivat um 11° höher. Damit der Klärpunkt bei 20° liegen soll, muß C für das Bromderivat 0,890 betragen, für das Chlorderivat nur 0,58. In Gewichtsprozenten gerechnet, wird die Differenz noch größer.

Schmelzpunkt und Wassergehalt. Luftgetrocknete Säure schmilzt nach einigem Sintern bei $160\text{--}161^{\circ}$ unter starkem Aufbrausen. Sie enthält 3 Moleküle Krystallwasser, von welchen eines sehr schnell über Schwefelsäure fortgeht, die zwei übrigen größtenteils bei 105° . Im geschlossenen Rohr ergeben sich wie bei der Bromverbindung höhere und wechselnde Schmelzpunkte. Die endlich bei 182° getrocknete wasserfreie Säure schmilzt bei $206\text{--}207^{\circ}$.

0,3033 g, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,0191 g, bei 182° noch 0,0288 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClSO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gef.
1 H_2O	5,2	6,3
2 H_2O	10,4	9,5
3 H_2O	15,6	15,8

Salze der I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Wegen Darstellung, Reinigung und der Löslichkeitsbestimmungen mag auf die vorhergehende Abhandlung verwiesen werden.

Die Alkalisalze haben einen bitteren und süßen Geschmack.

Das Ammoniumsalz bildete einen kompakten Niederschlag aus kleinen, quadratähnlichen Tafeln. Auslöschung parallel den Kanten. Der Wassergehalt wechselt stark mit der Luftfeuchtigkeit. Bei seinem größten Werte entspricht er 1 Molekül Krystallwasser, das fast vollständig über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,442 g wasserfreies Salz.

17,23 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,99 mg Wasser.

Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3NH_4 + H_2O$	Gef.
H_2O 5,50	5,74
6,905 mg, wasserfrei, gaben 0,264 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.	
Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3NH_4$	Gef.
N 4,53	4,48

Das Natriumsalz bildete einen Brei aus kleinen, oft besenförmig vereinigten Nadeln mit paralleler Auslöschung. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das zur Hälfte über Schwefelsäure fortgeht, der Rest größtenteils bei 113°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,263 g wasserfreies Salz.

27,69 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure und bei 190° 1,47 H_2O .

Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3Na + H_2O$	Gef.
H_2O 5,42	5,81
I. 3,038 mg, bei 190° getrocknet, gaben 0,680 Na_2SO_4 .	
II. 7,292 „ „ 190° „ „ 1,622 Na_2SO_4 .	
Ber. für	Gef.
$C_{14}H_8ClSO_3Na$	I II
Na 7,33	7,25 7,19

Das Kaliumsalz. Aggregat von kleinen Nadeln mit paralleler Auslöschung, enthält 1 Molekül Krystallwasser, das fast vollständig über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,248 g wasserfreies Salz. Eine Bestimmung bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung (101°) gelang der geringen Substanzmenge wegen

weniger gut. Der gefundene Wert, 8,2 g in 100 g Wasser, ist somit nur ein Maximalwert.

13,39 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure und bei 180° 0,67 Wasser.

Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3K + H_2O$	Gef.
H_2O 5,17	5,00
10,537 mg, bei 180° getrocknet, gaben 2,729 K_2SO_4 .	
Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3K$	Gef.
K 11,84	11,63

Das Calciumsalz, kleisterähnliche Masse, an der bei 335facher Vergrößerung keine Krystallstruktur wahrnehmbar war, enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei über Schwefelsäure fortgehen, die übrigen kaum bei 113°, wohl aber bei 185°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,015 g wasserfreies Salz.

I. 12,45 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,57 und bei 180° noch 0,63 Wasser.

II. 9,90 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,47 und bei 190° noch 0,50 Wasser.

Ber. für		Gef.	
$(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ca + 4 H_2O$		I	II
2 H_2O	5,19	4,58	4,75
2 H_2O	5,19	5,22	5,05
4 H_2O	10,38	9,80	9,80
6,692 mg, wasserfrei, gaben 1,411 $CaSO_4$.			
Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ca$		Gef.	
Ca	6,44	6,34	

Das Bariumsalz bildet einen Brei von äußerst feinen Nadeln. Es enthält $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, die nicht über Schwefelsäure, wohl aber größtenteils bei 112° fortgehen. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,010 g wasserfreies Salz.

15,73 mg, lufttrocken, verloren bei 189° 1,10 Wasser.

Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$	Gef.
H_2O 6,98	6,98
12,234 mg, wasserfrei, gaben 3,936 $BaSO_4$.	
Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ba$	Gef.
Ba 19,05	18,93

Das Kupfersalz bildet einen Brei aus äußerst feinen Nadeln. Das Waschwasser gibt mit Kupfersulfat eine aus feinen Nadeln bestehende Trübung, aber keinen Niederschlag mit gelbem Blutlaugensalz und keine blaue Farbe mit Ammoniak. Das wasserhaltige Salz ist weiß, das wasserfreie gelblichbraun, dieses wird aber beim Anfeuchten wieder weiß. Enthält 4 Moleküle Krystallwasser, die nicht über Schwefelsäure fortgehen, kaum bei 113°, wohl aber bei 185°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,010 g wasserfreies Salz.

21,86 mg, luftgetrocknet, verloren bei 185° 2,23 Wasser.

Ber. für $(C_{11}H_8ClSO_3)_2Ca + 4H_2O$	Gef.
H_2O	10,03
	10,20

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäuremethylester.

Wurde durch Kochen von wasserfreiem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat und Zerstörung des letzteren mit siedendem Wasser dargestellt, wobei auch ein Teil des Esters verseift wurde. Der Ester gab eine stark rotgefärbte Lösung, weshalb er zweimal mit Tierkohle gekocht und mehrmals aus einer Mischung von Benzol und Methylalkohol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute war ziemlich schlecht. Schwach gelbliche Masse, aus schmalen gleichbreiten Blättern oder dünnen Prismen bestehend, die bei 172—172,5° schmelzen.

5,365 mg gaben 11,44 CO₂ und 1,69 H₂O.¹⁾

Ber. für $C_{15}H_{11}O_3ClS$	Gef.
C	58,7
H	3,6
	58,2
	3,5

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureäthylester.

Wurde durch 8 Minuten langes Kochen von wasserfreiem Kaliumsalz mit einem Überschuß an Diäthylsulfat dargestellt, worin das Salz schwer löslicher zu sein scheint als in Dimethylsulfat. Schon nach einmaligem Umkry-

¹⁾ Diese und die folgenden Mikroanalysen verdanke ich Herrn fil. lic. R. Lychou.

stallisieren war der Ester völlig rein und wurde in sehr guter Ausbeute erhalten. Weiße Masse von Krystallen, die ebenso aussehen wie der Methylester und bei 182,5 bis 183° schmelzen.

0,2559 g gaben 0,5631 CO₂ und 0,0915 H₂O. Das Silber nahm um 0,1040 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,2428 g. Spuren von BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ O ₃ ClS	Gef.
C	59,9	60,0
H	4,1	4,0
Cl	11,1	11,4
S	10,0	9,8

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäurechlorid.

Den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildete die Beobachtung, daß bei der Darstellung des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorids bisweilen Brom wegging. Versuche, durch Verwendung eines größeren Überschusses an Phosphorpentachlorid und Erwärmung auf 180—200° direkt aus dem Kaliumbromphenanthren-sulfonat Chlorphenanthren-sulfochlorid zu erhalten, gelangen indessen nur, wenn kleine Mengen (z. B. 5 g) in Arbeit genommen wurden. Bisweilen ging hierbei gar kein freies Brom weg, aber ein bromhaltiger Anflug (Phosphorpentabromid?) setzte sich im Kolbenhalse ab. Ein besseres Verfahren scheint darin zu bestehen, das Bromsulfochlorid erst annähernd rein darzustellen, es in einem Kolben zu schmelzen und etwas mehr als sein halbes Gewicht Phosphorpentachlorid allmählich unter Schütteln hinzuzufügen. Bei jedem Zusatz tritt heftige Reaktion und Bromentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und wird aus Benzol umkrystallisiert. Etwas gelbliche Masse verhältnismäßig großer Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Die Substanz ist frei von Brom. Sie hat als Ausgangsmaterial bei der Darstellung aller übrigen Derivate gedient.

Eine damit identische Verbindung entsteht, wenn

man das nach Sulfonierung von 10-Chlorphenanthren erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt (vgl. unten).

0,2392 g gaben 0,4686 CO₂ und 0,0333 H₂O. Das Silber nahm um 0,1282 g zu und das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,2362 g. Kein BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₉ O ₄ Cl ₂ S	Gef.
C	54,0	53,4
H	2,6	2,5
Cl	22,8	23,2
S	10,3	10,2

Erhitzung des Chlorids mit Wasser. 1 g feingepulvertes Chlorid wurde mit 20 ccm Wasser je 2 Stunden auf immer höhere Temperaturen erhitzt.

130—135°: Das Chlorid größtenteils unverändert.

160—165°: Farblose, visköse, aber nicht völlig klare Flüssigkeit.

Etwa 200°: Die Flüssigkeit trübe (von Salz?), äußerst viscös.

270—276°: Weißer, flockiger Niederschlag, schwarzes Öl, keine auffallende Viscosität.

300—310°: Kleiner weißer Niederschlag, schwarze Kugeln, fast ungefärbte Lösung.

Die Sulfosäuregruppe scheint somit etwa gleich fest wie die der I. Bromsulfosäure gebunden zu sein.

Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe verläuft unter diesen Umständen gar nicht glatt. Die Dunkelfärbung der abgeschiedenen Substanz zeigt Oxydation an; als Oxydationsmittel hat die Schwefelsäure gewirkt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Sulfation war in der Lösung nur in geringem Maße vorhanden. — Die kleine weiße Fällung löste sich leicht in Äther und hatte Phenolcharakter. — Die feste Substanz wurde mit Alkohol und Benzol ausgekocht, letzteres wurde dabei rot gefärbt. Der ungelöste Rückstand, der auch in Eisessig unlöslich war, stellte ein gelblichbraunes Pulver mit einem Stich ins Grüne dar, das nach geringer Sinterung bei 298—300° schmolz. Es war chlorfrei; dieses Oxydationsprodukt scheint dasselbe zu sein, das ich beim Bromieren von

Kaliumphenanthren-3-sulfonat erhalten habe¹⁾, die Analysen stimmen aber nicht gut mit dieser Annahme und übrigens auch mit keiner zurzeit wahrscheinlichen Formel.

I. 4,570 mg gaben 15,09 CO₂ und 1,73 H₂O.

II. 4,771 mg „ 15,865 CO₂ „ 1,85 H₂O.

Gef.	I	II
C	90,06	90,69
H	4,24	4,34

Durch den katalytischen Einfluß eines größeren Salzsäurezusatzes kann die Abspaltung der Sulfosäuregruppe bei beträchtlich niedrigerer Temperatur bewirkt werden, wobei die Oxydation zurücktritt und eine bessere Ausbeute von 10-Chlorphenanthren erhalten wird. Vgl. weiter unten.

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureamid.

Sulfochlorid vom Schmelzp. 194—195° wurde in Benzol gelöst und mit konz. Ammoniak geschüttelt, wonach das Benzol weggekocht wurde. Weißer Niederschlag, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert wurde. Weiße Masse äußerst dünner Nadeln, die bei 281—282° schmelzen. Eine Mischung mit der entsprechenden Bromverbindung (Schmelzp. 280—281°) schmolz bei 279—281°. Eine qualitative Probe, von welcher ein kleiner Teil deutliche Reaktion auf Chlor gab, zeigte keine Spur von Brom.

5,376 mg gaben 0,221 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₂ NCIS	Gef.
N	4,81
	4,79

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureanilid.

Sulfochlorid vom Schmelzp. 194—195° wurde mit frisch destilliertem Anilin übergossen, in welchem es sich unter Erwärmung auflöste. Die Lösung wurde ein

¹⁾ Vgl. die vorangehende Abhandlung.

paar Minuten gekocht und dann in Wasser ausgegossen, hierauf der Überschuß an Anilin in verdünnter Salzsäure gelöst, die eine graue Krystallmasse zurückließ. Diese wurde noch mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet, mit Tierkohle gekocht und aus Benzol umkrystallisiert. Etwas grauliche Masse, aus kleinen, langgestreckten Krystallen bestehend, die bei 197—198° schmelzen.

6,711 mg gaben 0,225 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{11}O_2NClS$	Gef.
N	3,81	3,89

10-Chlorphenanthren.

Verschiedene Reste von Estern, Salzen und dgl. wurden mit verdünnter Salzsäure 4 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, wobei ein schwarzer Körper entstand. Geruch nach Schwefeldioxyd. Der schwarze Körper löste sich leicht in Äther, der beim Verdunsten ein rotes Öl hinterließ, welches beim Anreiben mit Alkohol feste Gestalt annahm. Nun wurde in Alkohol gelöst, der einen kleinen Rest von rotschwarzer Schmiere hinterließ, wonach die Lösung mit Tierkohle gekocht wurde. Beim teilweisen Abdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur schied sich eine ziemlich weiße Krystallmasse ab, die aus Äther mit etwas Alkohol umkrystallisiert wurde. Weiße Krystallwarzen, die bei 52,5—53,5° schmelzen. 10-Chlorphenanthren gibt mit 1 Molekül Pikrinsäure eine rote krystallisierende Verbindung vom Schmelzp. 112—113°, die bei der Mischprobe sich als identisch mit dem aus direkt dargestelltem 10-Chlorphenanthren erhaltenen Pikrat erwies (vgl. unten).

*Einwirkung des Chlors auf Phenanthren in Kohlendisulfid.*¹⁾

200 ccm Kohlendisulfid wurden in der Kälte mit trockenem Chlorgas gesättigt, von welchem es 26 g auf-

¹⁾ Bei diesem Teil der Untersuchung hat mich Herr fil. mag. A. Hagelin in aner kennenswerter Weise unterstützt.

nahm. Diese Lösung wurde allmählich unter Kühlung zu einer Lösung von 50 g Phenanthren in 60 ccm Kohlendisulfid zugesetzt. Hierbei ging Chlorwasserstoff fort, die Flüssigkeit nahm eine dunklere, braungelbe Farbe an und ein winziger, leichter Niederschlag entstand. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gestanden hatte, wurde jener abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Er bildete eine etwas graue Masse von äußerst dünnen, zusammengefilzten Nadeln. Er war in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Kohlendisulfid fast unlöslich, konnte aber aus Chloroform, worin er auch sehr schwer löslich war, umkrystallisiert werden. Er schmolz noch nicht bei 307° und da seine Menge nur einige Zentigramme betrug, wurde er nicht weiter untersucht.

Von dem Filtrat wurden nun 200 ccm Kohlendisulfid abdestilliert, wonach eine bedeutende Krystallausscheidung im Rückstand auftrat. Diese wurde abfiltriert und mit Alkohol gekocht. Dabei blieb ein Teil ungelöst, welcher jedoch aus viel Alkohol umkrystallisiert werden konnte. So wurde etwa 1 g einer Substanz gewonnen, die in kleinen, dünnen, biegsamen, glänzenden, hellgelben Nadeln krystallisierte; sie schmilzt bei 208 bis 209° und gibt bei der Oxydation Anthrachinon. Sie ist somit 9,10-Dichloranthracen.

0,1860 g gaben 0,4662 CO₂, 0,0551 H₂O und 0,0536 Cl.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ Cl ₂	Gef.
C	68,0	68,4
H	3,3	3,3
Cl	28,7	28,8

Aus der alkoholischen Lösung fiel eine Mischung obiger Substanz mit einer anderen in farblosen, kompakten stab- oder spießförmig erscheinenden Krystallen aus. Diese konnten ausgelesen und auch ihres größeren Gewichts wegen durch Schlämmen von den leichteren Nadeln getrennt und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die erhaltene Menge war ein wenig größer als die der oben erwähnten Substanz.

Dieser farblose Körper ist *9,10-Phenanthrendichlorid*. Er schmilzt bei 154—155° unter Chlorwasserstoffentwicklung (das Gas färbt blaues Lackmuspapier rot). Nach halbstündiger Erhitzung auf 155—200° hörte die Gasentwicklung auf. Die Schmelze erstarrte bei der Abkühlung und zeigte dann den Schmelzpt. 49—53°, übereinstimmend mit dem 10-Chlorphenanthren.

0,2161 g gaben 0,5348 CO₂, 0,0791 H₂O und 0,0612 Cl.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂	Gef.
C	67,5	67,5
H	4,0	4,1
Cl	28,5	28,3

Das kohlendisulfidhaltige Filtrat (das hauptsächlich Reaktionsprodukt) wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Kohlendisulfid weggegangen war. Man erhielt dann ein in dünnerer Schicht hellgrüngelbes, in dickerer rotbraunes Öl mit starker Fluoreszenz in Grün und Violett. Versuche, dieses im Vakuum zu destillieren, scheiterten am gewaltsamen Stoßen, das weder ein durchgeleiteter Luftstrom, noch Tonscherben milderten. Es wurde dann bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei Chlorwasserstoff massenhaft wegging. Der größte Teil destillierte bei 343—346° als eine hellgelbe Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer fast weißen Substanz erstarrte, die bei 35—55° schmolz.

Diese besteht größtenteils aus *10-Chlorphenanthren*. 2 g, in Eisessig mit Chromsäure oxydiert, gaben nämlich 1,1 g Phenanthrenchinon, das schon beim ersten Auskrystallisieren fast rein war (Schmelzpt. 199—201°). Durch Umkrystallisieren aus Äther oder aus Äther mit Alkohol kann man die neue Verbindung einigermaßen reinigen, ein völlig reines Produkt zu erzielen, ist jedoch nicht gelungen.

Eine Fraktion mit dem Schmelzpt. 43—46° gab mit Pikrinsäure in Alkohol ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzpt. 111—112°; mit 10-Chlorphenanthren aus einem Vorversuch wurde ein Pikrat,

das bei 112—114° schmolz, erhalten. Weder das eine noch das andere zeigt in Mischung mit Pikrat aus 10-Chlorphenanthren, das über die Chlorphenanthren-sulfosäure erhalten war, eine Depression.

5,590 mg (Schmelzp. 112—114°) gaben 0,456 ccm Stickgas bei 14° und 769 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_7N_3Cl$		Gef.
N	9,52	9,81

Eine kleine Menge 10-Chlorphenanthren vom Schmelzp. 49—50,2° wurde in derselben Weise wie 10-Bromphenanthren¹⁾ *sulfoniert*. Nur wurde schließlich auf 165—170° anstatt auf 150—155° erhitzt, um die Masse zu verflüssigen. Obwohl nur wenige Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde, war das Reaktionsprodukt ziemlich dunkel gefärbt. Die Ausbeute an Kaliumsalz war gut, das daraus erhaltene Sulfochlorid schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 196—197°. Eine Mischprobe mit Sulfochlorid aus Bromphenanthren-sulfosäure schmolz bei 195—197°. Die Identität der Präparate kann somit nicht bezweifelt werden.

¹⁾ Diese Annalen 398, 127 (1913). Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 5, S. 4 (1913).